

AVANT-PROPOS

Le générateur électrochimique fut la seule source commode de courant électrique de 1800 à 1870 avant l'invention de la dynamo. Il reste une source coûteuse mais indispensable par l'autonomie qu'il assure au système qu'il alimente.

Imagine-t'on, en effet, de "brancher" son automobile pour la démarrer, et quels succès connaissent la télécommande des téléviseurs, celle de la fermeture des portières des voitures, les radio-cassettes portables, le téléphone portable, les appareils de photo automatiques, le caméscope et, de plus en plus, les outils portables pourtant gourmands en énergie et exigeants en puissance !

Les principaux types de générateurs en service correspondent aux différents types d'applications. Ce sont :

- Les générateurs boutons qui alimentent les dispositifs électroniques ;
- Les générateurs cylindriques, notamment les piles usuelles, qui alimentent les appareils portables ;
- Les batteries de démarrage ;
- Les batteries industrielles et les générateurs spéciaux ;
- Enfin, les "piles à combustible" constituent une classe à part.

Il nous a paru cependant plus judicieux de présenter les générateurs électrochimiques en fonction de leur importance économique et industrielle d'une part et des couples électrochimiques d'autre part.

Après quelques indications permettant de situer l'importance économique du secteur, nous examinerons successivement les accumulateurs au plomb, puis les accumulateurs alcalins, les piles usuelles puis les générateurs spéciaux. Enfin, nous terminerons par un aperçu sur le développement et les potentialités des piles à combustible. Dans tous les cas, nous mettrons l'accent sur les évolutions industrielles récentes, notamment en France.

A. IMPORTANCE ÉCONOMIQUE

1. Les chiffres d'affaires en France

Le syndicat des piles et accumulateurs, organisme professionnel français, regroupe les générateurs électrochimiques selon trois rubriques :

- 1) Les accumulateurs non alcalins,
- 2) Les accumulateurs alcalins,
- 3) Les piles.

Il est donc naturel de présenter en premier lieu quelques chiffres aimablement fournis par ce syndicat.

En 1989 en France, le volume de production était :

Accumulateurs non alcalins	3 026 MF
Accumulateurs alcalins	1 024 MF
Piles	1 080 MF
Total	5 130 MF

Dans les accumulateurs non alcalins la répartition par usage était :

Démarrage	2 052 MF
Traction	494 MF
Autres	480 MF

Pour les batteries de démarrage ces chiffres correspondent à la fabrication de 4 100 000 batteries de premier équipement et de 6 370 000 batteries de renouvellement soit 10 470 000 batteries de démarrage fabriquées en 1989 en France.

La consommation française pourra s'apprécier en examinant les chiffres d'affaires en exportation et en importation, connus pour certaines rubriques en 1990.

	Importations	Exportations
Accumulateurs de démarrage	920 MF	1 200 MF
Accumulateurs alcalins	293 MF	794 MF
Piles	738 MF	482 MF
	1 951 MF	2 476 MF

Le bilan est donc légèrement favorable à la balance commerciale, mais son montant est assez faible par rapport à la consommation intérieure.

Le marché des accumulateurs étanches est en forte progression. Cela est vrai aussi bien pour les accumulateurs au plomb, qui peuvent être de grande capacité, que pour les accumulateurs alcalins, très demandés pour les applications portables. Le marché des piles représente 500 millions d'éléments grand public vendus en France, de plus en plus sous la marque de centrales d'achat et non sous la marque du fabricant.

Pour les piles, la proportion actuelle : salines 42 %, alcalines 53 %, boutons 5 %, a tendance à évoluer en faveur des piles alcalines.

2. Les constructeurs implantés en France

En France, les principaux constructeurs sont :

La Compagnie Européenne d'Accumulateurs CEAC, producteur d'accumulateurs au plomb, société filiale du groupe Fiat et du groupe Alcatel Alsthom.

La Société des Accumulateurs Fixes et de Traction, SAFT, producteur d'accumulateurs alcalins et de générateurs spéciaux, société filiale du groupe Alcatel Alsthom, en passe d'être incorporée au groupe.

Parmi les producteurs signalons encore Delco Rémy du groupe General Motors qui exporte toute sa production pour le premier équipement des véhicules Opel en Allemagne, la présence de T. S. Batteries, des producteurs allemands Varta et Hoppecke, et de quelques petites sociétés produisant des batteries de démarrage : Huitric, Clément et enfin le groupe agro-alimentaire américain Ralston qui a racheté Ucar aux USA et les usines de Wonder (marques Mazda et Cipel) en France. Outre les produits de ces fabricants, sont également commercialisées en France les marques japonaises (Sanyo, Panasonic, ...), américaines et européennes (Duracell, Philips, Ray-O-Vac, Kodak, etc.).

La CEAc

La situation industrielle et financière est actuellement en pleine évolution. Les sociétés "françaises" deviennent de moins en moins "nationales" et de plus en plus européennes ou internationales. La CEAc, (3 700 personnes, 11 usines) le plus important producteur "français" a vu son chiffre d'affaires passer de 1,2 milliards de francs (GF) en 1986 à 2,6 GF en 1990 grâce à de nombreuses acquisitions qui ont marqué sa volonté d'européanisation : achat de SAEM en 1987, de l'anglais Chloride Traction en 1989, du belge ATSA (marque Tudor) en 1990, de Sonnenschein, fabricant allemand, qui a fait l'objet d'une procédure d'achat en juin 1991. La CEAc est maintenant implantée à Nanterre - Auxerre - Nîmes - Florival (Belgique) - Monza (Italie) pour les batteries de démarrage, à Vierzon pour le plomb étanche, à Lille et à Manchester (GB) pour les batteries industrielles et s'implante en Allemagne.

Pour ses besoins propres, la CEAc possède également une usine de transformation de matières plastiques (capacité 6 600 t/an) à Péronne et depuis peu une usine moderne d'affinerie de plomb inaugurée en décembre 1990 à Pont-Sainte-Maxence (Oise) actuellement capable de traiter 20 000 t/an de plomb récupéré sur d'anciennes batteries, capacité qui devrait encore augmenter dans le futur.

Le coût des batteries dépend beaucoup du prix du plomb, actuellement stabilisé aux environs de 4 F le kg, après une pointe de 7,50 F/kg en mars 1990.

Avant l'entrée de l'Espagne dans la C.E.E., les fabricants de batteries espagnols bénéficiaient d'une situation privilégiée, grâce à des aides à la production du plomb en Espagne, ils pouvaient vendre le kg de batterie entre 7 et 8 F contre 12 à 15 F pour les autres pays de la Communauté Européenne.

Maintenant, c'est la concurrence avec les Pays de l'Est d'une part et avec le Japon d'autre part qui maintient le prix des batteries relativement bas. Le kWh d'énergie stocké reste de loin le plus économique avec les batteries au plomb, au minimum 500 F pour les batteries de démarrage les plus économiques, environ 1 000 F pour les batteries de traction et industrielles. Ce coût passe au minimum à 2 000 F pour les accumulateurs alcalins.

En 1990, le bénéfice consolidé de CEAc atteint 76 MF.

La SAFT

Récemment encore filiale à près de 70 % du groupe Alcatel Alsthom, la SAFT est en passe d'être intégralement incorporée au groupe par rachat des actions.

Son activité concerne les accumulateurs alcalins et les générateurs spéciaux. Une faible part de sa production est vendue au public. En 1985, SAFT a vendu son activité "pile grand public" pour se consacrer principalement aux besoins militaires et professionnels. Elle a cédé en 1989 sa participation minoritaire dans CIPEL.

Comme la CEAc, SAFT est une société en pleine évolution : elle vient d'acquérir la société suédoise NIFE, héritière des travaux de Jungner, ce qui lui ouvre le marché de l'Europe du Nord et de

l'Amérique du Sud où cette société était bien implantée. Elle avait acquis récemment "Batteries Aviation" de Gates et l'Usine de Valdese (Caroline du Nord) de Duracell (piles au lithium).

Son chiffre d'affaires consolidé en 1988 était de 2,6 GF avec un bénéfice de 96,2 MF.

La SAFT maison mère emploie environ 3 800 personnes plus 2 600 dans les filiales étrangères.

Les principales unités industrielles de la SAFT sont situées à Bordeaux - Angoulême - Nersac pour les accumulateurs nickel-cadmium, à Poitiers pour les piles et accumulateurs au lithium, à Romainville pour les générateurs spéciaux.

Les principales installations à l'étranger se situent en Grande Bretagne à Hampton (Saft UK) et Redditch (Alcad), aux USA à Valdosta - Georgie (Ni-Cd) et Cockeysville - Maryland - piles au lithium, à Singapour, à Kyoto (GS-Saft) et au Mexique. L'activité de SAFT à l'étranger représente maintenant les 2/3 de son chiffre d'affaires. Les productions de SAFT en France sont réparties entre *accumulateurs portables*, en très vive augmentation (usines à Nersac et Saint Yrieix), très concurrencées cependant par les fabricants japonais, *accumulateurs industriels* pour lesquels SAFT dispose d'une usine de récupération des batteries usagées, *énergie* qui fabrique le matériel électronique associé à la charge et à l'utilisation des batteries (onduleurs, armoires d'énergie (usines à Tours et Troyes), dispositifs d'éclairage autonome de sécurité,...) et *générateurs de technologies avancées* implantés à Poitiers et Romainville.

Aux USA, SAFT America Inc a enregistré en 1988 une commande record de 26 millions de dollars de piles Li-SO₂ pour les télécommunications de l'armée américaine (722 000 batteries de piles).

Au Japon GS - SAFT, filiale à 50 % de SAFT poursuit son entrée sur le marché de ce pays (CA 4,3 GY (milliards de Yens) en 1988). A Singapour l'activité concerne principalement les accumulateurs nickel-cadmium. L'essai d'implantation d'une usine en Chine populaire a échoué.

SAFT est leader mondial pour les batteries nickel-cadmium industrielles et leader européen pour les générateurs spéciaux.

3. Écologie

Le dernier point économique à souligner concerne les astreintes qui vont peser de plus en plus sur les producteurs vis-à-vis de l'environnement et de la sécurité au travail. Les normes européennes imposent, depuis le 26 mars 1991, 50 µg de plomb par litre d'air au maximum dans les ateliers contre 150 précédemment. Le recyclage des accumulateurs au plomb est déjà effectué à 80 - 85 %, il sera amélioré avec la récupération du plomb et de l'acide.

Les piles grand public contiennent de moins en moins de mercure, 0 % pour certaines (Green Power de Wonder). Les piles à oxyde de mercure sont de moins en moins utilisées pour les appareils auditifs, elles sont toutes récupérées et pour le moment stockées en attendant un procédé économique de retraitement. Le plus gros problème reste celui du cadmium. Cela ne concerne pas les accumulateurs industriels, qui sont recyclés, mais les accumulateurs portables utilisés par le grand public. Il est question de limiter leur usage, et pour cette raison les sociétés concernées sont très actives à rechercher des produits de remplacement pour la masse négative (hydrures métalliques) et pour la petite quantité de cadmium présente dans la masse positive. Cela ne sera pas sans incidence sur le coût de ces générateurs, mais il est ainsi espéré qu'à terme l'environnement sera protégé contre une trop forte pollution par le cadmium. Heureusement, ces accumulateurs étant bien cyclables (plus de 1 000 cycles possibles), ils sont beaucoup moins souvent évacués dans les ordures ménagères.

4. Conclusion

SAFT et CEAc ne sont pas les seuls fabricants de générateurs

électrochimiques en France et d'autres constructeurs mériteraient des indications plus substantielles, mais la place manque actuellement pour leur consacrer une étude approfondie, peut-être ultérieurement dans le cadre d'une enquête sur la situation de l'Électrochimie en Europe.

A tout le moins, ces quelques indications montrent que la France est très active dans le domaine des générateurs électrochimiques, mais l'évolution est claire, l'Hexagone est trop petit : CEAc veut être européen et SAFT, mondial, échelle où les marchés restent significatifs. Ces ambitions imposent des progrès techniques permanents et une part importante du C.A. est consacrée à la recherche (4,7 % pour SAFT) et au développement. Ce sont ces évolutions techniques que nous allons examiner maintenant.

B. ACCUMULATEURS AU PLOMB

Ils représentent en France 60 % du marché des générateurs électrochimiques et, parmi eux, les accumulateurs de démarrage représentent les 2/3 des accumulateurs au plomb. Le projet de

regroupement des industries françaises concernées au sein du groupe Fiat constitue un élément important de l'évolution industrielle du secteur. Les évolutions techniques les plus marquantes sont l'introduction de techniques de coulées continues pour la fabrication des grilles, l'abaissement du taux d'antimoine dans les grilles, l'empâtage automatique permettant d'obtenir des plaques plus minces et donc plus de puissance, le développement du plomb étanche, sans entretien, particulièrement dans l'optique du véhicule électrique, la technologie "Pulsar" et peut-être l'apparition des batteries bipolaires. A cette évolution technique se superpose une évolution de la législation pour diminuer le taux de poussières de plomb dans les ateliers et une meilleure organisation de la récupération des batteries usagées. Mentionnons pour finir l'inauguration fin 1990 d'une usine de retraitement fournissant actuellement 20 000 t/an de plomb soit 30 % environ de la consommation française annuelle pour les batteries. Cette évolution technique est accompagnée d'une évolution des prix, plutôt à la baisse, à cause de la concurrence du Japon et des pays de l'Est, ce qui ne facilite pas les innovations, le consommateur n'étant pas disposé à payer sa batterie plus cher (figure 1).



FIGURE 1. - Évolution des générateurs électrochimiques : 1) pile de Volta ; 2) accumulateur de Planté, modèle 1860 ; 3) accumulateur de Planté, modèle 1868 ; 4) batterie de démarrage, 1990 ; 5) accumulateur nickel-hydrogène haute pression pour satellites, 1990.
(1, 2 et 3 : Musée National des Techniques - CNAM/Paris).

1. Principe et historique

Les premiers accumulateurs au plomb, construits par Gaston Planté à partir de 1859, sont visibles au Musée National des Techniques au CNAM. Ils avaient déjà beaucoup de qualités pour l'époque : construction spiralée, électrolyte au maximum de conductivité (H_2SO_4 6M), séparateur en tissu, charge en parallèle, décharge en série. Ils répondaient à un besoin de puissance, mais pas de stockage d'énergie, car il n'y avait pas à l'époque d'autres générateurs électriques que ceux électrochimiques. L'accumulateur au plomb est remarquable d'abord par sa tension, 2,08 V, bien supérieure à la tension correspondant à la stabilité thermodynamique de l'eau : 1,23 V.

En effet, la tension du couple $\text{PbSO}_4/\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (5M) est d'environ 0,4 V de moins que celle du couple H_2SO_4 5M/ H_2 , grâce à l'excellente "surtension de dégagement d'hydrogène" du plomb pur. De même la surtension du couple $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 5M/ PbSO_4 vaut environ 0,6V par rapport à la tension normale de dégagement d'oxygène. La très mauvaise réversibilité des réactions électrochimiques liées à l'oxygène, qui nécessite 4 électrons pour être formé ou réduit, en est une des causes.

Une autre cause réside dans la coexistence possible à l'électrode positive comme collecteur de courant d'alliage de plomb, peu corrodé par H_2SO_4 et de PbO_2 qui forme avec le plomb une interface conductrice électronique, relativement stable dans le temps, malgré la possibilité théorique de voir Pb et PbO_2 réagir ensemble, et de former PbSO_4 , avec H_2SO_4 , insoluble et isolant électrique.

Depuis son invention l'accumulateur au plomb a vu beaucoup d'améliorations

L'alliage Pb-Sb (1-5 %) mécaniquement plus robuste fût proposé en 1881 par Sellon pour les grilles.

Après l'invention de la dynamo par Gramme en 1872, il devenait utile d'augmenter la *capacité spécifique* sans perdre de puissance. Ce fut acquis grâce à l'*empâtage*, introduit en 1881 par Faure. Les masses négatives et positives sont constituées en remplissant les grilles alvéolées par une pâte d'acide sulfurique et d'oxyde de plomb, dont la capacité optimum est obtenue, avant la vente, par charge dans des conditions bien définies. (C'est toujours le principe de construction des batteries de démarrage). L'empâtage pose le problème de l'intégrité physique du système. Au cours du cyclage, la masse spécifique de la matière cyclée varie beaucoup, elle passe de 6,2 pour PbSO_4 à 9,4 pour PbO_2 et à 11,3 pour le plomb.

Pendant les cyclages profonds, les modifications de volume des masses actives entraînent une décohésion avec chute de matière active au fond des bacs, avec perte de capacité et risque de court-circuit entre les plaques et donc d'autodécharge. Ce phénomène est particulièrement sensible sur la masse positive, les cristaux de PbSO_4 et de PbO_2 étant assez compacts.

L'ensachage de la positive dans un séparateur adapté apporte une amélioration, mais une solution fut introduite en 1890 par Philoport et, fortement améliorée depuis, sous la forme de la construction tubulaire. La masse positive est constituée par des épines de plomb entourées de matière active maintenue en place par des tubes poreux généralement en *thermoplastique* synthétique, de section droite souvent circulaire. Ces tubes sont souvent assez résistants aux chocs et aux vibrations. Ils permettent d'effectuer un grand nombre de cycles profonds et les batteries ainsi construites sont adaptées aux applications "traction" alors que les batteries de démarrage supportent mal les décharges profondes. La construction tubulaire apporte donc longévité et cyclabilité à l'accumulateur au plomb. (35 à 40 Wh/kg - 1 000 à 1 500 cycles à 80 % de décharge en régime - décharge en 5 heures - recharge en 8 heures, 1 000 à 3 000 F le kWh).

Les applications "stationnaires" utilisent encore parfois des plaques positives de type "Planté". La masse positive y est obtenue par oxydation électrochimique en PbO_2 de la surface d'une plaque de plomb pur. Les surfaces des plaques sont en général gra-

vées en surface par des sillons parallèles qui multiplient la surface géométrique de la plaque d'un facteur 3 à 10. Ces plaques sont normalement très fiables, mais de faible capacité et trop molles pour résister aux chocs et vibrations. Ces générateurs sont conçus pour durer 25 ans.

Les plaques négatives sont presque toujours empâtées. Leur bon fonctionnement dépend du fait que le plomb se forme à la recharge sous forme de fines aiguilles de métal enchevêtrées formées à partir de la faible quantité de Pb^{2+} en solution. Cette morphologie cristalline est obtenue grâce à la présence de tensioactifs particuliers, les "expandeurs", macromolécules réticulées de type lignosulfonates, présentes dans les anciennes batteries grâce aux séparateurs ou aux bacs en bois. Leur addition dans la masse négative a été rendue nécessaire quand les constructeurs se sont convertis à partir de 1930 aux séparateurs synthétiques. En l'absence d'expandeurs, on observe l'agglomération progressive des grains de plomb et une perte importante de capacité au bout d'un nombre de cycles relativement faible.

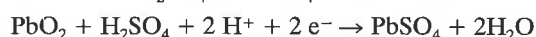
Depuis cette période, la masse positive vieillit plutôt plus rapidement et les batteries de démarrage sont le plus souvent construites avec une capacité limitée, en début de vie, par la masse négative.

2. Evolution actuelle

Batteries de démarrage

L'évolution à la CEAC, le plus important constructeur français, porte en particulier sur l'augmentation de puissance à capacité constante. Elle est très sensible pour les batteries Fulmen de la série 30 dont la puissance a été augmentée récemment de 30 %. Cette progression est due à l'utilisation de plaques plus minces (plus de plaques dans un même volume) et de séparateurs pochettes en matériaux synthétiques poreux à bonne conductivité électrique.

La puissance de l'accumulateur au plomb est en effet liée en bonne partie à la diffusion de l'acide sulfurique vers les masses actives où il est consommé :



La situation est particulièrement critique dans la masse positive où les ions H^+ sont consommés, d'où les ions SO_4^- s'éloignent par diffusion, et où l'eau formée diminue la concentration et donc la conductivité de l'électrolyte. Cet aspect est très sensible à -20°C et en dessous, car l'eau formée gèle autour des grains et les isole électriquement. Les performances en puissance à froid dépendent donc très fortement de la vitesse avec laquelle l'acide sulfurique présent dans le séparateur peut venir remplacer par diffusion celui consommé principalement dans la masse positive.

Depuis plusieurs années, l'ensemble des constructeurs vise à fabriquer des batteries demandant moins d'entretien, ceci est obtenu en diminuant la teneur en antimoine dans les grilles ou en utilisant des alliages plomb calcium. La teneur en antimoine initialement de 8 % (plomb d'imprimerie) est maintenant de 1 à 2 %. L'antimoine était ajouté pour améliorer la résistance mécanique de la grille de plomb, mais il provoque des problèmes d'autodécharge. En effet, lors de la corrosion de la grille positive à la recharge, l'antimoine passe en solution et va se déposer sur la négative où il crée des zones de dégagement d'hydrogène. La charge de la batterie doit être prolongée d'autant, ce qui correspond à une électrolyse de l'eau, donc à une consommation d'eau en charge, en outre la présence d'antimoine induit une autodécharge de la batterie au repos.

De meilleurs résultats encore sont obtenus avec l'alliage Pb-Ca, plus facile à mettre en œuvre par moulage. Son usage devient indispensable pour certaines applications (sous-marins, batteries

étanches). A la CEAc, les grilles négatives en plomb faiblement allié sont maintenant obtenues par coulée continue, ce qui assure une production plus homogène, avec un dessin optimisé de la collection de courant (depuis 1988) obtenu par C.A.O. avec plus de plomb là où les courants sont les plus intenses. Certains constructeurs utilisent également des collecteurs en plomb déposé.

Pour les poids lourds, l'évolution tend vers la fabrication de batteries durantes, capables, en particulier, d'être utilisées pour d'autres applications que le seul démarrage, par exemple pour le fonctionnement d'un hayon élévateur. Dans ce cas, la qualité du séparateur conditionne beaucoup la durée de vie de la batterie.

Batteries de traction

CEAc est devenu leader mondial en acquérant la production de Chlorure de batteries industrielles et de traction (CMP Batteries Ltd). Elles sont essentiellement utilisées pour les chariots élévateurs et la traction à l'intérieur des bâtiments.

La grille positive y contient beaucoup d'antimoine qui ralentit la corrosion et améliore la cyclabilité. La capacité peut être très importante, elle varie de 50 à 1 200 Ah. L'équipe anglaise de la CEAc a travaillé plus de 10 ans pour mettre au point leurs meilleures batteries de traction, qui ont été acceptées par l'état de Californie pour les véhicules électriques.

Les évolutions récentes concernant les batteries de traction portent principalement sur la cyclabilité. Celle-ci est très liée à l'homogénéité du fonctionnement de la batterie. A la charge, l'acide sulfurique se forme principalement à la positive, l'électrolyte formé est dense et tend à descendre vers le fond de batterie, où la conductivité devient meilleure ce qui accentue la densité de courant. Il y a tendance à "stratification" de l'acide, donc à faire plus "travailler" la partie basse des plaques qui vieillit plus vite. La durée de vie dépend beaucoup en définitive de la distribution des matières actives, et de la conduite de la recharge. De son comportement en cyclage peut dépendre l'avenir de la batterie au plomb pour le véhicule électrique, dont le coût doit être en partie calculé en fonction de kWh cumulé en cyclage.

Plomb étanche

Les batteries étanches au plomb sont de développement récent et leur qualité s'améliore continuellement. En Europe, les meilleures sont probablement fabriquées par la firme allemande "Sonnenschein". En France, STECO-CFEC (Magneti-Marelli) développe une excellente gamme du nom de Saphir, de 24 Ah à 160 Ah. La CEAc en construit de 2 à 450 Ah. Au Japon, Yuasa commercialiserait des éléments de 1 000 Ah. Comme pour les accumulateurs nickel-cadmium, l'étanchéité assure aux batteries au plomb des qualités essentielles pour certaines applications : pas de fuite d'électrolyte, très peu de gaz générés en surcharge et donc risque limité d'explosion, pas ou peu de maintenance.

La compétition est vive avec le nickel-cadmium dans le domaine des petites capacités, inférieures à 10 Ah. Le nickel-cadmium a, en effet, la réputation d'être plus puissant (1 kW/kg en format sub-C qui équipe les outils portables), plus robuste (charge rapide, surdécharge, stockage à l'état déchargé), plus capacitif (45 Wh/kg) et surtout plus cyclable.

Mais la construction du nickel-cadmium en élément spiralé limite la capacité actuelle des éléments à 7 Ah (format F) et son prix est plus élevé.

Le plomb étanche est construit normalement en prismatique (Gates aux USA fabrique du spiralé de petite capacité) et sa capacité par élément peut être très importante (500 à 1 000 Ah). Comme pour le nickel-cadmium, l'étanchéité en surcharge est assurée grâce au principe de recombinaison : à la fin de la charge, de l'oxygène se forme sur la masse positive, diffuse par voie gazeuse, atteint la masse négative où il est réduit.

Les théories actuelles considèrent que l'oxygène est réduit principalement par voie électrochimique à l'interface triple : plomb, acide et gaz, plutôt que par combinaison chimique directe :



La recombinaison suppose donc un passage facile de l'oxygène par voie gazeuse, donc une quantité limitée d'électrolyte maintenu en place par capillarité. Entre les plaques, Sonnenschein utilise un gel de silice, la majorité des autres constructeurs utilisent un séparateur en fibre de verre pour maintenir l'électrolyte en place.

Dans l'accumulateur au plomb la surdécharge conduit à une inversion de polarité des plaques, la plaque positive devenant négative avec formation de plomb dans de mauvaises conditions de cyclage, surtout en recharge. La surdécharge nuit donc beaucoup à la cyclabilité.

Les batteries étanches au plomb ont toujours leur capacité limitée par l'acide sulfurique ; en fin de décharge, la résistance interne augmente fortement et le courant s'arrête de passer, même si les autres éléments en série sont encore chargés, tout au moins pour autant que les éléments fonctionnent de façon homogène sur toute la surface de la plaque ! Ce dernier point définit en définitive la cyclabilité et la durée de vie de la batterie, il constitue un des points clé de l'amélioration des batteries étanches. Actuellement, il semble que l'électrolyte gélifié de Sonnenschein permette une meilleure homogénéité de fonctionnement au dépens d'une puissance et d'une énergie spécifique plus faibles.

Les batteries au plomb étanches, plus coûteuses que celles au plomb ouvert, occupent de plus en plus le marché de la batterie de secours de forte capacité pour les "armoires d'énergie", les sécurités de fonctionnement des centraux téléphoniques, les onduleurs pour le fonctionnement des ordinateurs, etc., applications où les décharges profondes sont très rares. Les batteries nickel-cadmium occupent plutôt le marché des faibles capacités pouvant être déchargées à fond et donc, pour les éléments les moins capacitifs, surdéchargées : outils portables, éclairage portable, caméscopes, modèles réduits et jouets...

Naturellement, le plomb "étanche" est candidat pour le marché éventuel du véhicule électrique grand public, son succès dans ce domaine est lié bien sûr à l'absence d'entretien, mais dépendra considérablement du respect strict des procédures de recharge et du stockage à l'état chargé, qui seul peut supporter les basses températures (attention ! une batterie étanche déchargée gèle et peut éclater en dessous de 0 °C).

3. L'évolution future

Il est difficile de prévoir à l'avance les percées technologiques pour des systèmes aussi anciens que celui de l'accumulateur au plomb. Depuis longtemps les constructeurs savent qu'ils restent encore loin de la capacité théorique du couple.



soit 107 Wh

pour	Pb	414 g
	H ₂ SO ₄	196 g
	O ₂	32 g
	H ₂ O	<u>324 g</u>
		966 g

donc 110 Wh/kg au mieux.

Le résultat actuel (environ 35 à 40 Wh/kg) est déjà remarquable ; pour l'améliorer, il faut supprimer collecteurs de courant et cloisons : 2 technologies nouvelles sont en cours d'évaluation : le montage bipolaire et la technologie "Pulsar". Le montage bipolaire est bien adapté aux systèmes étanches à électrolyte immobilisé (figure 2). Les éléments peuvent être placés en série dans le même boîtier, séparés par une feuille mince de plomb qui évite

toute conduction ionique entre éléments. L'auteur ne connaît pas d'exemple commercialisé, mais il est admis que les principaux industriels développent des batteries de ce type, dans le cadre notamment de projets européens.

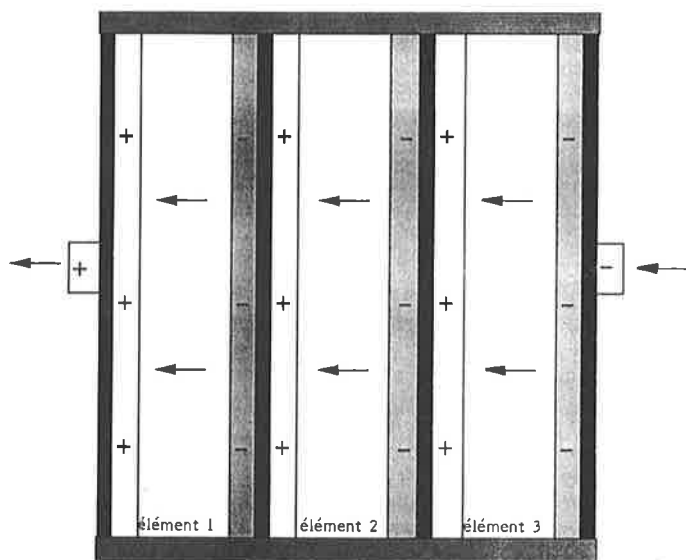


FIGURE 2. - Configuration bipolaire d'une batterie de 6 V. Le sens du courant est indiqué par les flèches.

La technologie Pulsar est développée par Pacific Dunlop qui construit des batteries 60 Ah - 12 volts dans un même boîtier, commercialisées en France par Steco-CFEC.

Chaque plaque contient six secteurs verticaux, alternativement positif et négatif. Un élément contient 2 plaques dont les éléments de polarité opposée se font face.

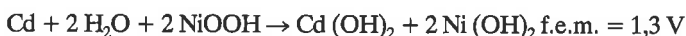
Beaucoup de recherches sont conduites pour l'amélioration des batteries au plomb et de leur utilisation. Il faut bien garder en mémoire cependant que le marché est difficile et les clients n'acceptent pas de payer plus cher pour une meilleure batterie. L'essentiel de la compétition industrielle repose sur la diminution des coûts de production, une plus grande exigence de fiabilité dans la qualité et la prévision plus précise des performances d'une batterie, surtout en durée de vie. Les techniques révolutionnaires et donc coûteuses n'ont leur place que sur les nouveaux marchés. La France est incontestablement bien placée pour la production de bonnes batteries au plomb et, contrairement aux idées souvent reçues, ces batteries ne manquent pas d'évoluer.

C. LES GÉNÉRATEURS ALCALINS

Dans les générateurs alcalins, l'électrolyte est une solution aqueuse principalement de potasse à la concentration correspondant au maximum de conductivité (30 à 40 % en poids), les masses actives sont des métaux et / ou des oxydes ou hydroxydes métalliques. Les métaux sont naturellement conducteurs électroniques, certains oxydes et hydroxydes métalliques le sont également tels que NiOOH, MnO₂, ... mais parfois insuffisamment, ce qui impose d'ajouter aux masses actives des conducteurs électroniques : noir de carbone, graphite, nickel, etc.

Le bilan du fonctionnement de nombreux générateurs alcalins ne fait pas intervenir l'électrolyte, contrairement aux cas de la pile saline Zn/MnO₂, ou de l'accumulateur au plomb.

Ex :



La base n'est pas consommée au cours de la décharge, ce qui a deux conséquences importantes :

1) L'électrolyte reste bon conducteur, même à -40 °C quel que soit l'état de charge du générateur. Les limitations diffusionnelles sont bien moindres également et les générateurs alcalins sont donc logiquement plus puissants que leurs analogues salins ou acides. Il en est ainsi pour Zn - MnO₂ alcalin comparé à Zn - MnO₂ salin, et pour Ni - Cd comparé au plomb.

2) La base n'étant pas consommée, il suffit d'en mettre le minimum nécessaire à l'imprégnation des masses actives et du séparateur. Ceci confère aux générateurs alcalins un avantage au niveau de l'énergie massique.

Le développement des accumulateurs alcalins repose sur un fait technologique simple : le nickel présente l'avantage d'être le seul métal usuel non corrodé dans les conditions de fonctionnement des accumulateurs alcalins. Il est toujours utilisé comme collecteur de courant, à l'état massif ou sous forme d'acier nickelé.

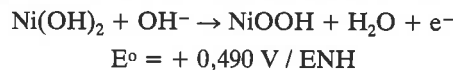
1. L'accumulateur nickel-cadmium

L'accumulateur nickel-cadmium est le plus utilisé des accumulateurs alcalins. D'autres masses cathodiques que l'hydroxyde de nickel peuvent être envisagées, mais elles sont plus coûteuses (AgO, HgO) ou cyclent mal (MnO₂).

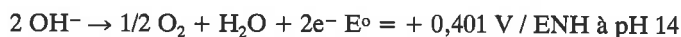
D'autres masses anodiques que le cadmium ont été ou sont utilisées, avec des inconvénients variés : du fait de sa forte solubilité le zinc cycle mal, le fer subit une forte autodécharge en raison de sa faible surtension au dégagement d'hydrogène. A terme, les négatives à base d'alliages hydratés et les électrodes à hydrogène trouveront également des débouchés et constituent des substituts potentiels du cadmium.

La masse positive

La masse positive est à base d'hydroxydes de nickel



A titre de comparaison



La masse positive a donc tendance à oxyder l'eau, ce qui provoque une autodécharge, lente à basse température et rapide à plus de 50 °C.

En pratique, le système NiOOH / Ni(OH)₂ est complexe, mais les cristallites ne se détruisent pas pendant le cyclage, et la modification électrochimique correspond à une migration de protons dans la structure solide et à un échange d'ions à la surface. L'état d'oxydation du nickel varie simultanément avec l'insertion de "protons" dans la masse active. Le nickel passe pas en solution pendant la charge ou la décharge. L'insolubilité presque absolue des hydroxydes de nickel est responsable pour une grande part de sa cyclabilité, la meilleure semble-t-il de toutes les masses positives actuellement utilisées. La puissance des générateurs à positive en nickel dépend, en contre-partie, beaucoup de la vitesse de diffusion des protons dans le solide et peut être limitée par le manque de conductivité de Ni(OH)₂ ; pour cette raison, il est nécessaire de très bien disperser la masse positive et le conducteur électronique qu'elle contient. La capacité et la cyclabilité peuvent dépendre également de transformations allotropiques se produisant au cours de surcharges prolongées. L'addition d'hydroxyde de cadmium syncristallisé stabilise certaines structures et améliore la durée de vie de l'électrode. En charge, l'oxygène commence à se dégager avant la charge complète de l'électrode. La présence d'ions lithium ralentit l'oxydation de l'eau et améliore ainsi la chargeabilité de l'électrode à chaud.

La masse négative



Ce potentiel ne dépend pas de l'état de charge puisque l'activité des ions OH^- est pratiquement constante et que les autres espèces sont solides.

A titre de comparaison à pH 14



Il n'y a donc pas d'autodécharge de l'électrode négative par réduction de l'eau, d'autant moins que la surtension d'hydrogène est très forte sur ce métal.

Associée à l'électrode d'oxyhydroxyde de nickel, le potentiel théorique en circuit ouvert est donc voisin de 1,3 volt. Il varie en pratique, selon l'état de charge et le temps écoulé depuis la charge, entre 1,35 et 1,30 volt, mais cette variation est trop faible pour permettre la connaissance de l'état de charge d'après la tension en circuit ouvert.

Comparativement l'électrode de fer présente des défauts considérables :

Alors que l'électrode de cadmium est stable vis-à-vis de la réduction de l'eau, il n'en est pas de même pour le fer dont le potentiel standard est plus bas et dont la surtension d'hydrogène est beaucoup plus faible. Le potentiel en circuit ouvert à 25 °C est cette fois de 1,41 volt. Par rapport à l'électrode de cadmium, l'électrode de fer est moins coûteuse, plus capacitive (masse atomique plus faible) et cycle mieux. En revanche, la puissance à froid est moins grande et l'autodécharge à chaud (50 °C) est très rapide, ces derniers défauts ont considérablement gêné le développement de l'accumulateur nickel - fer pour l'application véhicule électrique, car l'accumulateur chauffé pendant la charge et pendant la décharge, l'autodécharge diminue très fortement et le rendement faradique et donc en pratique la capacité utile et impose une maintenance lourde pour remplacer régulièrement l'eau consommée par électrolyse en surcharge.

La réversibilité électrochimique de l'électrode de cadmium est excellente et la cinétique très rapide car, au cours de la réaction, il y a passage en solution d'ions Cd^{2+} . On peut donc craindre une modification géométrique de la masse active négative en cyclage. Ce problème est très aigu pour les négatives en zinc, les ions zincates étant assez solubles. A l'inverse la cyclabilité des négatives à base de fer est excellente, car le fer à l'état bivalent est très peu soluble en milieu basique. Les constructeurs d'accumulateurs ont réussi à résoudre de façon satisfaisante le problème de la cyclabilité de l'électrode de cadmium, cependant c'est souvent elle qui limite le nombre de cycles. Pour cela et pour d'autres raisons (notamment pour la réalisation d'accumulateurs étanches), la capacité négative est habituellement excédentaire. Il est en effet possible de réaliser des accumulateurs parfaitement hermétiques en utilisant, à l'électrode de cadmium, la réduction de l'oxygène dégagé au chargement de l'électrode positive. Cela explique aussi leur autodécharge. L'électrode de cadmium est un remarquable compromis entre l'électrode de zinc qui a un meilleur potentiel (-1,245 V / ENH à pH 14) mais qui cycle mal, et l'électrode de fer qui a un potentiel un peu meilleur (-0,877 V / ENH) mais qui s'autodécharge rapidement. Malheureusement, le cadmium est relativement lourd 112 g pour 2F, et considéré comme toxique et relativement peu abondant.

Pour les applications spatiales, l'électrode de cadmium tend à être remplacée par l'électrode à gaz hydrogène, électrode très bien cyclable et très fiable.

Dans les accumulateurs portables, il est envisagé de remplacer le cadmium par des alliages métalliques hydrurables de capacité volumique plus élevée, mais vraisemblablement moins bien cyclables, en attendant que des progrès décisifs soient réalisés sur l'électrode de zinc !

Évolution

Dès le début (1899 Jungner, 1900 Edison), les accumulateurs alcalins ont été envisagés pour la traction électrique, car ils étaient, et sont toujours, plus puissants, plus capacitifs et plus robustes que les accumulateurs au plomb.

Dans les premières versions les masses actives étaient contenues dans des pochettes en acier nickelé perforé, la conductivité électronique des masses positives étant assurée par du graphite. Edison s'est aperçu rapidement que l'oxydation progressive du graphite conduisait à la formation de carbonate de potassium beaucoup moins conducteur que la potasse, au détriment des performances de la batterie. Vers 1908 le graphite fut remplacé par des paillettes de nickel. L'échec du véhicule électrique arrêta le développement du nickel-fer et seul a subsisté le nickel-cadmium, plus coûteux, mais mieux adapté que le plomb pour les applications où la cyclabilité, la fiabilité et la puissance l'emportaient sur le prix.

L'électrode en nickel fritté

Peu avant la deuxième guerre mondiale, les allemands inventèrent le support poreux en nickel fritté. La poudre de départ est obtenue par décomposition thermique de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qui fournit un nickel très pur, très divisé et fortement aciculaire. La poudre est liée par un épaississant organique et la barbotine, déposée sur des collecteurs en acier nickelé, est séchée au four puis frittée en atmosphère réductrice.

Les plaques de nickel fritté ainsi obtenues sont très poreuses, > 80 %, à grande surface spécifique et assurent de façon excellente la collecte du courant à partir des matières actives dont elles ont été imprégnées par imprégnation chimique ou électrochimique. Cette technologie permet de réaliser les plaques négatives et positives. Elles sont montées, isolées par des séparateurs adaptés, éventuellement enséchées. Dans un fritté de nickel, chaque grain d'hydroxyde est électrochimiquement actif, la positive fonctionne donc plus près de 100 % de sa capacité. La technologie "fritté" a permis de faire des progrès considérables au niveau de la puissance qui atteint 1 kW/kg en continu, et de la capacité massique qui atteint 55 Wh/kg.

Toutefois, la technologie est coûteuse. Ces batteries Ni - Cd de forte puissance sont devenues indispensables à bord des avions modernes, notamment pour assurer l'alimentation des servomoteurs des gouvernes et le redémarrage des réacteurs après un arrêt intempestif, ou, au sol, si l'avion n'est pas relié à une source de courant. En particulier ce sont les seuls accumulateurs au fonctionnement fiable à -40 °C, et les seuls rapidement rechargeables sans dommage.

Pour des applications de plus faible puissance spécifique, la technologie "pochettes", bien que moins puissantes et moins capacitives, reste d'actualité du fait de sa robustesse et de son moindre coût.

Les générateurs étanches

Il a fallu attendre après la 2^e guerre pour voir se développer le nickel-cadmium étanche. Il nécessite une électrode de cadmium surcapacitive. Quand la plaque positive de nickel est complètement chargée, le courant de charge y provoque la formation d'oxygène qui diffuse par voie gazeuse vers la plaque négative où il est réduit. Il est donc possible de surcharger indéfiniment et cette surcharge n'est pas préjudiciable pourvu que la pression interne reste suffisamment faible. En pratique, cela limite le courant de surcharge à une valeur voisine du 1/5^e de la capacité exprimée en Ah. Cela n'empêche pas la charge rapide de ce type d'accumulateur en une heure et même dans certains cas en 15 minutes, à l'aide de chargeurs adaptés qui éviteront les courants de surcharge élevés.

Il n'est pas encore aisé de construire des accumulateurs étanches de forte taille car le signal de fin de charge est difficile à détecter

sur le nickel-cadmium et un trop fort courant de surcharge pourrait faire chauffer l'accumulateur et provoquer son ouverture. Les plus gros accumulateurs étanches Ni - Cd vendus dans le public sont de format SF : 10 Ah. Il existe des accumulateurs de 50 Ah parfaitement étanches pour les applications spatiales où le processus de charge est rigoureusement contrôlé. En Allemagne, Hoppecke, qui utilise la technologie Daug, développe des éléments étanches prismatiques de 20 à 45 Ah avec un collecteur contenant des fibres de nickel pour des applications aviation. A la fin d'une recharge rapide, la recombinaison de l'oxygène fait chauffer la batterie, ce qui diminue l'impédance et le courant de charge peut se mettre à croître si le chargeur n'est pas adapté. Il est donc nécessaire de bien détecter cette situation et d'arrêter la charge pour éviter la destruction de l'élément [1].

Fonctionnant de -40 °C à +50 °C, rechargeables rapidement, très puissants (1 kW/kg est possible quand ils sont montés en éléments spiralés), robustes, ne craignant ni la surcharge, ni la surdécharge (dans des limites acceptables), pouvant rester indéfiniment à l'état déchargé, ou indéfiniment en légère surcharge (floating), habituellement capables de 1 000 à 1 500 cycles profonds, très fiables, les accumulateurs étanches Ni - Cd ont conquis le marché du portable notamment celui de l'outillage et de l'électronique (comescope, calculateur). Ce type de marché se développe très rapidement, à l'avantage cependant, il faut bien le dire, de quelques constructeurs japonais, incorporés dans les sociétés qui fabriquent elles-mêmes le matériel portable (Matsuchita, Sanyo) et qui ont développé, eux aussi, des produits de grande qualité.

Les techniques d'imprégnation

L'évolution récente au plan mondial tend à remplacer la technologie du fritté imprégné par de nouvelles technologies permettant d'augmenter les énergies massiques et volumiques de l'accumulateur.

Actuellement, la majeure partie des plaques positives frittées sont réalisées par imprégnation chimique. Pour réaliser un électrode positive, la plaque de nickel est plongée dans une solution d'un sel de nickel puis dans une solution de soude qui précipite Ni(OH)₂ retenu dans les pores. L'opération est répétée jusqu'à obtenir la capacité voulue. Puis l'électrode est formée par cyclage électrochimique.

Lors de l'imprégnation électrochimique, la plaque de nickel fritté est plongée dans la solution de sel de nickel et polarisée négativement. La réduction électrochimique de l'eau fournit à la surface des électrodes des ions OH⁻ qui réagissent avec les ions Ni²⁺ attirés par migration. Il se forme un dépôt très régulier de Ni(OH)₂ en quantité ajustable et connue d'après la quantité de courant. Ces électrodes, bien que de capacité volumique un peu moins bonnes, présentent des caractéristiques de durée de vie excellentes. La technologie est cependant plus coûteuse et réservée aux applications spatiales [2].

Les techniques en cours de développement concernent l'empâtage par des pâtes d'hydroxydes de nickel, de mousses ou de feutres de nickel. Cette technique est évidemment beaucoup plus rapide et moins coûteuse en investissements (mais les mousses de nickel coûtent encore fort cher !). La surface spécifique des mousses et des feutres de nickel étant beaucoup plus faible que celle du nickel fritté, les performances en puissance seront diminuées. La capacité dépendra beaucoup de la qualité de Ni(OH)₂ qui doit être produit sous forme de grains sphériques, de taille uniforme de quelques microns, et de densité élevée. L'hydroxyde de nickel n'étant pas conducteur électronique la capacité cyclée serait très faible si les constructeurs n'y ajoutaient des additifs appropriés, hydroxyde de cobalt postdéposé en particulier.

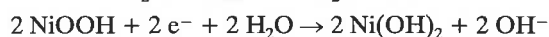
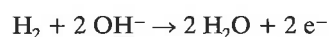
En France, les techniques d'empâtage sont mises en œuvre par la SAFT sur des mousses Sorapec développées grâce à des recherches soutenues par l'AFME. La SAFT annonce une capacité de 0,85 Ah au format R6 [3], alors que la capacité habituelle dans ce format est de 0,5 Ah. Au Japon, Yuasa annonce une augmentation de la capacité de 50 % grâce à l'empâtage de feu-

tres de nickel permettant d'obtenir une capacité de 0,8 Ah pour le format R6 et 3 Ah pour le format R14 [4]. Matsuchita obtient des performances analogues.

2. Les hydrures métalliques

L'électrode de cadmium fait également l'objet de travaux, soit pour réduire son coût de fabrication par de nouvelles techniques d'empâtage, soit pour augmenter ses performances. Mais la principale évolution concerne son remplacement par les hydrures métalliques dans les petits éléments destinés aux applications portables grand public. Cette substitution a deux objectifs : augmenter la capacité volumique du générateur, qui atteint maintenant 1 Ah en format R6, et éviter la dispersion du cadmium dans l'environnement, car le recyclage des éléments "grand public" n'est pas envisagé.

Lors de la recharge, la réduction de l'eau forme de l'hydrogène qui s'insère dans un alliage métallique pour former un hydrure. A la décharge l'hydrogène diffuse vers la surface où il est réoxydé :



Les OH⁻ consommés à l'anode sont reformés à la cathode et la concentration moyenne de l'électrolyte ne change pas. Il existe deux filières différant par le type d'hydrure utilisé : la filière dite AB2 et celle dite AB5.

La filière AB2 dérive des hydrures de FeTi₂. Ovonic aux USA utilise un alliage V₂₂Ti₁₇Zr₁₆Ni₃₉Cr₇ capable de stocker 300-350 mAh/g. Ovonic annonce une capacité de 3,5 Ah en format R 14 en régime C/2, pour la charge et la décharge, et 250 cycles possibles [5]. Ovonic a vendu une licence d'exploitation à Hitachi au Japon.

La filière AB5 dérive des matériaux de type LaNi₅. En France SAFT développe un accumulateur, non encore commercialisé, de 1 Ah en format R6 à base de Mm Ni Mn Al Co de 300 mAh/g (Mm : misch-metal, alliage résiduel de l'extraction des lanthanides, contient surtout du cérium). Les problèmes associés au développement de cet accumulateur sont relatifs à la très importante modification de la taille de la maille sous l'effet de l'insertion d'hydrogène, l'électrode négative gonfle fortement et se délite, et à la corrosion de l'alliage (formation d'oxydes) lors de la décharge et surtout en cas de surdécharge. Les études, soutenues par l'AFME et l'ANVAR, portent sur la préparation de nouveaux alliages, de type AB5 ou AB2, sur la granulométrie et "l'encapsulation" des grains d'alliage par une mince couche de métal résistant à la corrosion et perméable à l'hydrogène. 500 cycles ont pu être obtenus à ce jour. De façon générale, ces nouveaux accumulateurs présentent un gain important en énergie volumique par rapport au nickel-cadmium, mais peu d'améliorations en énergie massique. Son aspect écologiquement "vert" le rend attrayant pour les applications "portables" et "grand public". Ces études associent la SAFT, la Sorapec et le CNRS [6].

3. Les accumulateurs au zinc

Tous les fabricants de batteries rêvent du nickel-zinc depuis l'abandon vers 1900 des accumulateurs oxyde de cuivre - zinc du Français Desmazes. Tout est lié à la mauvaise cyclabilité de l'électrode de zinc. Si la concentration en zincate est trop faible, des dendrites se développent, percent le séparateur et créent des courts-circuits ; si la concentration en zincate est forte, l'électrode de zinc se compactionne à la recharge et perd toute puissance.

De plus, il est nécessaire d'intercaler un bon séparateur sélectif entre les électrodes car la présence de zincates nuit au bon fonctionnement de l'électrode de nickel. En circuit ouvert, la tension aux bornes est voisine de 1,78 V à 25 °C, promesse d'énergie spécifique élevée.

Des prototypes de 300 Ah ont été réalisés avec une capacité spécifique de 73 Wh/kg. 90 Wh/kg est un objectif accessible. Malheureusement, le nombre de cycles ne dépasse pas 100 ou 200 selon les conditions. La cyclabilité est améliorée par addition de plomb et de surfactants fluorés de type Forafac conçus pour la fabrication de piles Zn-MnO₂ sans mercure.

En utilisant des courants pulsés pour la charge, impulsions cathodiques de 2,75 s à 5 mA/cm² suivies d'impulsions anodiques de 0,15 s à 45 mA/cm² (pour dissoudre les dendrites formées), la Sorapec annonce 920 cycles sans dégradation de la capacité d'éléments de 60 Ah [7]. Mais ce n'est pas vraiment une procédure de charge commode et rapide !

Au Japon, il est possible d'acheter de petits accus Ni-Zn étanches qui ne dépasseront vraisemblablement pas 10 cycles.

Il existe moins cyclable encore que l'électrode de zinc, c'est l'électrode positive d'argent ! C'est elle en effet qui limite la cyclabilité de l'accumulateur argent-zinc, commercialisé car il possède presque toutes les qualités sauf deux : l'économie et la cyclabilité. Sa puissance est phénoménale : facilement plus de 2 kW/kg sur les objets commerciaux, sa capacité atteint sans difficulté 110 Wh/kg. Après la charge normale qui transforme l'argent fritté en Ag₂O (au potentiel théorique de 1,6 V) conducteur, se forme le peroxyde Ag₂O₂ non conducteur (au potentiel théorique de 1,85 V). L'accumulateur est considéré comme chargé quand la tension aux bornes atteint 2 V. Il n'y a pas, cette fois, de problème de signal de fin de charge et la recharge peut être très rapide (au détriment de la cyclabilité). Cette fois non seulement le zinc forme des composés solubles mais encore l'argent en forme également, l'autodécharge avec transport de l'argent sur l'électrode négative n'a pu être limitée que grâce à l'introduction vers 1938 de séparateurs en cellophane développés en France par André.

L'accumulateur argent-zinc est développé pour un nombre limité d'applications en raison de son coût : l'alimentation des torpilles d'exercice car il est aussi puissant que les piles aluminium-argent et, lui, il peut être réutilisé puis recyclé, et certaines applications spatiales où le poids compte beaucoup et le nombre de cycles est limité (accumulateur du vaisseau spatial lunaire "Ranger"). En France, il est commercialisé par la SAFT. Aux USA, Westinghouse étudie le développement de batteries argent-fer.

Deux autres types d'accumulateurs au zinc ont été étudiés sans succès commercial, l'accumulateur Zn - HgO dérivé de la pile du même type, auquel font défaut les qualités élémentaires de capacité massique et de cyclabilité, et l'accumulateur Zn - MnO₂, en principe très économique. Ce dernier a beaucoup souffert de la mauvaise cyclabilité du bioxyde de manganèse. L'identification par Mme C. Poinignon à Grenoble, en 1990, des variétés de MnO₂ cyclables pourra sans doute améliorer la situation, cependant la réduction du MnO₂ devient en tout état de cause irréversible au-delà d'une certaine capacité et ce type d'accumulateur ne peut donc pas supporter la surdécharge, une solution économique à ce problème est nécessaire à son développement éventuel.

4. Les applications des accumulateurs alcalins

(les applications spatiales seront examinées dans le cadre des générateurs spéciaux)

Le démarrage

Le couple nickel-cadmium à plaques frittées permet la fabrication de batteries de démarrage très puissantes, même à -20 °C, température à laquelle les accumulateurs au plomb ne fonctionnent plus.

A -50 °C, il devient nécessaire de réchauffer la batterie de démarrage par un tapis chauffant qui maintient la température de l'ensemble au-dessus de -40 °C. Les principales applications concernent l'aviation : batteries de démarrage de 24 V, 40 Ah, 32 kg, 20 kW au démarrage, utilisées sur tous les types d'avions et d'hélicoptères. Les avions de chasse ont des réacteurs qui s'étouffent facilement et nécessitent des batteries qui puissent se recharger rapidement et dans n'importe quelle position. Pour ce type d'application la qualité du séparateur est très importante, car elle conditionne la détection du signal de fin de recharge, donc son arrêt et, par conséquent, évite la destruction de la batterie en surcharge rapide prolongée. Les plus exigeants en puissance et gamme de température sont les hélicoptères qui sont normalement prévus pour pouvoir démarrer à -50 °C et ne tolèrent pas des surcharges de poids.

Le secteur ferroviaire et le secteur maritime utilisent des batteries de 30 à 370 Ah à plaque positive frittée et négative plastifiée. La batterie doit pouvoir fournir des pointes de courant de 1 000 A pendant quelques dixièmes de seconde pour "décoller" le moteur de la motrice, puis plusieurs centaines d'ampères pendant quelques minutes pour le démarrage proprement-dit, et cela à toutes les températures que peut rencontrer un train depuis la Sibérie jusqu'à l'Irak (-50 à +60 °C). Leur construction est prévue de façon à limiter l'entretien et à augmenter la durée de vie (15 à 20 ans minimum).

Secours

La plaque positive sera en nickel fritté si la puissance est nécessaire (démarrage de groupe électrogène de secours), en plaque pochette, moins coûteuse, si la décharge est prévue à bas régime (signalisation, éclairage de secours des immeubles et des voitures de voyageurs, onduleurs, alarmes incendies etc.).

Les qualités principales sont la fiabilité et une maintenance limitée. Bien qu'il ne s'agisse pas toujours d'accumulateurs étanches, le séparateur permet la recombinaison, ce qui limite considérablement les besoins d'ajouts d'eau.

Solaire

Les accumulateurs nickel-cadmium sont bien adaptées aux exigences du solaire, au moins dans les pays froids, grâce à leur robustesse et à leur cyclabilité ; la SAFT indique une durée de vie de 20 ans si la décharge est limitée à 30 % de la capacité maximum en moyenne. Le prix élevé d'acquisition de la batterie reste un handicap certain.

Traction

Les études sur le nickel-fer n'ont pas abouti, mais ont permis d'assurer le développement de batteries nickel-cadmium adaptées aux applications "véhicules électriques" : 55 Wh/kg, 92 Wh/dm³, 210 W/kg, recharge rapide à 50 % de la capacité en moins d'une heure, 2 000 cycles de charge-décharge complète. Le coût du kWh, plus de 3 000 F, bien que supérieur à celui des batteries au plomb, permet un coût de la batterie inférieur au km parcouru par rapport au plomb. L'absence de moyen de connaître l'état de charge reste, par contre, un handicap. Les batteries Ni-Cd sont actuellement utilisées sur les bennes de collecte d'ordures ménagères au Japon et en Italie, sur des camions de transport suédois au fond de mines, ainsi que sur toutes sortes d'engins spéciaux comme les robots autonomes, chariots filoguidés et les sous-marins d'exploration. Les batteries au plomb étanches sont naturellement leur principal concurrent.

Le portable

Il s'agit en général de petits éléments étanches de 0,5 à 7 Ah, qui peuvent remplacer les piles usuelles R6, R14, et R20. Bien cyclables, ils sont appréciés par tous ceux qui utilisent fréquemment

leur radiocassette ou leur baladeur. Très puissants, grâce à la construction spiralée, ils sont utilisés pour le modélisme et les outils portables (dans ce cas le format le plus courant "sub C" fournit plus de 1 kW/kg). Les recherches pour améliorer encore leur capacité les feront apprécier des propriétaires de caméscopes et des reporteurs qui transportent à la ceinture leur batterie de 20 éléments F de 7 Ah pour alimenter leurs lampes d'éclairage pour filmer des scènes de nuit. Leur fiabilité les rend utiles pour les télécommunications et le téléphone portable. Mais la qualité la plus appréciée est la possibilité de supporter une surcharge permanente de faible intensité (C/10) donc d'être stockée en charge permanente, jusqu'au moment de l'utilisation. Elles ne sont pas dangereuses. Sous la forme boutons elles sont très utilisées pour le maintien des mémoires des ordinateurs pendant les périodes de coupure de courant.

L'ensemble des applications "portables" présente la progression la plus importante en termes de marché des accumulateurs (20 à 30 % par an).

D. LES PILES "grand public"

1. Présentation

La "pile électrique" est un objet banal, manipulé par les mains les moins averties, dans les lieux les plus rustiques. La facilité d'emploi, son coût relatif faible la mettent à la portée du "grand public". Dix milliards d'éléments sont utilisés chaque année dans le monde, dont environ un tiers en Europe et environ 500 millions en France. Les usages sont très variés, 3 principaux types de marché se détachent : "grand public", "professionnel" et "militaire".

Les applications professionnelles et militaires, sophistiquées, ne représentent qu'une part d'activité modeste : 5 % du marché grand public, mais très dynamique et novatrice.

Dans le domaine "grand public" les principales applications couvrent :

- l'éclairage portable (lampe de poche, ...),
- les sonneries domestiques,
- les loisirs et particulièrement radiocassettes, photos, modélisme, jouets, ...,
- l'horlogerie et l'électronique individuelle : calculateur, télécommande ...

Le domaine professionnel est caractérisé par l'existence de "niches" demandant des générateurs spéciaux, ou spécialement montés :

- prothèses médicales : appareils auditifs, stimulateurs cardiaques, ...,
- capteurs, ex. : alimentation des capteurs en tête des tiges de forage de puits de pétrole,
- téléphone portable et radiotéléphone,
- maintien de mémoires,
- balises radio - secours - signaux de détresse en mer ou en montagne.

Le domaine militaire est très exigeant, tant par les performances demandées que par la gamme étendue. Outre les applications "classiques" de type télécommunication et portable, secours en mer, balises, le domaine militaire a développé des piles spécifiques, parfois de grosse taille et de grosse puissance pour l'alimentation des munitions "intelligentes" et des missiles, la propulsion des torpilles et l'alimentation électrique des silos de la force de dissuasion.

Dans les domaines professionnels et militaires, les générateurs sont souvent très spécifiques, ils sont alors appelés "générateurs spéciaux" et pour cette raison seront examinés dans un chapitre à part. On y trouvera en particulier la description de l'ensemble des piles au lithium dont certaines variétés commencent à être accessibles au grand public.

Pour chaque application, il faut mettre en regard les contraintes d'utilisation et les caractéristiques de la pile :

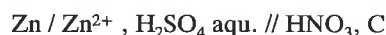
Contraintes	Caractéristiques
Coût	Prix et disponibilité
Consommation	Courbe de décharge
Puissance	Courbe de polarisation
Conditions d'emploi	Domaine de température
Poids et volume	Énergie spécifique et volumique
Durée de service	Autodécharge
Sécurité	Matériaux utilisés
Durée de vie de l'équipement	Choix entre pile et accumulateur

La demande "grand public" vise une grande énergie volumique, sans danger et à bas prix. Il n'existe, en pratique, qu'un seul couple électrochimique qui satisfasse à ces exigences : le couple Zn/MnO₂ qui a permis de développer deux types principaux de piles "grand public" : la pile "Leclanché" ou pile saline, et la pile alcaline. Ces générateurs existent depuis longtemps et toute innovation doit apporter une amélioration sans rien concéder aux autres caractéristiques.

2. Le couple Zn / MnO₂

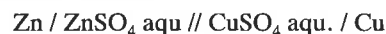
Depuis l'invention de Volta en 1800, plusieurs types de piles ont eu un grand succès :

- La pile "Bunsen" (1830)



qui a fourni toute "l'énergie électrique" industrielle jusqu'à l'invention de la dynamo. La pile "Bunsen" est le véritable ancêtre des piles à combustible et accumulateurs à anodes remplaçables. Elle n'utilise que des produits industriels relativement peu coûteux.

- La pile "Daniell" (1836)

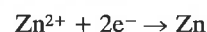


très fiable, dite "impolarisable" liée à l'essor des télécommunications (télégraphe) et des transports ferroviaires (signalisation). Elle est complètement remplacée par les accumulateurs.

- La pile "Leclanché"

Lorsque Georges Leclanché déposa ses brevets en 1866, pour les sonneries et le télégraphe, il prévoyait un bon développement. Ses espérances ont été largement dépassées. Il avait fait un choix technique génial. Malgré toutes les tentatives, les deux matériaux bioxyde de manganèse et zinc n'ont pas été détrônés dans les applications "grand public".

Le zinc est le plus électropositif des métaux courants "rechargeable". La réaction électrochimique :



est réversible. Le courant d'échange est élevé et le métal n'est pas passivé au contact de l'eau. Les anodes en zinc sont donc en principe capables de fournir de la puissance. Le zinc est stable dans un grand domaine de pH grâce à une forte "surtension" de dégagement d'hydrogène. L'autodécharge sera donc limitée.

Il existe des métaux courants plus électropositifs et plus capacitifs, Ex : Mg, Al. Mais leur réactivité est trop grande. Dans une pile aqueuse, ils doivent être passivés pendant le stockage et

après mise en service l'autodécharge devient très importante. On ne peut donc pas envisager de meilleur métal que le zinc pour les piles en milieu aqueux, seul milieu répandu dans le "grand public".

MnO₂ est un oxyde naturel, stable, peu coûteux. Il n'est pas toxique. Son insolubilité absolue dans un grand nombre de milieux, ainsi que celle de ses produits de réduction, évite une autodécharge rapide. Il possède une structure cristalline "ouverte" qui permet la diffusion interne des "cations" H⁺ (ou Li⁺), diffusion nécessaire pour aller au delà d'une simple réduction en surface du matériau. Il est également conducteur électronique. Il possède donc les 2 qualités requises pour une masse active positive : conduction ionique et électronique (cette dernière étant généralement augmentée par addition de carbones ou de graphite, meilleurs conducteurs). Sa grande densité lui confère une capacité volumique importante.

La gélification de l'électrolyte en 1886 par Carl Geissner a permis l'essor de la pile "sèche", utilisable dans n'importe quelle orientation, et l'utilisation des piles dans les matériels "portables".

Le fonctionnement du couple Zn / MnO₂ en milieu alcalin est connu depuis très longtemps (1882), mais ce n'est qu'après 1950 que le besoin de piles de puissance pour l'alimentation des magnétophones a provoqué son développement industriel. Entre temps, la pile "Leclanché" a longtemps gardé une prédominance presque absolue dans le marché des piles "grand public". Les piles alcalines s'imposent progressivement : 50 % du marché aujourd'hui contre 25 % en 1982. Salines ou alcalines les piles "grand public" se présentent essentiellement sous trois formes cylindriques, plates et parallélépipédiques.

En France, toute la série de piles est fabriquée aux formats usuels : R6, R12, R14, R20, par Ralston Energy System qui a racheté Wonder et les marques Mazda et Cipel en 1989. Le format R12 (en France seulement) sert à la fabrication des piles plates de 4,5 V. Les autres formats les plus classiques sont les boutons SR 44, la pile 6 F 22 (9 V) qui contient 6 éléments parallélépipédiques en série et le format cylindrique LR3, plus petit que la R6 et très utilisé dans les télécommandes.

3. Pile Leclanché

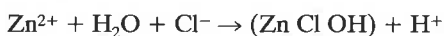
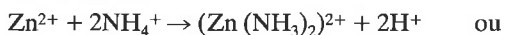
La pile "Leclanché" est toujours le moins coûteux et le moins dangereux des générateurs électrochimiques. Elle utilise le système :

Zn / ZnCl₂, NH₄Cl aqu // NH₄Cl / MnO₂ / carbone, tension nominale : 1,5 volt.

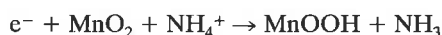
Le boîtier en zinc sert d'anode.

La capacité est limitée par MnO₂ pour éviter que le boîtier ne se perce.

A la décharge, le compartiment anodique s'acidifie par hydrolyse du ZnCl₂ formé :



Cependant le compartiment cathodique devient basique :



La différence de pH peut facilement atteindre 7 unités correspondant à une polarisation de 0,420 volt (60 mV / pH). La tension aux bornes en fonctionnement est donc généralement comprise entre 0,9 et 1,2 volt selon le régime. Après usage, la tension aux bornes remonte progressivement au fur et à mesure que la diffusion diminue puis annule le gradient de pH.

Les performances des piles Leclanché dépendent de deux facteurs principaux : la qualité du MnO₂ et la quantité de ZnCl₂ dans l'électrolyte par rapport à NH₄Cl. Sans ZnCl₂, les performances à froid (0 °C et au-dessous) sont mauvaises, mais NH₄Cl

tamponne mieux que ZnCl₂ le pH au voisinage de l'anode de zinc. Ainsi, avec les électrolytes riches en ZnCl₂, ou lorsque la pile est déchargée, même partiellement, le pH à l'anode devient plus bas, ce qui provoque une accélération de la corrosion, donc du dégagement d'hydrogène. Quand la pile est complètement déchargée, la production d'hydrogène peut augmenter sensiblement la pression interne et provoquer des fuites d'électrolyte par les joints ou par les trous qu'une corrosion par piqûres a pu percer dans le boîtier.

L'électrolyte, corrosif, abîme les connexions électriques si la pile est laissée dans l'emplacement de l'appareil à alimenter. Il n'est donc pas recommandé d'utiliser des piles "Leclanché" dans les appareils électroniques coûteux. Pour cette raison, les constructeurs d'appareils suggèrent d'enlever les piles si l'appareil doit être laissé en stockage prolongé, et les constructeurs de piles veillent à réduire la corrosion.

Pour cela, il faut utiliser un MnO₂ aussi pur que possible. Le minerai naturel est utilisable, mais il contient du fer, du nickel, du cuivre et d'autres métaux. Dissous dans l'électrolyte, le fer diffuse et se dépose sur le zinc où il constitue une zone privilégiée de réduction des protons en hydrogène (accélération de la corrosion). Le minerai MnO₂ est normalement lavé en milieu acide pour éliminer les métaux solubles, mais un meilleur produit est obtenu par traitement chimique.

Un traitement thermique transforme MnO₂ "naturel" en Mn₂O₃, ce qui détruit complètement le réseau cristallin ; Mn₂O₃ est ensuite attaqué à l'acide sulfurique et subit une dismutation en sulfate de manganèse, MnSO₄, soluble et en MnO₂ dit "chimique" de structure très poreuse. En même temps, l'attaque acide dissout beaucoup d'impuretés qui faciliteraient l'autodécharge des piles à MnO₂ "naturel".

Le sulfate de manganèse, purifié, peut être converti à nouveau en MnO₂ dit "électrochimique" par oxydation anodique. Sa structure présente beaucoup de défauts, ce qui le rend très réactif. C'est la plus appréciée des 3 variétés de bioxyde de manganèse.

Pour ralentir encore la corrosion du zinc, celui-ci est parfois légèrement amalgamé. On connaît les méfaits écologiques du mercure. Bien que chacune en contienne peu, les piles font partie des produits de grande consommation et, pour cette raison, se trouvent rejetées dans les ordures ménagères, où le mercure peut se concentrer. Les fabricants ont donc cherché à en minimiser la quantité ou à le supprimer. La société française Wonder a été la première au monde à commercialiser en 1987 une pile dite "verte" dans laquelle le mercure était remplacé par une faible quantité d'un tensioactif organique inoffensif, capable, comme le mercure, de réduire fortement la corrosion du zinc dans les piles salines et alcalines. Le brevet français 2.567.328 du 4 juillet 1984, détenu par Wonder, concerne le remplacement total du mercure des piles salines et celui partiel des piles alcalines par un composé perfluoré éthoxylé dénommé F1 et commercialisé par Atochem. Pour cette action, Wonder a été distingué par un prix de l'environnement en France, puis par les communautés européennes, et a reçu enfin la distinction du Mark d'Or en Allemagne.

Tous les constructeurs ont commencé à réduire les taux de mercure, mais l'enquête récente de "50 millions de consommateurs" (n° 235 de janvier 1991) montre que des piles salines contiennent encore du mercure. Il est vraisemblable qu'il sera prochainement totalement éliminé des piles salines en Europe.

Les performances des piles "Leclanché" ne sont pas excellentes, surtout à fort régime. Outre la polarisation due à la variation de pH, la diffusion des protons dans MnO₂ limite très fortement la puissance disponible et bloque le générateur très rapidement à fort régime avant d'avoir épuisé sa capacité électrochimique. La compétition avec les piles alcalines a conduit les fabricants à améliorer sensiblement les performances des piles "Leclanché". Le mouvement a été principalement provoqué par IJCAR en 1983, et porte principalement sur la technologie de fabrication (plus de matière chimique active dans le même volume), la qualité du MnO₂ et l'augmentation de la teneur en ZnCl₂, tout en

conservant un coût modéré. Les fabricants français ont rapidement suivi.

Beaucoup moins chères que les piles "alcalines", les piles "salines" sont très performantes pour les applications intermittentes (sonneries ménagères, lampes de poche) et à très faible régime (horlogerie, décharge en 200 h), avec des capacités comparables aux alcalines. Leurs performances s'effondrent en régime fort (décharge en 5 heures) et continu (radiocassettes, magnétophones), applications pour lesquelles elles ne sont pas adaptées.

Elles sont considérées comme inoffensives en usage normal (sauf la corrosion au stockage des piles déchargées) et très peu dangereuses en usage abusif, par exemple montée à l'envers dans une série, en tentative de recharge, ou jetées au feu.

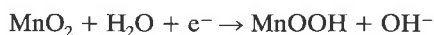
4. La pile alcaline

Elle a été conçue et développée pour fournir de la puissance. Bien qu'utilisant le même couple électrochimique que la pile Leclanché, elle s'en distingue très nettement par sa conception et ses performances.

L'électrolyte, constitué d'une solution de potasse à 40 %, un peu plus concentré que pour l'accumulateur nickel-cadmium, est un bon conducteur ionique, même à froid (-40 °C) ; il est par ailleurs saturé en zincate pour ralentir la corrosion du zinc et gélifié par un épaississant tel que l'hydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose ou des dérivés acryliques.

Le bioxyde de manganèse, plus pur et plus actif que celui utilisé pour la pile "Leclanché", est "activé chimique" ou de préférence "électrochimique". Mélangé à du graphite, il est comprimé sous forme d'anneaux cylindriques qui sont empilés en force dans un godet d'acier nickelé servant de collecteur positif. L'intérieur libre du cylindre de MnO₂, doublé d'un sac séparateur en fibre synthétique, est rempli par la masse négative constituée de poudre de zinc et de la solution de potasse saturée de ZnO. Une tige centrale en laiton sert de collecteur négatif de courant.

A l'électrode positive, la réduction de MnO₂ génère des ions OH⁻ :



à l'électrode négative, ils sont consommés :



Le potentiel en circuit ouvert vaut environ 1,55 volt à l'état initial.

La qualité du bioxyde utilisé, la dispersion du zinc et la conductibilité de l'électrolyte expliquent, pour une part, la puissance disponible. La faible variation de la concentration de l'électrolyte au cours de la décharge explique que la capacité dépende peu de la cinétique de décharge, contrairement à celle de la pile "Leclanché", dont la capacité n'est bonne qu'en décharge intermittente ou à faible puissance. La décharge s'arrête quand la percolation électronique entre les grains de zinc n'est plus assurée. Un compromis judicieux entre la conductance du zinc et celle de l'électrolyte permet d'obtenir une consommation régulière de la masse anodique de l'extérieur vers l'intérieur, et d'obtenir une consommation totale du zinc même à forte puissance.

La corrosion du zinc pur divisé serait très rapide s'il n'était protégé par la présence d'un peu de mercure. Mais la présence de ce métal pose un problème écologique sérieux car les piles usagées sont généralement évacuées dans les ordures ménagères. Un projet de directive du Conseil européen du 7 juin 1990 concernant les piles et les accumulateurs usagés, prévoit l'interdiction au 1^{er} janvier 1993 des piles alcalines contenant plus de 0,025 % en poids de mercure. Les piles alcalines sans mercure commencent à apparaître sur le marché. L'amélioration écologique se fait toutefois aux dépens de la conservation et de la puissance.

A l'état neuf, il est dangereux de court-circuiter une pile alcaline. L'énergie est intégralement transformée en chaleur à l'intérieur

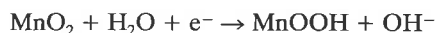
de la pile, et la puissance est suffisante pour que la température monte vite et augmente la pression interne, ce qui provoque l'ouverture de la soupape de sécurité.

En général, la quantité de zinc est limitante, ainsi quand la pile est complètement déchargée, le zinc a disparu, la corrosion cesse, il n'y a donc plus le risque, comme dans le cas de la pile "Leclanché", de surpression interne due au dégagement d'hydrogène provoquant un suintement d'électrolyte corrosif.

Cependant, la vitesse de corrosion du zinc est telle qu'il n'est pas possible de construire la pile complètement étanche. Il est donc prévu que l'hydrogène formé puisse s'échapper par un évent. En principe, l'électrolyte, gélifié, ne peut s'échapper par cet évent. L'autodécharge est en principe assez faible, de l'ordre de 5 % par an à 20 °C, sa limitation exige un contrôle strict de la pureté des matériaux et de la propreté des matériels de production. Du fait de l'autodécharge, il n'est pas possible de garantir la capacité résiduelle d'une pile. Comme il est déconseillé d'associer des piles de capacités différentes, il est donc souhaitable, dans les appareils, de remplacer simultanément les piles usagées par un nombre équivalent de piles neuves du même lot, présentant toutes les mêmes caractéristiques.

Chaque pile est examinée avant sa commercialisation : tension à vide et courant de court-circuit sont vérifiés. Cependant, la valeur exacte de la capacité d'une pile au moment de l'utilisation reste mal connue et difficile à prévoir. Une pile neuve contient environ 230 Wh/dm³ et peut être déchargée avec cette capacité au régime C/5 (en cinq heures). Au même régime une pile "Leclanché" de même volume serait environ 4 fois moins capacitive. La pile alcaline, malgré son prix 2 fois plus élevé, est donc plus économique que la saline pour les applications de puissance, ou à basse température. Ce n'est pas vrai en régime lent (horlogerie) ou intermittent (sonneries). Le risque de fuite est également bien moindre dans le cas des piles alcalines, ce qui est important pour l'alimentation des appareils électroniques coûteux : lecteur de disque compact, ordinateur portable, appareil photographique...

En principe la réaction :



est réversible dans une certaine mesure. Parmi les nombreux travaux sur MnO₂, ceux soutenus par le PIRSEM (CNRS) ont permis d'identifier les variétés les mieux réversibles. Jusqu'à présent toutes les tentatives de commercialisation d'accumulateurs Zn / MnO₂ ont échoué, car cet accumulateur est trop sensible à la surdécharge et sa capacité baisse de cycle en cycle et devient rapidement trop faible. Rien n'indique la proximité d'une commercialisation de générateurs alcalins rechargeables à base de bioxyde de manganèse, cathode maintenant utilisée pour les accumulateurs à anode de lithium. Pour le moment, il faut bien se garder de vouloir recharger des piles alcalines usagées, elles ne sont pas construites pour cela, le risque est grand d'électrolyser l'électrolyte en mélange tonnant hydrogène / oxygène, pouvant exploser sous l'effet de la chaleur de la recombinaison. Si la réversibilité des réactions électrochimiques ne peut pas être utilisée pour la recharge des piles alcalines, c'est cependant elle, en partie, qui leur permet d'être puissantes, grâce à la valeur élevée des courants d'échange et donc aux transferts rapides d'électrons aux masses actives négatives et positives.

5. Piles aluminium ou magnésium/bioxyde de manganèse

En dépit d'un potentiel théorique intéressant, d'un équivalent électrochimique élevé, d'une faible densité et d'un bas coût, ni l'aluminium, ni le magnésium n'ont pu réussir à se placer sur le marché des piles "grand public". Ou le métal est complètement passivé par son film d'oxyde, ou il est attaqué par la solution d'électrolyte qui l'élimine.

Des piles magnésium/MnO₂ de type amorçables ont été réalisées pour des usages militaires. Le potentiel théorique se situe vers 2,9 V, mais la tension en circuit ouvert n'est que de 2 V, limite pratique des tensions par élément en électrolyte aqueux. La puissance est élevée, mais la durée de vie après amorçage est courte.

Du fait de sa réactivité, l'aluminium, comme le magnésium, peut s'employer massif ou en feuille. De nouveaux alliages d'aluminium, à vitesse de corrosion ralentie, ont amélioré les performances, notamment les rendements faradiques des générateurs habituellement de forte puissance et de haute énergie spécifique. Cependant, ils ne peuvent être construits que réalimentables ou amorçables. Les développements les plus intéressants concernent les générateurs militaires amorçables aluminium / oxyde d'argent pour la propulsion des torpilles, et les générateurs aluminium / air qui peuvent être alimentés en continu par un barreau d'aluminium ou, dans la version Sorapac alimentés par des billes d'aluminium dans un électrolyte à circulation. Pour être mécaniquement rechargeables, ces générateurs doivent être conçus en prévoyant l'élimination des oxydes et hydroxydes d'aluminium.

Les applications civiles concernent les réémetteurs radio - télévision isolés, pour lesquels la société anglaise Chloride commercialise des générateurs aluminium-air. Des générateurs font l'objet de nombreuses études pour le véhicule électrique, mais ne sont pas commercialisés.

6. Les piles zinc-air

En France, elles sont fabriquées par la SAFT dans son usine de Poitiers. Elles comportent un électrolyte salin (plus économique) ou alcalin (plus performant). Des piles zinc-air de fortes capacités, jusqu'à 3 000 Ah, sont disponibles. L'anode est alors en zinc massif. Les versions les plus connues du public concernent les alimentations des clôtures électriques pour les troupeaux. Elles servent également pour l'alimentation des balises radio isolées et des signalisations de chemin de fer, dans leur version électrolyte alcalin, spécialement pour les pays froids.

Des piles boutons et leurs associations sont fabriquées pour le marché "grand public" (en particulier pour les prothèses auditives). Dans ce cas l'anode est une suspension de poudre de zinc dans de la potasse gélifiée. La cathode comporte le container positif, avec les trous d'accès pour l'air, bouchés avant la mise en service, la couche de distribution de l'air et l'électrode à air proprement dite. La cathode fonctionne avec l'oxygène de l'air, le générateur contient donc essentiellement la masse anodique en zinc, ce qui lui confère une densité d'énergie, volumique et massique, très élevée, jusqu'à 900 Wh/dm³.

L'électrode à air est généralement réalisée en carbone poreux, activé, de grande surface spécifique. La puissance disponible dépend beaucoup de sa qualité et de la géométrie de la construction de la pile qui facilite ou non la circulation de l'air et la consommation uniforme du zinc. En général, il n'est pas économique d'utiliser des catalyseurs à base de métaux précieux, et le fonctionnement de l'électrode à air est lent, irréversible, avec un potentiel mal défini, voisin de 1,4 volt en circuit ouvert. La puissance massique de la pile zinc-air est donc en général très faible, elle dépend également de contraintes liées à l'environnement : température, humidité, carbonatation de l'électrolyte lorsqu'il est alcalin. La conservation est très bonne jusqu'à la mise en service par ouverture des accès d'air (activation). L'autodécharge peut se produire ensuite par diffusion de l'oxygène dissous jusqu'au zinc. Les plus grosses piles peuvent cependant fonctionner plusieurs années.

Les principaux avantages de ce générateur sont :

- forte densité d'énergie volumique,
- faible coût du watt-heure,
- bonne conservation avant activation,
- courbe de décharge plate.

Le principal inconvénient est sa puissance volumique faible, pouvant diminuer au vieillissement selon la qualité de l'électrode à air.

7. Autres piles à forte densité d'énergie volumique

Outre l'intérêt général de concentrer la source d'énergie dans le plus faible volume possible, le développement de l'électronique intégrée a conduit à une demande élevée en générateurs électrochimiques miniaturisés : piles "boutons" pour l'alimentation des montres, calculatrices, dispositifs d'affichage... Les piles "boutons" grand public sont à anodes en poudre de zinc (amalgamé) (capacité limitée par l'anode) à électrolyte alcalin (soude ou potasse). L'objectif est de dépasser 230 Wh/dm³ capacité volumique des piles Zn-MnO₂ alcalines. La corrosion possible du zinc empêche de les construire rigoureusement étanches.

7.1 Pile Zn-HgO

Introduit en 1940 par Mallory-Ruben, (Duracell), le système électrochimique est :



La composition de l'électrolyte et la tension en circuit ouvert restent constantes pendant la décharge (étalon de tension). La formation de mercure assure une bonne conductivité de la masse cathodique. La décharge fait appel à la réduction des ions Hg²⁺ dissous. Cette solubilité est faible ce qui limite la puissance, surtout à froid (1 mA pour les piles boutons). Mais la solubilité non nulle des ions Hg²⁺ entraîne une certaine autodécharge. La capacité atteint 550 Wh/dm³. La courbe de décharge est très plate et elles sont utilisées comme étalon de tension.

7.2 Piles Zn-Ag₂O et Zn-AgO

Le système a été introduit en 1960 par Union Carbide (UCAR) :



Beaucoup plus coûteux que Zn / HgO, il apporte des avantages parfois indispensables : tension nominale plus importante > 1,5 volt, et surtout puissance importante, liée en partie à la plus grande solubilité du cation Ag⁺ et en partie à la formation d'argent métallique, bon conducteur, pendant la décharge. Des générateurs de grande taille, très puissants (> 2,5 kW/kg), ont été construits avec ce système, plusieurs fois rechargeables. Des boutons Zn/Ag₂O peuvent fournir des impulsions brèves de 100 mA pendant 1 à 2 secondes. La capacité est de l'ordre de 500 Wh/dm³. Elle peut être augmentée et atteint 600 Wh/dm³ en utilisant un mélange Ag₂O + Ag₂O₂ dans la masse cathodique. Leur autodécharge est plus rapide que celle des piles au mercure et leur tension moins bien définie, ce qui ne gêne pas les applications habituelles.

L'alimentation des montres est la principale utilisation de ces générateurs pour le grand public. Les piles à l'argent, assez puissantes pour alimenter les montres à éclairage nocturne, ont tendance à supplanter les piles au mercure. Les piles usagées sont collectées et stockées. Il n'y a pas de constructeur français.

8. Perspectives à propos des piles "grand public"

Le système zinc-MnO₂ - milieu aqueux ne paraît pas menacé dans les années futures. Prochainement, il sera vendu absolument sans mercure sous ses deux versions : la pile "Leclanché", économique, et la pile "alcaline", puissante. Cependant la pile

saline cède régulièrement du terrain à la pile alcaline, cela prouve que les besoins de générateurs économiques sont relativement limités. Cela peut tenir aussi à la qualité parfois moins bonne de la construction des piles salines, avec des risques de fuite que l'utilisateur n'accepte pas et qui l'orientent vers l'achat des piles alcalines, beaucoup plus fiables. La recherche de la qualité et de la fiabilité est d'ailleurs un des soucis premiers des constructeurs européens de piles alcalines face à leurs concurrents japonais.

La faible puissance des piles "Leclanché" s'accommoderait bien d'une "recharge" par l'air de la masse cathodique. Des recherches sont en cours, elles conduiront à une forme plus performante du zinc - air en puissance instantanée. La pile alcaline rechargeable semble plus éloignée à cause des difficultés du contrôle de la charge et de la profondeur de décharge, difficultés incompatibles avec une utilisation grand public.

La concurrence principale des piles alcalines se situe au niveau des "piles" rechargeables, actuellement des accumulateurs nickel-cadmium, moins capacitifs, mais plus puissants. Or, il ne semble pas que l'évolution aille dans le sens de l'augmentation de la puissance des piles alcalines, il faut pour cela un zinc très divisé, donc amalgamé pour éviter l'autodécharge. Cependant la sujétion de la recharge est encore inacceptable pour beaucoup d'utilisateurs qui préfèrent les piles "jetables", par ailleurs beaucoup plus capacitives.

Le besoin de piles de capacité importante, connue avec certitude, de capacité résiduelle connaissable, est encore limité dans le grand public : à long terme, il entraînera une partie du marché vers des piles au lithium adaptées. C'est une des raisons de la présence sur le marché de piles 1,5 V Li / FeS₂, aussi capacitives que Zn / AgO, mais dont l'autodécharge est, en principe, très faible et qui peuvent être directement substituées aux piles alcalines de même format. Leur part de marché, encore très faible, ne semble pas cependant augmenter très rapidement.

E. LES GÉNÉRATEURS SPÉCIAUX

Il s'agit, à chaque fois, de cas particuliers où une application déterminée commande l'utilisation d'un générateur adapté au coût éventuellement élevé. Ils seront classés en : générateurs au lithium, y compris piles à déclenchement thermique ; accumulateurs au lithium, y compris générateurs à électrolyte solide polymère et super-condensateurs ; générateurs spatiaux ; accumulateurs à haute température ; piles à circulation d'électrolyte. L'accent sera mis sur les objets effectivement commercialisés, en indiquant les perspectives industrielles et les études en cours, dans la mesure où elles sont connues. Les entreprises françaises ont toujours été très actives dans ce domaine.

Parmi les résultats récents citons : la production en très grande quantité de piles Li / SO₂ par SAFT America, la mise au point d'un nouveau matériau de cathode pour pile à déclenchement thermique, le VOC, le développement d'un accumulateur au lithium et la qualification par l'Agence Spatiale Européenne (ESA) des accumulateurs spatiaux Ni / H₂ haute pression, tous les trois par SAFT France.

1. Piles et accumulateurs au lithium

1.1 De l'intérêt du lithium

Le lithium possède deux avantages évidents :

Un potentiel standard, le plus bas de tous les éléments :

$$E^0 = -3 \text{ V} / \text{ENH}$$

une capacité massique très élevée : 3,87 Ah/g [8,9].

La valeur du potentiel standard dépend en fait du milieu, car il est lié à l'énergie de solvation du cation Li⁺ ou à l'énergie réti-

culaire du sel de lithium formé, énergies toujours assez élevées en raison du champ électrique élevé à la surface de l'ion Li⁺ de petite taille.

Le lithium possède deux autres avantages, moins évidents, mais aussi déterminants : une grande facilité de mise en œuvre et, surtout, une passivation remarquablement réversible. Le lithium, très malléable, se travaille commodément à l'air sec. A l'air humide, il se nitrure et devient dur, cassant et dangereux. Il est donc manipulé en "salle sèche". Sa réactivité avec l'azote et l'eau impose la fabrication de générateurs rigoureusement étanches, ce qui est une sécurité pour les applications qui craindraient les fuites d'électrolyte corrosif.

A cause de sa très grande réactivité, le lithium est thermodynamiquement instable dans presque tous les milieux. Mais de nombreux milieux liquides non aqueux forment, à la surface du lithium, une couche de passivation insoluble et étanche qui protège le métal contre toute attaque ultérieure. Il se forme, par exemple, une couche de chlorure de lithium LiCl dans les générateurs Li / SOCl₂. Dans ce composé ionique, les anions, de grande taille, sont jointifs, mais le cation lithium, de petite taille, migre facilement de site en site : la couche de passivation possède donc une conductivité ionique et constitue, à proprement parler, un électrolyte solide séparant le lithium métal de la masse active positive. Lors de la fermeture du circuit électrique extérieur, à la mise en service de la pile, les ions Li⁺ migrent sous l'effet du champ électrique et permettent la réaction électrochimique de décharge $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$. Le volume spécifique du métal lithium étant beaucoup plus élevé que celui de l'ion, la couche de passivation se fissure au cours de la décharge et, même si le métal mis à nu se repasse immédiatement, la couche de passivation reste mince et gêne peu le passage des ions. Cette passivation est la cause d'un certain retard à obtenir la tension de fonctionnement convenable à la mise en service après un temps de stockage prolongé, délai variable selon la nature de la pile et l'habileté du constructeur. Cet électrolyte solide, formant couche de passivation, permet également la recharge des accumulateurs au lithium, le métal se formant à l'abri de cette couche. Bien sûr la rupture et la formation du film de passivation, lors des modifications de volume qui accompagnent la charge et la décharge, entraînent un manque à 100 % du rendement faradique. Ce manque est largement compensé par les qualités essentielles des générateurs au lithium. La couche de passivation se reforme après ouverture du circuit ce qui permet un usage intermittent, elle empêche l'autodécharge, beaucoup plus faible pour les générateurs au lithium que pour les générateurs en milieux aqueux, elle permet l'utilisation de cathodes à potentiel élevé et donc de construire des générateurs de tension bien plus élevée que le domaine de stabilité de l'électrolyte.

Les générateurs au lithium comportent les piles à cathode liquide, de fortes capacité et puissance, les générateurs à électrolyte organique, les piles à déclenchement thermique et les générateurs à sels fondus.

1.2 Les piles à cathode liquide

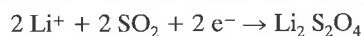
Deux couples principaux se partagent le marché des piles à cathodes liquides :

le couple lithium - anhydride sulfureux, Li / SO₂, et le couple lithium - chlorure de thionyle, Li / SOCl₂. Dans les deux cas la conductivité importante, même à froid, des électrolytes utilisés permet de construire des générateurs de puissance.

1.2.1 Le couple lithium - anhydride sulfureux

Ce générateur n'est pas construit en France, mais la filiale SAFT America d'Alcatel Alsthom en est le plus important constructeur mondial, elle le produit aux USA par millions d'exemplaires pour l'armée américaine. L'anode est en lithium, la cathode est une masse poreuse de carbone de grande surface spécifique imprégnée d'un liquide constitué par un mélange d'acétonitrile

(solvant), de bromure de lithium (sel) et d'anhydride sulfureux (oxydant). Au départ, l'électrolyte contient 64 % en poids de SO₂ et une mole par litre de LiBr. Sa conductivité varie de 0,02 à 0,1 ohm⁻¹.cm⁻¹ quand la température varie de - 60 à + 100 °C. Un séparateur, en polypropylène microporeux par exemple, empêche les courts-circuits entre anode et cathode. Le générateur est généralement construit spiralé pour obtenir une puissance élevée. Les problèmes technologiques de construction sont considérables, liés au caractère corrosif de l'électrolyte et à la pression de vapeur de SO₂ qui peut atteindre 30 atm à 100 °C, pression limite avant l'ouverture de la valve de sécurité. Il se forme, à la surface du lithium, une couche de passivation en dithionite de lithium très peu soluble, le dithionite précipite progressivement au cours de la décharge dans la cathode poreuse :



La réaction est théoriquement réversible et de nombreux laboratoires industriels essayent de mettre au point un accumulateur Li / SO₂, dont le développement se heurte à des problèmes de sécurité considérables. Le générateur présente une tension de 3 volts en circuit ouvert et peu de délai à la mise en service. Au format R 20, on atteint une énergie spécifique de 330 Wh/kg soit 525 Wh/dm³, la résistance interne est voisine de 0,8 ohm à température ordinaire. L'autodécharge est faible, 10 % environ en cinq ans. Il est prisé pour sa possibilité de fonctionner à très basse température, officiellement - 54 °C, record de tous les générateurs commercialisés. Il est utilisé pour cela lors des expéditions polaires (à peu près la seule utilisation civile de ce couple), il peut fonctionner officiellement jusqu'à la température maximum de 70 °C. Il n'existe pratiquement pas d'applications civiles, car ce générateur a la réputation d'être dangereux en cas d'usage abusif. Il semble, en effet, que le dithionite de lithium très divisé formé à basse température puisse exploser sous l'effet d'un réchauffement brutal, d'un choc violent, ou d'une mise en surdécharge, situation qui forme du lithium divisé dans la masse cathodique. Outre les dégâts mécaniques éventuels, une explosion envoie dans l'environnement des gaz toxiques et corrosifs, ce qui n'est évidemment pas souhaitable. Néanmoins, l'armée américaine le considère comme un couple parvenu à maturité et fiable, c'est la pile à tout faire de l'armée : transmissions, émission de signaux de secours, alimentations électriques des munitions "intelligentes"... Elle a, bien entendu, organisé la collecte et la destruction des piles usagées.

Au cours du 34^e "International Power Sources Symposium", (25-28 juin 1990 à Cherry Hill, New Jersey), on note 3 communications concernant ce couple, une sur la mise au point de batteries résistant aux chocs thermiques (- 55 à + 85 °C), mécaniques (50 G, 10 ms) et aux vibrations (10 G de 5 à 2000 Hz), une autre sur les applications possibles, y compris spatiales, et la dernière sur la mesure de l'état de charge par impédancemétrie. On y trouve également 3 communications sur les recherches concernant les générateurs rechargeables Li / SO₂.

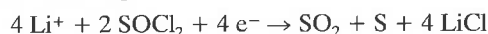
En juillet 1989, l'armée américaine avait commandé à SAFT pour 14 243 040 US \$ de générateurs Li /SO₂ après une commande d'environ 28 millions de dollars en 1988. SAFT n'est pas le seul fournisseur en Amérique, mais actuellement le plus important [10].

1.2.2 Le couple lithium - chlorure de thionyle

L'histoire du couple Li /SOCl₂ en générateur électrochimique a commencé en 1969 avec la description, par J.P. Gabano en France, d'un accumulateur au lithium-chlore à électrolyte à base de SOCl₂. En 1972, Blomgren, en Allemagne, prend le premier brevet décrivant le système lithium, chlorure de thionyle, carbone. En France, les piles sont fabriquées par la SAFT, à Poitiers depuis environ dix ans, après un développement auquel sont associés les noms de J.P. Gabano et M. Broussely notamment. Les applications sont principalement militaires, mais le marché des applications civiles se développe : cela nécessite la mise en place d'un système de récupération des piles usagées. Les utilisations

principales sont l'électronique portable, les émetteurs radio, les jumelles infrarouge, l'alimentation des lasers pour la télémétrie, les capteurs... Les modèles commerciaux sont au format 1/2 AA, AA (R6), R14, R20, et un format spécial : diamètre 26 mm, hauteur 19 mm. Les capacités vont de 0,85 à 13 Ah pour une tension nominale de 3,5 V. La construction est de type bobine (forte capacité) ou spiralée (forte puissance), similaire à celle des piles Li / SO₂, avec un collecteur de courant en carbone poreux, pouvant comporter un catalyseur. Les problèmes technologiques de résistance à la corrosion, d'étanchéité et de soudure verre métal sont considérables.

La réaction cathodique admise s'écrit :



Le soufre et le chlorure de lithium, insolubles, précipitent progressivement dans la masse cathodique au cours de la décharge. La réaction n'est, évidemment, pas réversible.

Au format R 20, la capacité peut atteindre 660 Wh/kg, 1240 Wh/dm³, avec une résistance interne de l'ordre de 0,2 ohm ou moins. C'est le générateur commercial le plus puissant et le plus capacitif, il serait donc dangereux de le court-circuiter.

En effet, si la température interne atteint 180 °C, le lithium fond et réagit de façon explosive avec le chlorure de thionyle. Pour l'éviter, chaque batterie de piles est munie d'un fusible thermique, réversible, qui empêche le passage du courant au-dessus d'une certaine température, et chaque pile unitaire est munie d'un fusible ordinaire qui fond au-delà d'un courant maximum, ce qui rend alors la pile inutilisable. La capacité de la pile est limitée par la quantité de lithium, de façon à ce que la résistance interne n'augmente pas trop en fin de décharge, ce qui limite encore les risques d'explosion. Les piles Li / SOCl₂ sont actuellement considérées comme sûres et fiables. Les piles de faible puissance (AA et 1/2 AA) sont produites à plusieurs millions d'exemplaires par an, pour des applications de maintien de mémoire notamment. Les piles spiralées de forte puissance sont principalement utilisées par les militaires. Leur prix élevé reste un handicap à leur utilisation pour les applications civiles.

Le chlorure de thionyle forme, à la surface du lithium, une couche de passivation en chlorure de lithium qui croît lentement avec le temps (environ 0,5 à 1 % d'autodécharge par an), mais qui devient relativement résistante au passage des ions lithium, ce qui provoque un retard assez important à la mise en tension après un stockage prolongé à température élevée. Une solution a été apportée récemment par la SAFT en ajoutant à l'électrolyte LiAlCl₄ un anion complexe du type (ClSO₃)₄Al⁻ de grosse taille qui remplace des ions chlorure dans la couche de passivation et facilite la migration des ions lithium. Le retard à la mise en service est ainsi très atténué, même après des années de stockage. Comme les piles à SO₂, les piles au chlorure de thionyle peuvent fonctionner à très basse température, officiellement de - 40 °C à + 70 °C. Aux USA, de très grosses piles ont été construites (2 000 à 16 000 Ah) pour l'alimentation des silos Minuteman. Des piles analogues équiperont le vaisseau spatial Hermès et fourniront l'électricité nécessaire au retour sur terre en cas de panne des systèmes d'alimentation principaux.

Les études actuelles, en France en particulier, portent également sur les générateurs de forte puissance (plusieurs centaines de kW) avec circulation de l'électrolyte pour en assurer le refroidissement, principalement destinés à la propulsion des torpilles ou de petits véhicules sous-marins.

D'autres études portent sur le développement de générateurs Li /SO₂Cl₂, lithium-chlorure de sulfuryle, ou sur l'utilisation de composés interhalogènes comme BrCl en solution dans SOCl₂ ou SO₂. Ces systèmes seraient encore plus capacitifs, de tension plus élevée, théoriquement réversibles et potentiellement très puissants [11]. Mais il ne semble pas que ces générateurs soient encore très répandus. En 1991, des publications font état de recherches sur les piles lithium-fluorures d'halogènes, BrF₃ en particulier [12].

En France, les études sur les piles au lithium ont largement bénéficié du soutien de la DRET.

1.3 Les piles à électrolyte organique

De très nombreux travaux, partout dans le monde, ont porté sur la mise au point de piles au lithium à électrolyte à base de solvant organique. Au Japon, Matsushita a développé la filière originale $\text{Li}(\text{CF})_x$, aux USA, toutes sortes de cathodes à base d'oxydes et de sulfures ont été examinées, seul subsiste pratiquement le bioxyde de manganèse MnO_2 , en particulier développé par Sanyo au Japon. En France, la SAFT a commercialisé successivement les cathodes à base de chromate d'argent pour les stimulateurs cardiaques, d'oxyde de cuivre, de bismuthate de plomb, de MnO_2 et d'oxyphosphate de cuivre.

Tous ces générateurs fonctionnent sur le principe d'intercalation du cation lithium dans le réseau cristallin de la masse cathodique. Le produit d'intercalation peut être instable et évoluer spontanément, c'est le cas de $(\text{CF})_x$ (qui se transforme en fluorure de lithium insoluble et graphite conducteur électronique), de l'oxyde de cuivre, etc. L'intercalation dans MnO_2 est partiellement réversible, les systèmes complètement réversibles sont à la base du développement des accumulateurs au lithium (voir plus loin). Dans tous les cas, la conductivité relativement faible des électrolytes organiques et des masses cathodiques empêche d'obtenir des puissances élevées. Le but est, plus généralement, d'obtenir des énergies volumiques importantes pour remplacer des générateurs alcalins à base de zinc par des générateurs rigoureusement étanches, à autodécharge très faible et fonctionnant mieux à basse température, en pratique de -40 à $+70$ °C. Les générateurs 1,5 V à base de sulfures ont pratiquement maintenant tous disparu au profit des générateurs 3V nominal. Cependant Eveready, en 1989, a lancé sur le marché des éléments R6 spiralés Li / FeS_2 destinés à remplacer les piles alcalines pour les appareils de photo.

Les solvants organiques essayés sont très divers, le mélange carbonate de propylène, diméthoxyéthane est un des plus utilisés. Le carbonate de propylène passive le lithium par formation d'une couche de carbonate insoluble, il résiste bien à l'oxydation et sa constante diélectrique est assez élevée : 66. Le diméthoxyéthane solvate bien le cation lithium et diminue la viscosité de la solution. Il ne réagit pas avec le lithium et sa présence limite vraisemblablement les retards à la montée en tension. Les sels utilisés sont le perchlorate de lithium, toujours en faveur au Japon, l'hexafluoroarséniate de lithium aux USA, de plus en plus d'autres sels en France, trifluorométhane sulfonate par exemple, mais l'évolution n'est pas terminée. L'électrolyte ne sert qu'à transporter le cation lithium depuis l'anode jusqu'au site d'intercalation, il peut donc être présent en quantité limitée, l'usage du perchlorate de lithium ne présente pas de danger réel pour l'utilisateur de piles de petites dimensions et de faible puissance et ne pose pas les problèmes de pollution éventuelle des composés arséniés ou fluorés.

La capacité massique la plus élevée est obtenue avec $(\text{CF})_x$: 320 Wh/kg sous 2,8 V, mais l'énergie volumique la plus élevée l'est avec MnO_2 : 700 Wh/dm³, boîtier compris, sous 3 V. Ces deux systèmes se retrouvent dans les applications du maintien de mémoire, de l'alimentation en micro-électronique, en robotique, téléphone portable, ..., en concurrence avec les piles Li/SOCl_2 de petites dimensions et de faible puissance. Le couple lithium-chromate d'argent développé par la SAFT pour les stimulateurs cardiaques a disparu au profit du système lithium, iode, polyvinylpyridine qui n'est pas fabriqué en France. Le couple lithium-oxyde de cuivre de la SAFT utilise un électrolyte à base de dioxolane, l'autodécharge y est absolument nulle, même après quinze ans de stockage à 20 °C, les performances restent celles d'une pile neuve, très bonne en capacité : 750 Wh/dm³, mais faible en tension de service : 1,5 V.

La variante à l'oxyphosphate de cuivre présente une tension de service plus élevée 2,5 V et la stabilité du système est telle que la pile peut être utilisée aux températures les plus élevées compatibles avec le lithium (fusion à 180 °C), et probablement au-delà si le montage était conçu pour fonctionner avec du lithium liquide. Pour cette raison, les piles à l'oxyde de cuivre ou à l'oxyphosphate sont utilisées pour l'instrumentation des têtes de forage

pétrolières et les applications à température élevée jusqu'à 170 °C. Sur ce point, la SAFT commence à être concurrencée par une pile $\text{Li}(\text{CF})_x$ haute température de Wilson Greatbatch Ltd, société qui lui a déjà pris le marché du stimulateur cardiaque. Les piles $\text{Li}-\text{MnO}_2$ sont vendues par SAFT en format bouton, les piles $\text{Li}-\text{CuO}$ en format cylindrique avec des capacités allant de 70 à 550 mAh pour les boutons, de 1 400 à 3 300 mAh pour les piles cylindriques. La rentabilité de ces fabrications est difficile à assurer en France où peu d'appareils électroniques sont fabriqués.

En Europe, Hoppecke (RFA) et Varta fabriquent également des piles $\text{Li}-\text{MnO}_2$.

1.4 Les piles à déclenchement thermique

De très nombreux missiles utilisent des moyens de guidage et doivent posséder une alimentation électrique autonome. Celle-ci doit être absolument fiable, disponible sans délai au moment du tir et fournir son énergie en un temps relativement court, donc être puissante. Les piles à déclenchement thermique sont les systèmes actuellement les plus utilisés. Le couple calcium-chromate de calcium a presque complètement cédé sa place au couple $\text{Li}/\text{Al} - \text{FeS}_2$, plus capacitif. L'électrolyte est un eutectique type $\text{LiCl}-\text{KCl}$ qui fond à 352 °C avec un gélifiant : MgO ou SiO_2 . Sa conductivité ionique est excellente à cette température. La mise en température est assurée par une composition pyrotechnique, à base de perchlorate de potassium et de poudre de fer par exemple. La pile est constituée par un empilement de disques, tour à tour : collecteur de courant, cathode, électrolyte, anode, collecteur, combinaison pyrotechnique. L'oxyde de fer formé au déclenchement assure la conduction électronique entre les éléments placés en série. Un tel générateur peut être conservé 20 ans à froid. Il est conçu pour être opérationnel en une fraction de seconde, à partir d'une température ambiante de -50 °C à $+60$ °C. Le générateur doit résister aux chocs, aux accélérations et aux vibrations. Dans ces conditions, les capacités spécifiques obtenues sont relativement faibles, de 20 à 30 Wh/kg tout compris, mais la puissance fournie peut être très importante car les densités de courant peuvent dépasser 10 A/cm², bien supérieures aux densités de courant accessibles à température ordinaire. Ce sont des dispositifs très fiables, il y a peu d'applications civiles.

Il existe beaucoup de modèles et beaucoup de fabricants, car les fabricants de missiles, comme Matra, ont souvent une production de piles thermiques. Parmi les industriels des générateurs, la SAFT occupe également une place privilégiée avec ses usines en France, en Grande-Bretagne et aux USA. Les recherches sont actives dans deux directions principales :

- 1) trouver de nouveaux matériaux cathodiques à tension plus élevée,
- 2) réaliser des "éponges à lithium" permettant d'utiliser du lithium liquide et gagner encore 300 mV par rapport à l'alliage Li/Al .

Un nouveau matériau cathodique, mis au point chez Alcatel Alsthom Recherche, est maintenant opérationnel à la SAFT, il s'agit du VOC, obtenu par traitement thermique approprié d'un mélange de V_2O_5 , de carbone et d'électrolyte ; il fonctionne pendant toute la décharge à 2,15 V contre 1,8 V pour FeS_2 [13].

Parmi les "éponges à lithium" les espoirs placés sur les alliages lithium-bore, étudiés en particulier à l'USTL à Montpellier, (C. Belin, Laboratoire des matériaux minéraux) n'ont pas encore abouti, en raison principalement des difficultés de mise en œuvre.

Ce point reste très important pour le développement de piles au lithium fonctionnant à haute température. Outre l'alliage Li/Al solide à 500 °C, SAFT utilise actuellement un matériau composite fer-lithium liquide plus performant à forte puissance. La pile thermique calcium / $\text{LiCl}-\text{KCl} / \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, déclenchée par une composition pyrotechnique à base de zirconium et de chromate de baryum, reste utilisée pour les cas où une activation très rapide est nécessaire, associée avec une courte durée de vie de l'engin.

1.5 Les accumulateurs au lithium

Les performances des piles au lithium rendent très attrayantes celles imaginables pour des accumulateurs correspondants, leur réalisation s'est toutefois heurtée à de nombreuses difficultés. Les principales voies explorées sont l'accumulateur Li-SO₂, l'accumulateur lithium-composé d'intercalation avec 3 variantes : électrolyte liquide organique, électrolyte solide polymère, cathodes en polymères conducteurs, et enfin l'accumulateur à haute température.

Il n'y a pas de publications sur des travaux français concernant l'accumulateur Li-SO₂. Les recherches, principalement aux USA et au Canada, semblent s'orienter vers l'utilisation d'électrolytes à base de tétrachloroaluminates de lithium [14]. Il ne semble pas exister d'objets industriels disponibles.

1.5.1 Accumulateur lithium - composé d'intercalation

De nombreux composés minéraux, oxydes et sulfures métalliques, forment avec le lithium des composés d'insertion réversibles, conducteurs ioniques et électroniques, bons candidats donc pour jouer le rôle de matériaux cathodiques. Aux Etats-Unis, les premiers matériaux cathodiques étudiés étaient à base de sulfure de titane TiS₂, en France, à base de NiPS₃ à la suite des travaux de l'équipe du professeur Rouxel à Nantes à la fin des années 1970, matériaux lamellaires de préférence aux oxydes métalliques tridimensionnels jugés trop oxydants et trop lents à recharger. Exxon fut la première industrie à commercialiser un accumulateur Li-TiS₂ au format pile rechargeable, la vente fut arrêtée après une explosion dans ses ateliers, attribuée au perchlorate de lithium. Les études continuèrent en utilisant des électrolytes peu passivants du lithium, tétrahydrofurane et méthyl-2 THF aux USA, dioxolanne à Marcoussis (avec les cathodes NiPS₃ et MoS₃). De tels solvants sont en effet instables aux potentiels élevés nécessaires à la recharge des oxydes.

Moli Energy au Canada commercialisa ensuite, vers 1985, des accumulateurs Li-MoS₂ amorphe avec un électrolyte à base de carbonate de propylène et de carbonate d'éthylène. Les accumulateurs fonctionnaient, bien mais à une tension mal commode intermédiaire entre celle des sulfures 1,5 V et celle des oxydes 3,5 volts. Cependant, ils démontraient la possibilité d'utiliser des solvants passivants du lithium, résistant bien à l'oxydation, ce qui relança la course vers l'utilisation des oxydes. Si le développement des générateurs à base de TiS₂ et d'autres sulfures continue aux USA, on trouve de plus en plus d'autres accumulateurs : Li-MnO₂ chez Moli Energy et Sanyo au Japon, Li-Li_xCoO₂ chez Honeywell aux USA, Li-V₂O₅ chez NTT au Japon. En France les recherches concernant NiPS₃ et MoS₃ ont été arrêtées au profit du développement par SAFT Poitiers de générateurs Li-V₂O₅, Li-MnO₂ et Li-Li_xNiO₂ avec des variétés particulières de ces oxydes mises au point au laboratoire du professeur Lecerf à Rennes, les compositions exactes des cathodes n'étant pas toujours rendues publiques.

Toute une série d'accumulateurs disponibles de format R6 a été comparée aux USA par un laboratoire militaire [15]. En résumé les performances observées sont les suivantes à 25 °C et à 75 % de décharge de la capacité nominale : à 1 mA/cm² en décharge, 0,33 mA/cm² en charge.

	Tension moyenne Volts	Cyclabilité (estimation) cycles	Énergie spécifique Wh/kg
Li/NbSe ₃ :	1,90	200	71
Li/MoS ₂ :	1,70	300	50
Li/TiS ₂ :	2,17	> 120	91
Li/MnO ₂ :	2,90	> 100	87
Ni/Cd :	1,2	> 500	24

Les énergies spécifiques diminuent considérablement à plus forte puissance et à froid, ce qui n'est pas le cas avec le couple Ni/Cd. Elles seraient bien sûr plus élevées en format R 14 ou R 20.

Les accumulateurs au lithium n'en sont qu'à leur première phase de développement. La littérature fournit des exemples de performances bien supérieures à celles du tableau ci-dessus, mais annoncées par les constructeurs sur des prototypes, et non par les utilisateurs sur des éléments commercialisés.

Pour Li/TiS₂, LiAsF₆ 1,5 M dans le THF + Me-2 THF, EIC Laboratories annonce [16] en format R6 : 280 Wh/dm³, 150 Wh/kg, 2,15 V nominal, 1,2 Ah de capacité, poids 16 g, puissance 85 W/dm³ en régime C/3, 500 W/dm³ de puissance maximum, 250 cycles de plus de 1 Ah à 0,35 A de décharge jusqu'à 1,7 volt et 0,17 A de charge jusqu'à 2,7 volts, capacité de 1 Ah jusqu'à -30 °C, court-circuité l'accumulateur ne monte pas au-dessus de 120 °C, le séparateur en polyéthylène poreux ne permet pas une température supérieure à 140 °C sans dommage.

Le couple Li/Li_xCoO₂ (x ≥ 0,5) qui fournit près de 4 V est prometteur :

Honeywell annonce 170 Wh/kg en format R 20, [17] mais ce couple nécessite des solvants plus résistants que ceux actuellement utilisés.

A Poitiers, en format R 14, la SAFT dépasse 100 Wh/kg, 175 Wh/dm³, et 150 cycles sur des accumulateurs Li/V₂O₅ de capacité 1,4 Ah cyclant entre 3,8 et 2,8 V. Les études en cours sur les nouveaux matériaux d'électrode permettent d'espérer rapidement un gain de 50 % sur ces performances.

Les difficultés encore associées à ces dispositifs sont : la mauvaise cyclabilité du lithium, qui ne supporte pas les recharges rapides à forte densité de courant, la nécessité habituelle d'éviter surcharge et surdécharge, la faible puissance à froid et la maîtrise de la sécurité en utilisation, caractéristiques qui peuvent encore s'améliorer très fortement dans l'avenir.

1.5.2 Accumulateurs à électrolyte solide polymère

Ces dispositifs, non commercialisés à ce jour, sont basés sur une idée de Michel Armand (LIEES, CNRS Grenoble). L'objectif est d'obtenir des générateurs en fabricant économiquement des feuilles minces de grandes dimensions de chacun des constituants. Cela n'est concevable qu'à la condition d'utiliser un électrolyte "plastique".

Le polyoxyde d'éthylène (POE) dissout bien à l'état liquide de nombreux sels, dont ceux de lithium. Au refroidissement, l'analyse de la phase cristalline met en évidence des cations métalliques insérés dans une structure hélicoïdale macromoléculaire. Initialement, les chercheurs avaient espéré une conduction spécifique par ion lithium. Il n'en est rien : il a été démontré, depuis, que la conduction a lieu dans la phase amorphe avec un nombre de transport cationique inférieur à 0,5. Avec du POE non modifié, la conduction n'est suffisante, > 10⁻⁵ ohm⁻¹.cm⁻¹, qu'au-dessus de 60 °C, température de fusion du POE. Mais le mélange POE-sel de lithium conserve d'assez bonnes propriétés mécaniques au-delà de 60 °C, grâce à une réticulation physique due aux cristallites de sel solvaté. Comme c'est le cas avec d'autres étheroxydes, le lithium est stable vis-à-vis du POE et cycle assez bien au-dessus de 60 °C. Le POE est relativement stable vis-à-vis des oxydes métalliques.

Michel Armand (CNRS), la SNEAP (Elf) et Hydro-Québec se sont associés pour mettre au point un accumulateur au lithium à électrolyte solide polymère destiné au véhicule électrique en profitant du fait que cathode, anode et électrolyte peuvent être assemblés en couches très minces pour compenser la faible conductivité du milieu. Les résultats publiés concernent principalement le couple Li/TiS₂ à 80 °C et au-dessus. Simultanément Harwell (l'équivalent anglais du CEA) et un laboratoire danois s'associaient, soutenus par la Communauté européenne, pour développer un générateur similaire avec le couple Li/V₆O₁₃ et CF₃SO₂Li comme sel dissous, fonctionnant au dessus de 100 °C, visant également une application véhicule électrique. D'autres laboratoires s'orientaient vers la modification chimique du POE pour obtenir des électrolytes solides polymères conducteurs à

température ordinaire. Les danois développent également des mélanges de POE avec des solvants liquides tels le carbonate de propylène, ce qui fournit des gels de conductivité acceptable à température ordinaire.

Après quelques années de travail et l'apaisement des tensions pétrolières, le sort du véhicule électrique est devenu incertain et Elf s'est dégagé de l'affaire en revendant ses droits au constructeur de batteries japonais Yuasa qui déclare souhaiter fabriquer de petits générateurs souples et très minces (13th Power Sources Bornmouth, G.B., avril 1991). Les Communautés européennes se déclarent toujours intéressées par les potentialités du système pour le véhicule électrique et subventionnent les recherches en Grande-Bretagne et au Danemark. En France, le CEA serait intéressé par le système Hydro-Québec-Michel Armand et a entrepris une évaluation d'un montage bipolaire.

Il est raisonnable de penser que ce système puisse, à chaud, présenter des capacités analogues à celles des systèmes rechargeables à électrolyte liquide. Les résultats publiés font également état d'une cyclabilité remarquablement bonne : plus de 400 cycles avec réparation "automatique" des courts-circuits. Les dispositifs sont en effet cyclés à très faible densité de courant et très faible capacité surfacique, ce qui est favorable, mais les auteurs imaginent un processus de consommation des dendrites de lithium par dissolution des pointes sous formes d'électron solvate et légère conduction électronique locale qui consomme la dendrite par autodécharge [18]. L'idée de construire une batterie d'accumulateurs en montage bipolaire est ancienne mais n'a jamais pu être mise en œuvre commercialement.

Il est possible que l'utilisation de polymères facilite cette mise en œuvre ; quant à la température élevée de fonctionnement, ce n'est pas nécessairement un handicap pour une application "véhicule électrique" et peut faciliter le contrôle thermique de la batterie. Le projet reste cependant très controversé à cause de la mauvaise énergie volumique et de la faible valeur des conductivités de l'électrolyte, ce qui laisse subsister des doutes sur la puissance de la batterie et la possibilité de charge rapide, qualités très utiles pour une application "véhicule électrique".

1.5.3 Accumulateurs à cathode en polymères conducteurs

Il n'existe qu'un seul constructeur au monde fabriquant de tels accumulateurs : la société japonaise Bridgestone qui construit des éléments boutons de capacité nominale 4 mAh, cyclables efficacement sur 1 mA sous 1 mA au maximum, de tension comprise entre 3,3 et 2 volts. La cathode est en polyaniline, l'anode en alliage Li-Al.

Cependant, de très nombreux centres industriels dans le monde ont conduit ou conduisent des recherches sur les applications potentielles des polymères conducteurs au stockage électrochimique de l'énergie [19]. Les premiers chiffres publiés par les universitaires avaient laissé trop facilement croire que les accumulateurs à polymères conducteurs seraient capacitifs, puissants et bon marché. Cet optimisme doit être très fortement tempéré. Les capacités et les puissances offertes par les polymères conducteurs sont très inférieures à celles qu'offrent les matériaux inorganiques.

Toutefois, de nombreux polymères conducteurs sont crédités de bonnes performances en nombre de cycles à des potentiels adaptés à la fabrication de générateurs à électrolyte organique, notamment le polypyrrole, le polythiophène et la polyaniline. Pour cette raison, ils sont toujours considérés comme des candidats potentiels pour la fabrication de générateurs à anode de lithium ou de type supercondensateur. La tension, $> 3V$, et la pente de la courbe de décharge du bouton Bridgestone sont bien adaptées aux applications électroniques, et le matériau cathodique, la polyaniline, bon marché par rapport à certains matériaux évolués.

1.5.4 Supercondensateurs

Lorsqu'une électrode bloquante (pas de réaction électrochimique dans une certaine gamme de potentiel) est plongée dans un électrolyte et portée à un potentiel différent du potentiel de charge nulle, il s'établit à sa surface une "couche double électrochimique". Cette couche double assure la variation du potentiel entre l'électrode dont l'intérieur est équipotentiel (conducteur électronique) et l'électrolyte dont l'intérieur est également équipotentiel (conducteur ionique) en absence de courant électrique. A l'interface électrode-électrolyte le champ peut être très élevé ($> 10^{10} V/m$) et varie beaucoup sur de faibles distances.

A ces variations sont associées des charges électriques proches de la surface, comme pour les condensateurs électriques habituels. Ces derniers ont toutefois des densités de charge superficielles faibles. Au contraire, la couche double électrochimique peut présenter des charges superficielles fortes, correspondant par exemple à la présence à l'interface d'une couche d'anions non solvatés jointifs. Les capacités surfaciques sont typiquement de l'ordre de 10 à 40 $\mu F/cm^2$, ce qui est considérable, par contre, le domaine de variation possible du potentiel est faible, limité en pratique à la moitié du domaine d'électroactivité de l'électrolyte.

Ainsi un électrolyte aqueux, par exemple H_2SO_4 6 M, pourra supporter 0,6 V entre deux électrodes bloquantes de carbone sans réactions électrochimiques de réduction ni d'oxydation de l'eau (domaine d'électroactivité 1,23 V).

Si les électrodes ont des surfaces spécifiques élevées, les capacités obtenues peuvent l'être également. Un charbon activé qui possède une surface spécifique de 1 000 m^2/g permet, théoriquement, d'obtenir 400 F/g. En pratique les capacités dépassent rarement 100 F/g, ce qui est déjà considérable. La capacité dépend alors beaucoup de la possibilité pour l'électrolyte à supporter des tensions "élevées", actuellement environ 2 volts. Les générateurs correspondants portent le nom de supercondensateurs, en raison des capacitances élevées obtenues (farads par unité de volume). Les électrodes de ce générateur peuvent être soit deux électrodes bloquantes (supercondensateurs symétriques, potentiel moyen nul) ou une bloquante et une faradique (supercondensateur dissymétrique, potentiel moyen non nul).

Cela permet de réaliser des générateurs symétriques, stockant environ 16 kg/dm^3 , soit approximativement 3,5 Wh/dm^3 . Comme il n'y a pas de réaction électrochimique aux électrodes bloquantes, celles-ci ne vieillissent pas et peuvent, en pratique, subir un nombre de cycles indéfiniment grand, ce qui constitue leur avantage essentiel.

Comme les condensateurs, les supercondensateurs ont une capacité stockée fonction linéaire du potentiel aux bornes et sont caractérisés également par leur constante de temps (RC) et leur courant de fuite (autodécharge). Leur constante de temps est faible pour des générateurs électrochimiques (puissance élevée, décharge possible en quelques secondes) mais grandes devant celles des condensateurs qui servent aux applications électrotechniques en courant alternatif. Les courants de fuite dépendent de l'électrolyte, de la tension, de la température etc., Ils sont de l'ordre de 10 μA par farad. Les principales applications présentes des supercondensateurs sont réservées à l'électronique, par exemple sous forme d'association en série de 9 éléments 0, 6 V de 9 farads pour faire un supercondensateur 1 farad, 5 volts.

Les seuls constructeurs actuels sont japonais par exemple NEC et Matsushita qui incorporent directement les supercondensateurs dans les appareils qu'ils construisent. Les supercondensateurs à base d'acide sulfurique sont peu performants mais économiques et robustes. Les éléments les plus performants contiennent des électrolytes conçus pour les piles au lithium et fournissent un domaine d'électroactivité élevé et une autodécharge faible.

De nombreuses sociétés, dont les japonaises, examinent la possibilité d'associer aux électrodes positives en carbone activé des électrodes négatives de type intercalation de lithium dans un composé minéral, des carbones graphitiques en particulier. Par ailleurs, certains polymères conducteurs, comme le polypyrrole,

ont une caractéristique charge - potentiel analogue à celle des électrodes de supercondensateurs et peuvent présenter des capacités de l'ordre de 300 F/g ce qui est remarquablement élevé.

Il est donc raisonnable de penser que les performances des supercondensateurs vont rapidement s'améliorer et que de nouveaux modèles vont apparaître sur le marché pour les applications nécessitant puissance et nombre de cycles élevé mais pas une énergie spécifique élevée.

2. Les accumulateurs spatiaux

2.1 Introduction aux générateurs spatiaux

Les accumulateurs constituent un élément très important pour les lanceurs, sondes, véhicules, satellites et autres engins spatiaux. Deux qualités essentielles leur sont demandées la fiabilité et la longévité. De leur bon fonctionnement dépend en effet celui de l'engin tout entier, dont la fabrication et le lancement ont coûté des sommes astronomiques !

Pour les satellites, deux qualités secondaires sont également recherchées : la cyclabilité et l'énergie spécifique. Pour les satellites géostationnaires, il est prévu une longévité de quinze ans au moins. L'énergie et la puissance spécifique sont deux qualités importantes : la mise sur orbite du kilogramme coûte cher, l'accumulateur doit fournir de l'énergie pendant un temps limité, au maximum 90 minutes chaque jour. Pour les satellites en orbite basse, la cyclabilité et la puissance spécifique sont les plus importantes : le satellite est prévu pour durer 5 ans, mais la batterie doit faire un cycle complet de charge et de décharge toutes les 2 heures au plus, soit 25 000 cycles. Cette performance n'est actuellement obtenue qu'au détriment de la capacité cyclée, généralement assez faible : 10 Wh/kg. Les accumulateurs nickel-cadmium sont les plus utilisés, remplacés progressivement par le nickel-hydrogène haute pression pour les satellites géostationnaires, et peut-être aussi dans le futur pour les satellites en orbite basse.

Pour les lanceurs, une cyclabilité modeste suffit pour satisfaire aux exigences des essais et des tests, puissance et résistance aux vibrations sont deux qualités primordiales, assurées par les accumulateurs nickel-cadmium et argent-zinc. Ces deux couples se partagent également le domaine des sondes et engins d'exploration : l'argent-zinc est plus puissant et plus capacitif, gagner du poids est important pour ces applications ; le nickel-cadmium a plus de longévité et cycle beaucoup mieux. Pour les missions habitées qui nécessitent des énergies considérables, les piles à combustible s'imposent, s'y ajoutent des piles Li-SOCl₂, prévues en secours.

Les recherches concernent l'accumulateur sodium-soufre (Ford Aerospace, Eagle Picher...), les accumulateurs au lithium (Jet Propulsion Laboratory, Li-TiS₂...) et les accumulateurs à hydrure métallique (Ovonics, Eagle Picher...)

Les Américains contrôlent la plus grosse part du marché, difficile à préciser, voisine de 70 %. La participation des Européens n'est pas négligeable. SAFT vise le leadership européen, il est leader au moins pour le nickel-cadmium et vient de qualifier sa batterie nickel-hydrogène haute pression, ce qui devrait lui valoir prochainement des commandes. La responsabilité de la pile à combustible de la navette Hermès a été confiée au constructeur allemand Dornier. Le CNES, associé à l'ESA, coordonne en France les recherches, conduites par SAFT et par la Sorapac (nouvelles structures d'électrodes).

2.2 Le nickel-cadmium spatial

Les techniques de fabrication des accumulateurs nickel-cadmium et argent-zinc spatiaux ne sont pas fondamentalement différentes de celles des accumulateurs terrestres étanches. En effet, ces accumulateurs peuvent être placés sous vide, et la quantité

d'électrolyte limitée est maintenue en place dans le séparateur par capillarité, ils fonctionnent donc en état d'apesanteur. Il s'agit cependant de fabrication très soignée en petite série, avec certaines particularités. L'imprégnation des électrodes en fritté de nickel est effectuée par voie électrochimique et non par voie chimique. La fermeture est assurée par soudure et non par sertissage, car le générateur doit être rigoureusement étanche. Les contrôles sont nombreux et stricts. Le montage en batterie est particulier : il comporte une régulation thermique et la possibilité d'isoler les éléments défaillants. L'ensemble doit résister sans dommages aux accélérations et vibrations du lancement. Les améliorations futures concerneront de nouvelles structures d'électrodes : mousses et feutres, elles s'appliqueront également au nickel-hydrogène.

2.3 Nickel-hydrogène haute pression

Ce couple est pour le moment spécifique aux applications spatiales : il possède toutes les qualités désirables : capacité, potentiellement 70 Wh/kg, contre 50 Wh/kg pour le Ni-Cd équivalent, puissance : les électrodes fournissent 1 A/cm² sans polarisation excessive, cyclabilité : 5 000 cycles à 80 % de profondeur de décharge (les développements récents permettent même de l'envisager pour les orbites basses), connaissance de l'état de charge par mesure de la pression ou du potentiel en circuit ouvert, possibilité de surcharge permanente et de surdécharge limitée.

La masse positive est une électrode NiOOH - Ni(OH)₂, qui possède d'excellentes propriétés de cyclabilité. L'électrode négative est une électrode à hydrogène catalysée par des métaux précieux, dérivée des études des piles à combustible. Contrairement à l'électrode à oxygène, l'électrode à hydrogène est capable de puissance et vieillit très lentement.

Toutes les technologies actuelles sont à éléments séparés. L'enveloppe extérieure est cylindrique, en superalliage à base de nickel, dont les parois extérieures résistent à la corrosion sous pression d'hydrogène : 60 bars au maximum. Les passages des collecteurs comportent des soudures métal-céramique absolument étanches. Chaque cylindre contient des empilements d'électrode négative, séparateur et électrode active, collectés en parallèle. Le nombre d'électrodes définit la capacité de l'élément, 50 Ah pour le moment. Les batteries actuelles, ont une capacité utilisable en orbite haute de plus de 50 Wh/kg toutes montées, bien supérieure à tout ce qui existe, capacité qui sera probablement portée à 70 Wh/kg, valeur record en satellite.

La technologie avancée entraîne un coût très élevé de l'ordre de 50 000 F par élément, bien supérieur à tout ce que peut accepter une application terrestre. Cet accumulateur a bien été envisagé pour le véhicule électrique, mais dans ce cas, la technologie pourrait être moins contraignante. Seul défaut : l'autodécharge est élevée à haute température, ce qui n'est pas un problème majeur dans l'espace où la température peut être régulée facilement aux alentours de 10 °C. Outre SAFT, d'autres constructeurs européens, tels que Marconi en Grande-Bretagne, développent des accumulateurs de ce type. Les recherches amont portent sur la possibilité d'utiliser un réservoir commun d'hydrogène sous pression.

Pour le moment, les accumulateurs spatiaux sont donc principalement à base d'accumulateurs alcalins à cathode en hydroxyde de nickel. C'est un système fiable dont on connaît bien la cyclabilité. Des progrès sont encore possibles, mais sans doute pas des révolutions. Il est peu probable que la situation évolue rapidement, car la fiabilité doit être assurée et impose des systèmes bien connus. Cependant, les recherches continuent concernant l'utilisation des accumulateurs au lithium et celle des accumulateurs à haute température (sodium-soufre). Les navettes spatiales et les stations orbitales offriront, de plus, l'occasion de développer des solutions originales, piles à combustible couplées à des électrolyseurs d'eau, piles de secours de forte capacité massive (Li / SOCl₂), pour lesquelles les études commencent. Il ne faut pas oublier également la compétition avec les générateurs thermo-électriques alimentés au plutonium, mais les "terriens"

n'aiment pas beaucoup que ce genre d'objets puissent leur tomber sur la tête et souhaitent que leur utilisation soit réservée aux missions lointaines. Il en est de même de l'utilisation de réacteurs nucléaires dans l'espace, envisageable pour les stations orbitales.

3. Les accumulateurs à haute température

Les applications "véhicule électrique", "effacement des heures de pointes" et "stockage de longue durée de l'électricité" nécessiteraient des accumulateurs de haute puissance, de grande énergie spécifique et bon marché. Les matériaux doivent être courants et peu coûteux ; cela oriente le choix des matériaux anodiques vers le sodium et le lithium.

La puissance est difficile à obtenir à froid avec ces matériaux, ce qui oriente vers les hautes températures, avec deux choix possibles : les sels fondus et les électrolytes solides. Dans ce cadre deux types d'accumulateurs sont en cours de développement : l'accumulateur sodium-soufre et l'accumulateur lithium-sulfure de fer.

3.1 L'accumulateur sodium-soufre

En France les recherches ont été très actives de 1970 à 1988 et menées au plan industriel par les "Laboratoires de Marcoussis", devenus depuis "Alcatel Alsthom Recherche". Les développements prévus visaient successivement l'effacement des heures de pointe, puis le véhicule électrique puis les applications spatiales. Les efforts industriels ont été arrêtés quand le marché a été jugé trop lointain. Les développements continuent au Japon (stockage de l'électricité, Yuasa), en Europe (véhicule électrique : Chloride Silent et ASEA - Brown-Boveri) et aux USA (applications spatiales : Ford Aerospace et Eagle Picher).

La masse anodique est en sodium métallique purifié fondu. Le séparateur est constitué par une céramique frittée, électrolyte solide conducteur ionique des ions sodium avec un nombre de transport cationique rigoureusement égal à un. Le matériau est une variété d'alumine de type spinelle, dite alumine bêta seconde, contenant des ions sodium mobiles intercalés, et stabilisée par addition d'oxyde de lithium ou de magnésium. A 350 °C, sa conductivité ionique est du même ordre de grandeur que celle des électrolytes aqueux à température ordinaire : acide sulfurique 5 M ou potasse à 30 %. Le séparateur est moulé et fritté en forme de doigt de gant, l'épaisseur de l'alumine varie de 1 à quelques millimètres. Le sodium est placé à l'intérieur ou à l'extérieur selon les constructeurs. L'isolement électrique entre les compartiments est assuré par une jonction en alumine alpha, isolante, collée à l'alumine bêta par un verre adapté et solidaire du boîtier métallique extérieur par une opération de thermocompression utilisant de l'aluminium ultrapur qui résiste aussi bien à la corrosion par le sodium que par le soufre.

Le compartiment anodique contient du soufre pur au départ, liquide au-dessus de 113 °C. Comme le soufre n'est ni conducteur ionique ni conducteur électronique, la masse anodique contient un feutre de carbone pour collecter le courant. C'est une cause de chute ohmique importante. Le collecteur anodique est en métal résistant à la corrosion : tige de molybdène ou boîtier en acier chromisé selon la géométrie de l'élément. Au bout de quelques cycles, la présence de polysulfures de sodium suffit pour assurer une conduction ionique minimale.

Au cours de la décharge, il se forme successivement les polysulfures Na_2S_3 , non miscible au soufre, à une tension constante en circuit ouvert de 2,07 V, puis Na_2S_2 , miscible au précédent. La décharge est limitée en général à la composition eutectique Na_2S_3 (P. F. 250 °C environ) pour éviter la précipitation de solides Na_2S_2 ou Na_2S , la tension d'arrêt en circuit ouvert est alors voisine de 1,75 V. La force électromotrice est donc constante pendant les 2/3 de la décharge puis diminue ensuite lentement, signa-

lant l'épuisement de l'élément. Le rendement faradique est rigoureusement égal à 100 %, qualité rare pour les accumulateurs, l'état de charge peut donc être connu avec certitude.

Par sécurité, il convient de maintenir la température de l'élément au-dessus de 300 °C. En général, les éléments ne sont pas construits pour supporter des surpressions internes, ce qui limite la température maximum aux environs de 450 °C. Cependant, le refroidissement de l'élément chargé, avec solidification des masses actives, n'induit pas, normalement, de contraintes mécaniques dangereuses sur le séparateur. L'élément peut donc être conservé indéfiniment à l'état chargé à toute température. Il n'y a pas d'autodécharge. Le refroidissement en surdécharge pose plus de problèmes par suite de l'augmentation du volume de la masse anodique, des variations locales de composition de la masse anodique et des contraintes mécaniques sur le tube de céramique provoquées par la cristallisation et le refroidissement des polysulfures. Les éléments susceptibles de subir des cycles thermiques doivent donc faire l'objet de montages particuliers. Les accumulateurs sodium-soufre ne nécessitent aucun entretien.

La durée de vie des éléments est habituellement limitée par celle du tube d'alumine. A la recharge, il se forme des dendrites de sodium liquide qui progressent lentement dans l'épaisseur du séparateur. Ce phénomène est important à forte densité de courant, pour cette raison limitée aux environs de 50 mA/cm² pendant la charge. Quand la dendrite atteint la surface au contact avec le soufre, l'élément passe en autodécharge et devient non faradique. La surdécharge, avec formation de sulfures solides, peut provoquer la rupture du tube d'alumine et la réaction complète du sodium et du soufre. L'élément devient alors isolant. Les recherches menées entre 1983 et 1986 avaient permis d'augmenter considérablement la durée de vie moyenne des éléments et de supprimer presque totalement les risques de défaillance précoce. Les calculs indiquaient qu'une batterie sodium-soufre devait pouvoir alimenter un véhicule électrique pendant 100 000 km [20].

La rupture accidentelle du tube d'un élément chargé pourrait provoquer une réaction rapide du soufre et du sodium liquide, avec échauffement, ouverture de l'élément et combustion atmosphérique du soufre et du sodium. Pour cette raison, les éléments pour véhicule électrique sont construits avec une "mèche" à sodium qui transporte le sodium liquide par capillarité depuis le réservoir jusqu'à la surface du séparateur. En cas de rupture accidentelle, la quantité de sodium en contact rapide avec le soufre est alors trop faible pour être dangereuse. En cas d'accident sérieux, l'énergie thermique maximum que peut libérer une batterie de traction de véhicule électrique est égale à sa charge maximum, par exemple 25 kWh, très inférieure à celle que libère la combustion d'un réservoir d'essence (10 kWh par litre). Il convient donc de rappeler que les risques d'incendie d'un véhicule accidenté sont beaucoup plus faibles s'il est alimenté par une batterie d'accumulateurs, fût-elle de type sodium-soufre, que s'il est propulsé par un moteur thermique alimenté par des hydrocarbures volatils.

Aux Laboratoires de Marcoussis, des éléments pour stockage de l'électricité ont été construits présentant les caractéristiques suivantes : énergie spécifique moyenne en cyclage 235 Wh/kg, capacité 240 Ah, poids 1,75 kg, intensité normale de charge et de décharge 24 A, surface utile de l'électrolyte 270 cm². En 1986, sur de petits éléments de 5 Ah, la capacité cyclée accumulée en charge dépassait régulièrement 100 Ah/cm² d'électrolyte et dépassait souvent 300 Ah/cm². Plusieurs éléments ont effectué des milliers de cycles.

Pour un véhicule électrique, la mise en batterie, le poids des connections, le système de régulation thermique, la nécessité de disposer de puissance de pointe plus importante entraînent une diminution importante de l'énergie spécifique de la batterie complète. B.B.C. indique que ses batteries possèdent une énergie spécifique de 120 Wh/kg et une puissance de 80 W/kg en 1986 avec une prévision de 200 Wh/kg et 120 W/kg pour 1995 [20]. Des batteries sodium-soufre prototypes sont actuellement en cours d'évaluation chez les constructeurs automobiles français.

Chloride Silent annonce des chiffres similaires et a construit une batterie de 300 Ah, 230V, 850 kg, pour camionnette Bedford, assurant une autonomie de 100 miles [21].

Eagle Picher a construit des éléments destinés aux satellites en orbite basse (puissance et nombre de cycles élevés) et annonce 75 à 100 Wh/kg, 160 à 220 Wh/dm³ selon le type d'élément, pour une décharge en 35 minutes. Des capacités cyclées de 900 Ah/cm² ont été obtenues sur 23 mois de fonctionnement continu en cyclage de type orbite basse [22].

Les performances et les qualités des accumulateurs sodium-soufre sont incontestablement prometteuses. Leur développement industriel se poursuit, mais le coût de l'élément reste difficile à prévoir, car sa construction met en jeu des techniques sophistiquées qui n'ont jamais été appliquées à grande échelle. Leur coût et leur fiabilité seront certainement deux éléments clés de leur futur succès industriel.

3.2 Accumulateurs lithium-sulfures de fer

Le couple de ces accumulateurs est analogue à celui des piles à déclenchement thermique. L'anode est en alliage lithium-aluminium, la cathode en sulfure de fer FeS₂ ou FeS. L'électrolyte est un mélange de chlorure de lithium, de chlorure de potassium et de sulfure de lithium, formé à la décharge, fusible à 500 °C. FeS₂ fournit une meilleure tension : 1,76 V en circuit ouvert, que FeS : 1,33 V. FeS est réputé permettre plus de cycles, FeS₂ plus de puissance et d'énergie spécifique. Les études sont particulièrement développées aux USA, notamment au Laboratoire National d'Argonne, mais aussi dans plusieurs sociétés dont SAFT America. Le manque de cyclabilité, la corrosion des boîtiers, le coût et l'autodécharge sont les principaux problèmes qui se posent aux constructeurs. Ils espèrent plus de 100 Wh/kg pour un élément. La mise au point de ces générateurs ne semble pas encore très proche.

4. Piles à circulation d'électrolyte

Quand une pile est puissante et de grande taille, il est nécessaire d'évacuer la chaleur produite à l'intérieur. La méthode la plus générale est de faire circuler l'électrolyte dans un échangeur de chaleur avec le milieu extérieur. Ce système est bien adapté aux piles de puissance conçues pour la propulsion des torpilles, refroidies à l'eau de mer. Les exemples principaux sont les piles lithium/chlorure de thionyle et les piles aluminium/oxyde d'argent.

Ces deux systèmes sont étudiés très activement par la SAFT à Poitiers et à Romainville. L'industrialisation de la pile amorçable à oxyde d'argent est en cours pour l'équipement de la torpille "Murène". Celle de la pile au lithium est prévue pour l'an 2000, elle équipera la future torpille lourde. Les caractéristiques de ces générateurs ne sont pas parfaitement connues, mais les grandes lignes ont été publiées [17].

La pile à l'oxyde d'argent est amorcée par pompage de l'eau de mer qui dissout de la soude et des additifs appropriés, l'anode en aluminium se corrode en même temps qu'elle fonctionne, ce qui nécessite un dispositif pour éliminer l'hydrogène formé. La pile pour torpille légère pèse 120 kg et fournit 16 kWh à une puissance de 120 kW, elle contient 40 kg d'électrolyte et environ 35 kg de matériaux de structure et de dispositifs auxiliaires. La pile pour torpille lourde à l'oxyde d'argent pèserait 750 kg et fournirait 130 kWh à une puissance de 500 kW. La pile au lithium pour torpille lourde pèserait un peu plus de 600 kg pour les mêmes caractéristiques. Mais la pile à l'oxyde d'argent est sensiblement plus compacte (343 Wh/dm³) que celle au lithium (250 Wh/dm³), tous dispositifs inclus. Pour le même poids, la pile à l'argent peut fournir une puissance maximale beaucoup plus grande au détriment de l'énergie totale, elle est donc bien adaptée à la torpille légère. Par contre, la pile au lithium est mieux adaptée aux décharges prolongées et ne dégage pas de gaz ris-

quant de la rendre décelable. Dans les deux cas, les piles doivent être amorcées et l'électrolyte est stocké à part, ce qui évite l'autodécharge et permet à la pile d'être conservée dix ans avant sa "mise à feu".

5. Conclusion relative aux générateurs spéciaux

La conception et la réalisation industrielle de ces générateurs font largement appel à l'ingéniosité des chercheurs et des ingénieurs qui doivent les mettre au point. La durée des études est souvent longue et difficile à prévoir. La plus grande part de financement vient des applications militaires, qui ont un besoin absolu de sources d'énergies autonomes et fiables. Mais on voit apparaître également des besoins particuliers pour les générateurs spatiaux et des solutions originales : piles à combustible, nickel-hydrogène haute pression par exemple, et il est permis d'espérer que ces applications prendront le relais actif des applications militaires pour le développement de nouvelles technologies (sodium-soufre par exemple).

F. LES PILES A COMBUSTIBLE

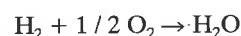
1 - Principe

Le principe d'une pile à combustible est d'alimenter, en continu, le compartiment cathodique avec un oxydant (souvent de l'air ou de l'oxygène) et le compartiment anodique avec un réducteur (le combustible) et d'éliminer les produits de la réaction au fur et à mesure de leur production, sans modifier les électrodes ni l'électrolyte. Les combustibles les plus utilisés sont : gazeux, souvent l'hydrogène, éventuellement obtenu sur place par réformage d'hydrocarbures ou de méthanol ; liquides (hydrocarbures ou méthanol) ; ou solides (aluminium par exemple avec élimination de l'alumine solide formée). Contrairement aux piles usuelles, les piles à combustible comportent donc des organes mobiles : pompes, vannes, etc., fonctionnant dans des conditions très corrosives, qui ont toujours été la cause des défaillances constatées en fonctionnement de longue durée.

Les avantages théoriques des piles à combustible sont doubles :

- la capacité théorique en Wh/kg est très élevée, puisque la pile est constamment rechargée en combustible. C'est la raison principale de leur utilisation dans les programmes spatiaux "Gemini", "Apollo", etc., pour lesquels les matériaux utilisés peuvent être très coûteux.

- Le rendement électrochimique théorique $\Delta G / \Delta H$ est élevé, voisin de 100 %, par rapport à celui des moteurs à combustion interne limité à 40-50 %. Cependant, les rendements électrochimiques élevés ne sont obtenus qu'à basse température, car $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ diminue généralement quand la température augmente ; ainsi pour la réaction :



le rapport $\Delta G / \Delta H$ vaut 0,8 à température ordinaire, il ne vaut plus que 0,56 à 1 200 °C. Il est donc énergétiquement favorable d'opérer à basse température, mais alors les réactions deviennent lentes ce qui limite fortement la puissance disponible.

Ces piles utilisent toutes des électrodes à gaz, technologiquement difficiles à réaliser. Les réactions électrochimiques se produisent aux interfaces triples gaz, liquide, solide qui doivent être aussi "concentrés" que possible.

Certaines piles deviennent inopérantes après vieillissement parce que ces interfaces se modifient dans le temps, avec assèchement ou "noyage" de l'électrode. La maîtrise de la tension de vapeur d'eau dans les gaz est donc importante. La limitation de la chute ohmique suppose que les électrodes soient rapprochées ; cette proximité peut entraîner une diffusion d'un gaz vers la mauvaise électrode, ce qui nuit au rendement faradique. Tous ces problèmes sont encore loins d'être résolus, il existe peu de réalisations commerciales, aucune en France. Notre exposé sera donc bref sur ce point bien que les efforts de recherche universitaire y soient abondants et de bonne qualité.

2 - Principaux types de piles à combustible

Cf. les tableaux 1 et 2.

TABLEAU I. - Types de piles à combustible.

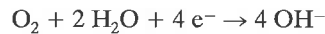
	Alcaline	Électrolyte solide polymère	Acide	Carbonate fondu	Électrolyte solide céramique
Combustible	H ₂ pur	H ₂ pur	H ₂ + CO ₂	H ₂ + CO	H ₂ , CO...
Température de fonctionnement (°C)	100	120	200	650	800-1 000
Électrolyte	Aqueux (NaOH ou KOH 30 %)	Membrane conductrice ionique (ex. Nafion)	H ₃ PO ₄ immobilisé sur silice	KLiCO ₃ fondu	ZrO ₂ stabilisé, Y ₂ O ₃
Anode	Pt/C (1 mg/cm ²)	Pt/C	Pt/C	Ni	Ni/ZrO ₂
Cathode	Ag/C	Pt/C	Pt/C	NiO	Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂
Tension (V/élément en fonction)	0,8	0,8	0,8	0,7	0,84
Densité de courant normale (mA/cm ²)	100	100	200	200	400
Rendement énergétique normal (%)	25-30	25-30	25-30	30-45	25-50

TABLEAU II. - Applications des piles à combustible.

Application	Puissance	Type	État
Spatiale	20-200 kW	Alcaline, électrolyte solide, polymère	Existant
Aérienne	1-5 MW	Alcaline, électrolyte solide, polymère, céramique solide	Projets
Véhicules terrestres	5-200 kW	Acide consommant H ₂ de reformage de méthanol	En cours d'essais
Véhicules sous-marins	20 kW-5 MW	Acide	Projets
Industrielle	5-500 kW	Acide phosphorique	En cours d'essais

relativement basse (< 120 °C) et utilisent une solution de potasse (35 à 45 %) comme électrolyte.

La réaction cathodique



nécessite l'utilisation de catalyseurs tels que le nickel, l'argent, des oxydes de métaux de transition et des métaux nobles, ces derniers étant les plus efficaces mais aussi les plus coûteux. Chaque élément doit pouvoir fournir au moins 0,75 V à 0,2 A/cm² (au lieu de 1,23 V thermodynamique), la densité de courant nécessaire passant à 0,5 A/cm² pour les applications spatiales.

L'électrolyte, basique, limite leur utilisation au couple oxygène (ou air décarbonaté) - hydrogène purs.

Ce type de pile à combustible convient bien aux applications de taille limitée. Il est étudié en Europe, l'objectif principal est

3 - Piles à combustible alcalines

Les piles à combustible alcalines fonctionnent à température

d'obtenir une durée suffisante du fonctionnement de l'électrode à oxygène qui devient très mauvaise au bout d'un an de fonctionnement environ.

Le programme "Apollo" utilisait trois modules de piles alcalines de type "Bacon", fonctionnant vers 200 °C, de 110 kg, capables de fournir 1420 watts sous 27-31 volts pendant plus de 400 heures. Le vol lunaire d'Apollo 8 dura 440 heures. Les piles fournirent 1325 kWh en formant 100 litres d'eau liquide.

4 - Piles à combustible acides

Les réactions sont :



La conduction ionique est assurée majoritairement par les ions H⁺ solvatés. Il est nécessaire en milieu acide d'utiliser des catalyseurs à base de platine ; les recherches de ces dernières années ont permis d'en diminuer les quantités au voisinage de 0,5 mg par cm² de surface apparente d'électrode. Les gaz utilisés peuvent contenir de petites quantités de dioxyde de carbone CO₂ ce qui permet d'utiliser de l'hydrogène provenant d'unités de reformage de méthane ou de méthanol et de l'air comme source d'oxygène. Les électrodes sont le plus souvent en carbone poreux. Il existe deux types de piles à combustible acides.

Le système à électrolyte solide polymère

Ce système utilise une membrane échangeuse d'ions comme électrolyte (de type Nafion) au contact direct des électrodes en carbone poreux. Les applications sont, pour le moment, exclusivement spatiales et militaires.

Le système à acide phosphorique

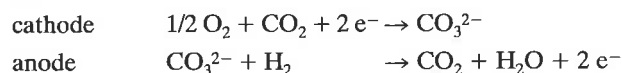
C'est le plus avancé pour les applications civiles. L'électrolyte est l'acide phosphorique à 85 %, bon conducteur entre 150 et 220 °C, acide résistant à la réduction par l'hydrogène et à l'oxydation. Le système peut accepter des quantités notables de CO₂ et un peu de CO dans l'hydrogène. Les recherches sont activement poursuivies, en particulier aux Etats-Unis et au Japon qui envisagent de construire des unités pilotes de plusieurs mégawatts. Pour le moment le fonctionnement des pilotes se heurte aux problèmes de circulation de fluides corrosifs, provoquant des fuites, notamment dans les échangeurs de chaleur.

La Communauté européenne souhaiterait voir développer des piles à combustible pour véhicule électrique, utilisant de l'hydrogène provenant de méthanol ou de gaz naturel.

5 - Les piles à carbonate fondu

L'électrolyte est un carbonate mixte, LiKCO₃, par exemple, liquide et bon conducteur à 600 °C.

Les réactions sont :



A cette température, les réactions sont rapides même sans catalyseur, et l'hydrogène peut éventuellement contenir du CO. Le développement de ces piles se heurte toujours à la corrosion rapide, dans ces milieux, des électrodes et des bacs. L'air alimentant la pile doit donc contenir du dioxyde de carbone, provenant du compartiment anodique. Le fonctionnement correct suppose résolue la séparation complète et économique du CO₂ des gaz anodiques, et sa réinjection dans le gaz cathodique en évitant qu'il contienne de l'hydrogène.

6 - Piles à électrolyte solide céramique

L'électrolyte est la zircon (ZrO₂) stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃). La conduction est assurée par les ions oxygène O²⁻ qui se déchargent à l'anode en formant de l'eau ou du CO₂ avec le combustible utilisé qui peut être très varié (hydrocarbures par exemple). A la cathode, ces ions se reforment par réduction de l'oxygène gazeux. Le système fonctionne entre 900 et 1000 °C. Les recherches concernant ce type de pile sont très avancées aux USA et en Allemagne.

G. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PROSPECTIVE

Bien qu'ancienne, l'industrie des générateurs électrochimiques est en pleine évolution structurale, financière et technique. Les fabricants doivent penser à l'échelle mondiale. Dans le domaine des générateurs électrochimiques grand public, l'évolution technique concerne principalement l'automatisation des fabrications, l'assurance qualité et la prise en compte des problèmes écologiques. Les applications traditionnelles constituent, de loin, la part la plus importante du marché : batteries de démarrage pour les accumulateurs au plomb, alimentations de secours pour les accumulateurs alcalins, éclairage portable et loisirs pour les piles Zn-MnO₂. Cependant, les tendances sont significatives et méritent d'être rappelées. Les indications fournies concernent des objets commercialisés. Nous rappellerons ensuite les tendances pour les générateurs de seconde génération, dérivant habituellement des générateurs spéciaux, puis nous terminerons sur les tendances actuelles de mise en œuvre des générateurs électrochimiques. Il faut garder en mémoire que les indications fournies ont été volontairement schématisées et que les chiffres indiqués peuvent évoluer en fonction des progrès réalisés.

1. Générateurs largement commercialisés

1.1 Accumulateurs au plomb	
Performances réalisées	40 Wh/kg, 200 W/kg, 2 000 cycles à 80 %
Avantages	Relativement économique Éléments et batteries de forte capacité disponibles Connaissance de l'état de charge
Inconvénients	Cyclabilité sensible aux utilisations abusives Capacité massique faible
Développements possibles	Généralisation du plomb "étanche" Batteries bipolaires Maintenance automatisée
Applications en croissance	Véhicule électrique à batteries "sans entretien"

1.2 Accumulateurs nickel-cadmium	
Performances réalisées	55 Wh/kg, 1 000 W/kg, 5 000 cycles à 80 %
Avantages	Puissance élevée, robustesse, fiabilité Batteries de forte puissance disponibles Recharge rapide
Inconvénients	Coût élevé Méconnaissance de l'état de charge
Développements possibles	Nouvelles structures d'électrodes moins coûteuses
Applications en croissance	Véhicule électrique Forte croissance du portable, outils et loisirs

1.3 Piles grand public Zn-MnO ₂ alcaline	
Performances réalisées	> 250 Wh/dm ³
Avantages	Relativement économique Forte puissance, peu dangereuse Qualité fiable
Inconvénients	Autodécharge
Développements possibles	Piles sans mercure
Applications en croissance	Électronique portable, en concurrence avec le plomb étanche, le nickel-cadmium étanche, les piles et accumulateurs au lithium

2. Couples électrochimiques de seconde génération

2.1 Liste des filières	
Filière "hydrogène"	Ni - H ₂ haute pression Ni - hydrure
Filière "zinc" statique	AgO - Zn Ni - Zn MnO ₂ - Zn
Filière "zinc" à circulation	Br ₃ - Zn Ni-Zn Air - Zn (Air - Al)
Filière "lithium"	V ₂ O ₅ - Li (composés d'intercalation) Li-électrolyte solide polymère Polymère conducteur - lithium Cathode liquide - lithium (SO ₂ , SO ₂ Cl ₂ ,...) (Supercondensateurs)
Filière "haute température"	Sodium - soufre et variantes FeS ₂ - Li et variantes

2.2 Filière hydrogène : Ni-H ₂ haute pression (5 - 65 bars)	
État de l'art	Opérationnel en véhicule spatial
Technologie	Imprégnation électrochimique Électrode H ₂ , catalysée, type pile à combustible Réservoir en superalliage type Inconel
Performances (réalisées)	Élément de 50 Ah, 65 Wh/kg, 100 W/kg > 4 000 cycles à 60 % de capacité Batterie : 50 Wh/kg en qualité "spatiale"
Avantages	Capacité, puissance, cyclabilité, robustesse Connaissance de l'état de charge
Inconvénients	Coût élevé, autodécharge
Développements possibles	Nouvelles structures d'électrodes Nouveaux séparateurs Réservoir commun d'hydrogène

2.3 Filière hydrogène : nickel-hydrure	
État de l'art	Début de commercialisation - portable
Technologies	Négative type AB2 (Ovonics) : V Ti Zr Ni Cr ou type AB5 (Saft) : La Ni ₅ (Co, Al)
Performances : réalisées	Type AB2 - élément R14 : 3,5 Ah - 400 cycles
prévues	50 Wh/kg, > 150 Wh/dm ³ , > 1 000 cycles
Avantages	Remplacement du cadmium Capacité volumique supérieure : 130 - 170 Wh/dm ³
Inconvénients	Puissance plus faible, corrosion des hydrures Type AB2 : E dépend de l'état de charge Type AB5 : E n'en dépend pas (biphasique)

2.4 Filière "zinc statique" : argent-zinc, nickel-zinc, MnO ₂ -zinc		
État de l'art	Argent - zinc commercialisé (Saft), spatial, militaire Nickel - zinc début de commercialisation (Japon)	
Technologie	Accumulateur alcalin, séparateur spécial	
Performances	Argent - zinc	110 Wh/kg, 320 Wh/dm ³ , puissance max. : 2 400 W/kg
	Nickel - zinc	90 Wh/kg, 190 Wh/dm ³
	MnO ₂ - zinc	Capacité très faible

2.4 Filière "zinc statique" : argent-zinc, nickel-zinc, MnO₂-Zinc (suite)

Avantages et inconvénients	Électrode de zinc	Capacité élevée, puissance élevée coût modéré Cyclabilité faible, autodécharge
	Électrode d'argent	Puissance et capacité très élevées Cyclabilité très faible Coût élevé
	MnO ₂	Coût modéré Cyclabilité modérée Capacité limitée, surdécharge dangereuse

2.5 Filière "zinc à circulation" : brome-zinc, nickel-zinc, air-zinc, (air-aluminium)...

État de l'art .	Maquettes industrielles
Technologie .	Réservoir commun alimentant plusieurs éléments en série (tension limitée)
Performances	R ₄ N ⁺ Br ₃ ⁻ - zinc : Exxon, Université de Graz 75 Wh/kg, 70 Wh/dm ³ , 80 W/kg, 500 cycles
	Nickel - billes de zinc, Sorapec, Renault.
	Air - zinc en poudre, Sanyo, CGE 115 Wh/kg, 100 Wh/dm ³ , 1 000 cycles
	Aluminium - air, Westinghouse, Sorapec (billes), Chloride
Avantages . . .	Capacité massique élevée, matériaux peu onéreux
Inconvénients	Pompe à circulation : Corrosion Courants de fuite Bouchage des conduits Pannes mécaniques Énergie volumique et puissance limitées

2.6 Filière "lithium - composé d'intercalation"

Technologies	Exxon, EIC	TiS ₂ : 2 V, militaire
	Eveready	FeS ₂ : 1,5 V, photographie
	Moli Energy	MoS ₂ : 2 V
	Moli, Sanyo	MnO ₂ : 3,5 V
	Saft	V ₂ O ₅ , MnO ₂ : 3,5 V
	Honeywell, Saft	CoO ₂ : 4 V

Hydro-Québec, variante électrolyte solide polymère :

Batterie "Électrolyte Solide Polymère" à 80 °C, calculée, 407 kg, 35,7 kWh au début, tombe à 21 kWh après cyclage, 55 kW max. (*Polymer Electrolyte Reviews*, vol. 2, 1989).

Performances annoncées					
Format	Type	Cycles	Wh / kg	Ah / V	Constructeur
R6	Li - TiS ₂	250	130	1,2/2	EIC Lab.
R20	Li - CoO ₂	100	170	6/4	Honeywell
R14	Li - V ₂ O ₅	300	100	3/3,5	Saft
Performances mesurées comparées sur éléments "commerciaux" R6					
Type		Cycles		Wh / kg	
Ni / Cd		> 500		24	
Li / MoS ₂		> 300		49	
Li / TiS ₂		100		95	
Li / MnO ₂		100		90	
Li / NbSe ₃		200		93 à 25 °C	

2.7 Filière lithium - cathode liquide

État de l'art	Recherches prospectives de base Whittaker-Yardney : Li / LiAlCl ₄ - 6 SO ₂ / carbone Format R20, 5 Ah ; 3,5 V ; < 100 cycles	
Technologie .	Rendre rechargeables les piles au lithium à cathode liquide	
Générateurs primaires	Li - SO ₂	330 Wh/kg de - 50 à + 70 °C
	Li - SO ₂ Cl ₂	> 700 Wh/kg
Avantages potentiels	Forte capacité et forte puissance	
Inconvénients	Technologie délicate (coût) Dangereux	

2.8 Filière "Haute température" (350 - 450 °C)

État de l'art .	Sodium - soufre : prototypes industriels Al / Li - FeS ₂ : laboratoires d'études
Technologie .	Sodium soufre : électrolyte solide céramique, β" Al ₂ O ₃ Li - FeS ₂ : sels fondus
Performances attendues	140 Wh/kg , 1 000 cycles
Performances réalisées	Batteries Na - S : 80 - 100 Wh/kg, 80 W/kg élément CGE - Marcoussis, 240 Wh/kg, > 100 cycles
Avantages potentiels	Forte capacité Évacuation commode de la chaleur Matériaux courants Na - S : signal de fin de décharge, pas d'autodécharge
Inconvénients	Maintien de la température à l'arrêt Technologie délicate Al ₂ O ₃ B" : ruptures mal prévisibles FeS ou FeS ₂ : mauvaises cyclabilité et puissance, autodécharge

2.9 Les accumulateurs de seconde génération évaluation des matériaux ou des couples

	Satisfaisant	Peu satisfaisant	Mauvais à ce jour
Capacité cyclée :			
Négative	H ₂ hte P	Li, MH, Na	Zn
Positive	NiOOH	Intercalation	AgO, SO ₂ ; FeS, air
Coût :			
Négative	Zn, Na	Li, MH	H ₂ hte P
Positive	FeS, MnO ₂	V ₂ O ₅ , Ni, Br	AgO
Robustesse . . .	H ₂ hte P	MH, Na - S, Zn	Intercalation
Entretien	H ₂ hte P, Li	Hte T, Zn	Circulation
Autodécharge .	Na-S, Li	Zn, Ni	H ₂ hte P
Puissance Recharge rapide	H ₂ hte P, AgO	Zn, Ni, MH, Na	Intercalation

Mise en œuvre des générateurs électrochimiques

Une part importante des progrès futurs peut intervenir dans les techniques de mise en œuvre des générateurs. Les principales évolutions prévisibles concernent l'association de divers types de générateurs et le contrôle électronique automatisé de leur fonctionnement et de leurs performances.

Par exemple, l'association en parallèle d'une batterie à forte capacité massique avec une batterie de forte puissance serait utile dans un véhicule électrique. On peut, par exemple, concevoir l'association d'un accumulateur au lithium à électrolyte solide polymère, capacitif (25 kWh) mais peu puissant (10 kW), avec une batterie nickel-cadmium de faible capacité (2,5 kWh), mais capable de prendre en charge les exigences de puissance (50 kW) au démarrage, pour les dépassements et capable d'encaisser des recharges rapides pendant les décélérations. En fonctionnement normal, elle se rechargerait automatiquement aux dépens de la batterie de forte capacité, la puissance consommée par un véhicule électrique à vitesse constante étant assez faible. D'autres types d'associations peuvent être envisagés selon les applications, par exemple, un générateur primaire capacitif (zinc-air) avec un accumulateur puissant pour des usages intermittents de puissance.

La maintenance des sources d'énergie pose toujours un problème industriel important, c'est particulièrement vrai pour les alimentations de secours. Servant rarement, leurs performances sont mal connues à un instant donné et l'évolution des performances pendant le vieillissement est difficile à prévoir. Ce problème est particulièrement aigu pour les accumulateurs au plomb, les plus fréquents pour les grosses capacités. Ce problème intéresse directement l'EdF (batteries de secours des centrales électriques), et les télécommunications (batteries de secours des centraux téléphoniques) qui cherchent à mettre au point des systèmes électrochimiques automatiques de contrôle des performances, par impédancemétrie par exemple. C'est aussi un problème pour les batteries des centrales solaires qui vieillissent plus vite que les panneaux solaires actuels et dont la longévité serait certainement accrue grâce à une meilleure utilisation de leur capacité. Enfin pour beaucoup d'usages, une connaissance suffisante de l'état de charge est indispensable et elle ne peut être obtenue, le plus souvent, que par mesure de la quantité de courant consommée ou fournie. L'évolution future sera donc dépendante des associations des générateurs avec des systèmes électroniques de gestion, de maintenance et de contrôle, ce que certains appellent déjà du mot à la mode "batteries intelligentes" (smart batteries).

*
**

Ce document a été écrit avec la collaboration de M. René Vignaud, ancien Directeur Scientifique chez CIPEL.

Il résulte d'informations recueillies dans la littérature, auprès du Syndicat des piles et accumulateurs (11-17, rue Hamelin, 75783 Paris Cedex 16. Tél. : (1) 45.05.70.70) et auprès de Anne de Guibert de la CEAc, M. Jean Léonardi, M. Jean-Pierre Descroix, M. Jacques Goulard, M. Michel Broussely, de la SAFT, MM. Jacques Bouet, Xavier Andrieu, d'Alcatel Alsthom Recherche, M. Charles Loisel, de Ralston Energy System.

Que tous trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus chaleureux.

Bibliographie générale

Pour obtenir des informations plus détaillées sur les générateurs électrochimiques on pourra consulter :

Modern Batteries, an introduction to electrochemical power sources, par Colin A. Vincent, Edward Arnold Publ. Londres, 1986 : ouvrage à la portée de tout scientifique.

Handbook of Batteries and Fuel Cells, par David Linden, McGraw-Hill Book Cy, New-York, 1984 : ouvrage destiné aux professionnels.

Une présentation de l'ensemble des progrès et tendances des accumulateurs électrochimiques a fait l'objet également d'un précédent article de *L'Actualité Chimique*: G. Bronoël, *L'Actualité Chimique*, mai-juin 1990, pp 117-121.

Bibliographie

- [1] M. Anderman (ACME), G. Benczur et F. Hashka, Proceedings of the 34th international Power Sources Symposium, 25-28 juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, pp. 290-294.
- [2] D. L. Britton, (NASA), Proceedings of the 34th international Power Sources Symposium, 25-28 juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, pp. 235-238.
- [3] J. Léonardi et C. Chanson (SAFT), Journées d'études SEE sur les accumulateurs électrochimiques, ESE, Gif-sur-Yvette, 21-22 novembre 1989, texte des communications pp. 185-187.
- [4] M. Wara, M. Ohnishi, Y. Harada et M. Oshitani, (Yuasa Battery Co.), Proceedings of the 34th international Power Sources Symposium, 25-28 juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, pp. 299-301.
- [5] M. A. Fetcenko, S. Venkatesan, S.R. Ovshinsky, Proceedings of the 34th international Power Sources Symposium, 25-28 juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, pp. 305-311.
- [6] A. Percheron-Guegan, J. C. Achard, P. Sanchez, G. Bronoël, Journées d'études SEE sur les accumulateurs électrochimiques, ESE, Gif-sur-Yvette, 21-22 novembre 1989, texte des communications, p. 93.
- [7] G. Bronoël, N. Tassin, A. Millot, Journées d'études SEE sur les accumulateurs électrochimiques, ESE, Gif-sur-Yvette, 21-22 novembre 1989, texte des communications, pp. 139-142.
- [8] Lithium Batteries edited by Jean-Paul Gabano, Academic Press, Londres, 1983, Primary and secondary batteries, par K. M. Abraham et M. Salomon, *Proceedings of the Electrochemical Society*, Vol. 91-3, 1991.
- [9] Les piles au lithium, C. Sarrazin, *La Recherche* n° 229, février 1991.
- [10] *Advanced Battery Technology*, 25, n° 7 juillet 1989.

- [11] P. Chenebault, J. P. Planchat (SAFT, Poitiers), E. Lojou (CNRS, LECSO, Thiais), 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 367-369.
- [12] M.H. Miles, K.H. Park, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 363-366.
- [13] A. de Guibert, G. Crepy, J.P. Buchel, (Marcoussis), V. Danel et J. Géard, (SAFT, Romainville), 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 145-147.
- [14] C.R. Schlaikjer, M.D. Jones, J.E. Torkelson, A.P. Johnson, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 181-184.
- [15] T.C. Murphy, D.M. Cason-Smith, S.D. James, P.H. Smith, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 176-180.
- [16] A.C. Makrides, K.M. Abraham, G.L. Holleck, T.H. Nguyen, R.J. Hurd, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 167-171.
- [17] Kirby W. Beard, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 160-163.
- [18] M. Gauthier, A. Belanger, B. Kapfer et G. Vassort, Solid Polymer Electrolyte Batteries, *Polymer Electrolyte Reviews*, Volume 2, Chapitre 9, pp. 285-332, J. R. Mac Callum et C. A. Vincent Editors, Elsevier Applied Science, Londres 1989.
- [19] J. F. Fauvarque, *J. Chim. Phys.*, 1989, 86, 5-29.
- [20] J. F. Fauvarque, rapport final du COST 302 à la CCE, Office des publications officielles des Communautés européennes, 1987, pp 270-288 ; H. Haase, Batteries au sodium-soufre de la Compagnie Brown-Boveri (B.B.C.), idem pp. 289-295.
- [21] I. W. Jones et S. Maclachlan, Chloride Silent Power Ltd, Accumulateurs électrochimiques, évolution et techniques récentes, Journées SEE, 21-22 novembre 1989, ESE, Gif-sur-Yvette, recueil des communications, pp. 133-137.
- [22] R. Silvey, Performance characteristics of Na-S cells for Low Earth Orbit Applications, Proceedings of the 34th International Power Sources Symposium, Cherry Hill, New-Jersey, 25-28 juin 1990, pp. 34-37.
- [23] H. P. Lannot, L. D'Ussel, J. Hastings (SAFT), 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 112-114.

COMETT

EUCOR - Chemipharm

Cette AUEF régionale - Association Université-Entreprise pour la Formation continue - constitue un club européen entre EUCOR, les Universités du Rhin Supérieur (Bâle, Freiburg i. Br., Karlsruhe, Strasbourg et Mulhouse), les centres de recherche des plus grands groupes chimiques mondiaux et les entreprises de la région des trois frontières pour une meilleure communication et formation dans les secteurs des technologies avancées.

Les projets de formation prévus pour 1992 sont :

Pharmacie

CEIP - Continuing Education in Industrial Pharmacy

Médecine clinique

ECPM - European Course in Pharmaceutical Medicine

Synthèse asymétrique

ASTRE - Asymmetric Synthesis TRaining for Education

APPEL A PARTICIPATION

VEUILLEZ CONTACTER : Universität Basel, Prof. Dr. Carl R. Pfaltz, Petersplatz 1, CH-4003 Basel

Tel. +41 61 267 30 07, Fax +41 61 267 30 35

LES PARTENAIRES SONT LES BIENVENUS !