

Les piles thermiques sont des sources d'énergie dans lesquelles l'électrolyte est solide et non conducteur à température ambiante. Ces piles disposent de sources pyrotechniques dont le but est de porter la température de l'électrolyte au-dessus de son point de fusion de façon à le rendre conducteur et ainsi de permettre le passage des ions, nécessaire pour assurer la décharge. A ce titre, elles sont donc considérées comme des sources d'énergie amorçables et trouvent, compte tenu de leurs puissances massique et volumique ainsi que de leur aptitude au stockage, une utilisation dans le domaine militaire : missile, bombe, fusée de proximité, mortier, mines, torpilles, etc. De plus, leur aptitude à supporter des environnements mécaniques et thermiques sévères autorise leur emploi là où des sources d'énergie à électrolytes liquides ne sont plus envisageables sans l'adjonction de dispositifs complexes leur permettant de fonctionner dans des conditions satisfaisantes (amortisseurs, réchauffeurs, etc.)

Les premières piles thermiques ont été développées en Allemagne, au cours de la Deuxième Guerre mondiale, par George Otto Erb, et équipaient les fusées V1 et V2. Ces piles ne comportaient pas de système d'activation thermique et utilisaient la chaleur transférée depuis la coque de la fusée, durant le vol, pour atteindre la température de fusion de l'électrolyte. Après la guerre, les Américains ont repris les travaux de Erb, en introduisant dans ces générateurs les sources pyrotechniques, ce qui a permis à Catalyst Research Corp., en 1947, de développer une nouvelle génération de sources d'énergie autonome, de forte puissance.

Ces piles sont généralement des sources primaires donc non rechargeables, exception faite pour les couples LiAl/LiCl-KCl/FeS ou FeS₂, étudiés dans le cadre de la propulsion du véhicule électrique.

Les principaux avantages de ces piles résident dans les faits suivants :

- puissance massique élevée pouvant aller jusqu'à 1 000 W/kg selon la durée de décharge,
- puissance volumique de l'ordre de 1 200 W/dm³, ce qui, compte tenu de l'encombrement généralement disponible dans ce type d'application, ne pourrait être réalisé à l'aide des sources d'énergie conventionnelles,
- durée de stockage élevée, de l'ordre de 20 ans, sans entraîner de baisses importantes des performances initiales,
- aucune opération de maintenance n'est à effectuer, les piles thermiques étant généralement installées à demeure dans l'équipement qu'elles doivent alimenter,
- les autres avantages qu'il convient de signaler sont l'adaptabilité des tensions de sortie par adjonctions de couples supplémentaires (empilage de type "Volta") et la possibilité de posséder plusieurs tensions de sortie débitant sur des circuits indépen-

dants. D'autre part, compte tenu de la fabrication modulaire de ces piles, les coûts sont relativement peu élevés en comparaison de ceux d'autres systèmes équivalents.

L'évolution des besoins en source d'énergie et de puissance pour missiles a pour conséquence une demande accrue en piles thermiques.

L'adoption des piles thermiques sera d'autant plus généralisée que les points suivants seront modifiés :

- résistance interne réduite,
- pente de tension de décharge diminuée,
- énergie volumique accrue,
- durée d'amorçage diminuée.

Toutes les sociétés qui fabriquent des piles thermiques utilisent actuellement les deux mêmes couples électrochimiques : calcium/chromate de calcium et lithium/sulfure de fer, avec des variantes sur le type de chromate ou d'électrodes de lithium (alliage LiAl ou LiSi). L'électrolyte est un mélange de chlorures alcalins, en général l'eutectique LiCl-KCl (température de fusion 352 °C).

Le marché mondial des piles thermiques représentait, en 1990, un chiffre d'affaires d'environ 300 MF, hors pays de l'Est (ex-URSS et Chine).

Les principaux fabricants mondiaux sont :

- Eagle-Picher (États-Unis),
- Saft (société française du groupe Alcatel Alsthom, et sa filiale américaine),
- MSA (Mine Safety Appliance, Royaume-Uni),
- Aérospatiale (France).

Description des couples électrochimiques

Ca/LiCl-KCl/CaCrO₄

Le calcium, utilisé comme matériau anodique, réagit chimiquement avec le chlorure de lithium de l'eutectique fondu, suivant la réaction :



et entraîne la formation spontanée d'un alliage lithium-calcium CaLi₂, liquide (température de fusion 230 °C), qui devient la partie électrochimiquement active de l'anode (le potentiel de l'alliage CaLi₂ étant plus électropositif que celui du calcium).

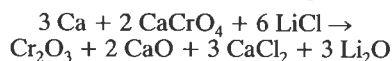
A l'anode, le bilan global de la réaction électrochimique s'écrit :



A la cathode, le chromate de calcium est réduit en oxyde de chrome selon la réaction :



La réaction globale de décharge de la pile peut alors s'écrire :

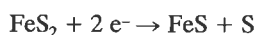


LiAl/LiCl-KCl/FeS₂

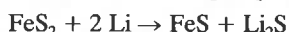
A l'anode, le lithium, de l'alliage lithium-aluminium, s'oxyde suivant la réaction :



A la cathode, le sulfure de fer se réduit suivant la réaction :



La réaction globale de décharge de la pile peut alors s'écrire :



Le couple LiAl/FeS₂ présente deux avantages principaux par rapport au couple Ca/CaCrO₄ :

- l'absence de composés de haut point de fusion comme CaCl₂.KCl, qui permet au système électrochimique de fonctionner jusqu'à la température de solidification de l'électrolyte,
- l'excellente conductivité électronique naturelle du sulfure de fer.

Les principales caractéristiques de ces couples sont données dans le tableau suivant :

TABEAU.

Couple électrochimique	Ca/CaCrO ₄	LiAl/FeS ₂
Tension	de 2,6 à 2,2 V	de 2,1 à 1,6 V
densité de courant (en décharge continue)	de 0,1 à 0,8A/cm ²	de 0,1 à 1,5A/cm ²
durée de décharge	jusqu'à 300 s	jusqu'à 1000 s

Des études menées aux États-Unis, par Sandia Lab [1] et Eagle-Picher, ont démontré la faisabilité des piles thermiques de durées de décharge pouvant atteindre une heure.

Les piles Li/FeS₂, de conception plus récente, présentent sur les piles au chromate d'indéniables avantages : meilleure régulation de tension sur le plateau de décharge, surtout à faible ou moyen régime, et plus longue durée de décharge. Elles tendent à se développer, mais leur usage n'est pas encore généralisé. En effet, chaque modèle de pile est toujours conçu à l'avance pour une application militaire précise qu'il équipe pendant toute la durée de vie de l'application. Ceci conduit à une évolution assez lente de la conception des piles, avec pour conséquence l'absence de maturité actuelle des produits.

Composition de la pile Li/FeS₂

Anode

Le lithium est, sur le plan électrochimique, le matériau le plus intéressant compte tenu de son fort pouvoir réducteur et de sa capacité théorique (3,8 Ah/g). Sa température de fusion, de 180 °C, lui a fait préférer l'emploi d'alliages de lithium, comme le lithium-aluminium, le lithium-silicium ou le lithium-bore [2], tous de températures de fusion supérieures à 600 °C, pour l'utilisation en piles thermiques. Les matériaux LiAl et LiSi, qui se présentent en poudre sont mis en forme par compactage. Ils se déchargent respectivement à + 0,3 et + 0,2 V par rapport au lithium pur. L'alliage LiB a, pour principal avantage, de pouvoir se mettre en forme par laminage, mais reste actuellement d'un

coût trop élevé pour une utilisation généralisée en piles thermiques.

Électrolyte

L'électrolyte généralement employé est l'eutectique LiCl-KCl (de composition molaire 59 %-41 %, et de température de fusion de 352 °C).

A la température de fonctionnement de la pile, l'eutectique se trouve à l'état liquide. Pour éviter les risques de fluage de ce dernier, en fonction des contraintes mécaniques demandées aux générateurs, l'électrolyte doit être immobilisé. Deux méthodes sont proposées :

- l'imprégnation d'un feutre de fibre de verre dans un bain d'eutectique fondu,
- l'emploi d'un agent gélifiant, comme la silice ou la magnésie, permettant la rétention capillaire de l'eutectique. Cette technique est la plus couramment utilisée. La silice est de plus en plus abandonnée à cause de sa réactivité chimique avec le lithium.

L'électrolyte est obtenu par pressage de poudre composée de l'eutectique et du liant dans des proportions, en poids, de l'ordre de 10 à 40 %.

Cathode

Les piles actuelles utilisent principalement le sulfure de fer, sous la forme naturelle (pyrite) ou synthétique, qui présente une bonne stabilité thermique jusqu'à 550-600 °C (à partir de 550 °C, le disulfure de fer se décompose suivant la réaction :



La préparation cathodique s'effectue par compactage d'une poudre composée de sulfure de fer et d'eutectique LiCl-KCl, dans une proportion en poids de l'ordre de 30 % avec, éventuellement, ajout de poudre de fer divisée (5 % en poids) et/ou d'un composé lithié (Li₂O, Li₂S ou Li₂CO₃) afin de pré-réduire le matériau et d'éliminer ainsi la réduction d'impuretés oxydées à la surface du minerai, qui provoque un pic de tension en début de décharge.

Les possibilités d'amélioration de ces piles demeurent très ouvertes. Le bilan des recherches en cours montre que de larges possibilités d'amélioration des performances actuelles existent :

- soit sur le couple lithium/sulfure de fer existant, ou des variantes de ce couple,
- soit par la création de nouveaux couples utilisant d'autres matériaux cathodiques en particulier.

Sources de chaleur et activation thermique

Papier chauffant

Le papier chauffant est obtenu par mélange d'eau, de fibres de silice et d'alumine, de zirconium et de chromate de baryum. Après enduction de cette pâte et séchage, on obtient le papier chauffant qui présente les avantages suivants :

- faible coût de production,
- sécurité de manipulation à l'état humide,
- pouvoirs calorifiques compris entre 200 et 500 cal/g.

Pastilles chauffantes

La composition est réalisée par mélange de poudre de fer très divisée et de perchlorate de potassium pressé en pastilles. Suivant les proportions de ce mélange, les pouvoirs calorifiques s'évaluent de 100 à 400 cal/g. Ce système présente les avantages suivants :

- température de la flamme de l'ordre de 1 000 °C,
- pas de passage à l'état liquide,

- bonne conduction électrique après combustion,
- chaleur massique élevée.

Activation

Les piles sont équipées de leur propre système d'amorçage thermique :

- le plus couramment utilisé est l'étoupille électrique, alimentée par une source électrique externe, qui rend la pile opérationnelle après une période d'amorçage de l'ordre de 0,1 s à 1 s, suivant le type de piles,
- le deuxième système est l'activation mécanique d'une amorce telle qu'elle est pratiquée sur la cartouche de fusil.

Construction d'une pile thermique

La pile thermique est composée de couples électrochimiques élémentaires (figure 1) constitués :

- d'un collecteur de courant,
- d'une pastille chauffante,
- d'une cathode de sulfure de fer,
- d'un électrolyte,
- et d'une anode d'alliage de lithium.

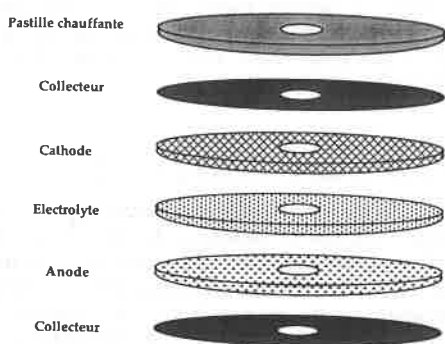


FIGURE 1. - Composition d'un monocouple.

Le nombre de couples est déterminé en fonction de la ou des tensions nécessaires aux alimentations électriques. Cet empilement de couples électrochimiques, de type "Volta", comprenant en un puits central un "allumeur" composé de papier chauffant, est isolé et encapsulé dans un boîtier métallique intérieur. Ce boîtier est de nouveau isolé dans un autre boîtier extérieur permettant ainsi de limiter les échanges thermiques avec l'extérieur (figure 2).

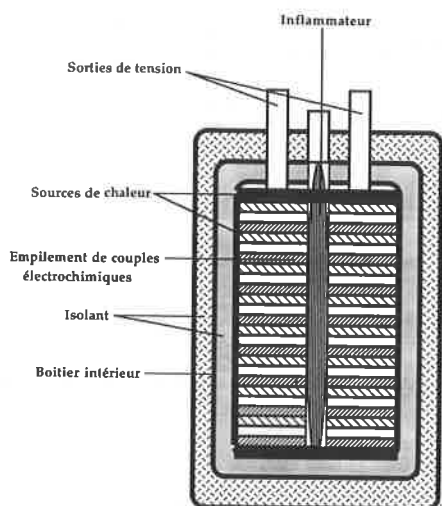


FIGURE 2. - Coupe schématique d'une pile thermique.

La gamme des piles thermiques au lithium s'étend de la plus petite, de l'ordre de 5 g (1 cm³ de volume), à la plus grosse, de l'ordre de 12 kg (4 dm³ de volume), de tensions de sortie comprises entre 2 et 100 V, fonctionnant dans une plage de température ambiante militaire allant de - 50 à + 70 °C (voir photographie, figure 3).



FIGURE 3. - Photographie d'une famille de piles thermiques au lithium.

Voies d'amélioration des piles thermiques actuelles

Pour satisfaire aux augmentations de performances demandées par les utilisateurs, il est nécessaire d'augmenter la densité d'énergie de ces piles et d'améliorer encore la stabilité de tension au cours de la décharge.

L'examen des limitations des piles actuelles a démontré la nécessité d'intervenir sur les points suivants :

- *électrode négative* : les électrodes sont trop capacitives et se déchargent avec un faible rendement car elles sont trop épaisses ; l'objectif est de mettre au point une technique permettant de réaliser des électrodes de lithium plus minces,
- *tension de couple* : utilisation de matériaux cathodiques de potentiel plus élevé que FeS₂, et de matériaux d'anodes de potentiel plus proche de celui du lithium,
- *électrolyte* : il serait souhaitable d'abaisser le point de fusion de l'électrolyte, afin qu'il reste liquide et de faible résistance interne le plus longtemps possible.

Une pile donnée est calculée pour satisfaire à un besoin en :

- durée de décharge,
- tension de décharge,
- pointes de puissance.

L'analyse montre que les piles calculées à partir des cahiers des charges ont des rendements réels de décharge d'électrodes très faibles et très variables d'un modèle à l'autre. Les électrodes sont trop capacitives :

- soit parce que la technique de compactage des poudres ne permet pas la fabrication d'électrodes minces,
- soit parce qu'elles se déchargent mal (refroidissement, influence des produits de réaction...).

L'examen des limitations, comparé à l'objectif d'augmentation de capacité volumique, suggère alors les axes d'action suivants :

- diminution de la capacité des électrodes en les amincissant, surtout les électrodes négatives,

b) augmentation du rendement et de la durée de décharge par diminution de la résistance interne, en agissant principalement sur l'électrolyte. Il est souhaitable de baisser le point de fusion de l'électrolyte, afin qu'il reste liquide et de faible résistance le plus longtemps possible. Il serait également judicieux de diminuer l'épaisseur de la couche d'électrolyte,

c) pour diminuer la hauteur de la pile en gardant la même tension, utilisation d'un plus petit nombre de couples de tension plus élevée : emploi d'autres matériaux cathodiques, ou de négatives de potentiel plus proche de celui du lithium.

Nouveaux matériaux cathodiques

L'utilisation de composés à plus haut potentiel de décharge que celui de FeS_2 doit permettre de réduire le nombre de couples, donc la hauteur de la pile, tout en gardant la même tension.

Parmi les matériaux susceptibles d'être utilisés comme cathode de pile thermique, les oxydes métalliques se placent en première position, principalement grâce à la tension de couple qu'ils présentent par rapport au lithium. En effet, les générateurs au lithium, fonctionnant à la température ambiante, en électrolyte organique, sont composés des couples de type Li/MnO_2 (3,0 V) et $\text{Li/V}_2\text{O}_5$ (3,3 V).

La transposition de ces oxydes aux piles thermiques supposent que ces matériaux soient stables d'un point de vue thermique et chimique dans le milieu de fonctionnement.

Les bioxydes de manganèse se décomposent dans une plage de température comprise entre 450 et 550 °C, suivant les variétés, et se solubilisent, partiellement ou entièrement en présence d'eutectique fondu.

Le pentoxyde de vanadium, en présence d'eutectique, se décompose lentement jusque 600 °C, avec une perte de poids de 4 %. En décharge galvanostatique, V_2O_5 présente une succession de vagues de réduction comprises entre 3 et 2 V par rapport au lithium-aluminium, caractéristiques d'oxydes sous-stœchiométriques de degré d'oxydation compris entre 5 et 4.

Un nouveau matériau cathodique, à base de pentoxyde de vanadium, a été mis au point à Alcatel Alsthom Recherche et développé par la filiale industrielle Saft. Le composé baptisé VOC [3, 4] (oxyde vanadium carboné) est synthétisé directement au cours de la préparation cathodique (sans traitement préalable), à partir d'un mélange de pentoxyde de vanadium (V_2O_5), de noir de carbone et d'eutectique LiCl-KCl à 500 °C pendant une heure. Ce matériau se décharge en un seul plateau de tension à 2,15 V/LiAl et permet à lui seul une augmentation de tension de couple de 0,45 V (soit 25 %) par rapport au sulfure de fer (figure 4).

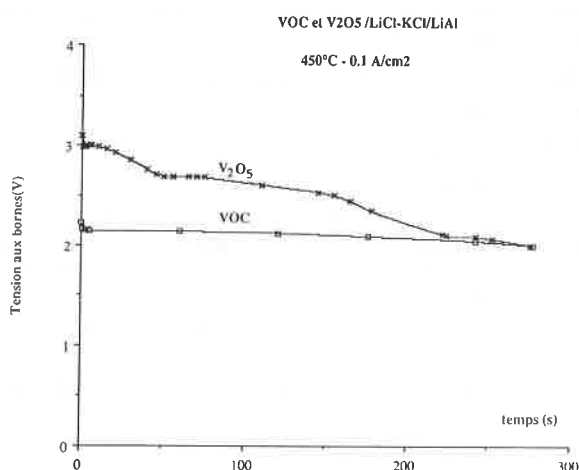


FIGURE 4. - Décharges galvanostatiques de V_2O_5 et de VOC à 450 °C sous 0,1 A/cm².

Nouveaux matériaux anodiques

L'anode des piles lithium/ FeS_2 est actuellement constituée d'alliage lithium-aluminium, utilisé sous forme de poudre compactée. Avec les poudres actuelles et la technologie de mise en forme, il paraît très difficile de réaliser des électrodes plus minces. Le remplacement du matériau doit être envisagé.

Les améliorations souhaitées portent sur trois points :

- gain en tension de pile (fonctionnement au potentiel du lithium),
- augmentation de la capacité volumique du matériau,
- réalisation d'électrodes minces et facilité de mise en œuvre.

Deux voies ont été retenues :

- 1) emploi d'autres alliages de lithium,
- 2) réalisation d'électrodes de lithium imprégné dans des poreux ou mélangé à des poudres métalliques.

Alliages de lithium

Alliage LiSi : l'alliage de composition voisine de Li_4Si autorise un gain de tension de décharge de l'ordre 0,15 V par rapport à l'alliage lithium-aluminium.

Alliage LiB : s'élabore par traitement thermique de lithium et de bore et se constitue d'une matrice réfractaire poreuse de composition voisine de Li_7B_6 , maintenant par capillarité, dans sa structure microporeuse, le lithium fondu qui, seul, est électrochimiquement actif. Ce matériau permet de fonctionner au potentiel du lithium mais son coût élevé (de l'ordre de 10 à 20 kF/kg) décourage les fabricants de piles.

Lithium imprégné dans des poreux ou mélangé à des poudres métalliques [5]

L'imprégnation de structures d'accueil métalliques, comme des déployés, frittés, feutres et mousses de nickel par du lithium fondu à 500 °C sous atmosphère inerte (argon), et le mélange de lithium fondu à des poudres métalliques comme le nickel autorisent le fonctionnement de ces matériaux au potentiel du lithium pur, et permettent ainsi la réalisation d'électrodes plus minces que celles élaborées par compactage de poudres d'alliages LiAl et LiSi.

La figure 5 synthétise les améliorations, en terme d'augmentation de tension de couple, qu'apporte le nouveau matériau cathodique VOC associé aux nouvelles anodes de lithium, par rapport au couple standard LiAl/ FeS_2 .

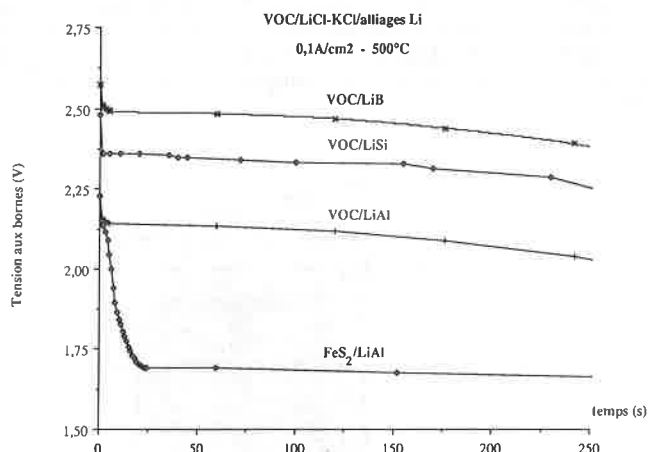


FIGURE 5. - Décharges galvanostatiques des différents couples étudiés.

Nouveaux électrolytes

Les problèmes soulevés par l'électrolyte sont de deux ordres :

- le premier est lié à l'utilisation de la pile qui, au cours de la décharge, se refroidit et rapproche peu à peu l'électrolyte de son

point de solidification. Il serait donc souhaitable d'envisager l'emploi d'électrolytes à plus bas point de fusion,

- le second est lié directement à l'électrochimie : dès qu'un courant traverse la pile, les ions lithium passent en solution à l'anode et sont récupérés à la cathode. Il en résulte des gradients de concentration à la surface et dans les électrodes (enrichissement de lithium à l'anode, appauvrissement à la cathode), entraînant des modifications locales de la composition par rapport à l'eutectique et la solidification de l'électrolyte dans la cathode.

Ces deux problèmes ont le même effet : augmentation de la résistance interne et blocage des sites de réaction. La recherche de solutions a été examinée par plusieurs auteurs [6, 7], au cours des études effectuées sur les générateurs rechargeables LiAl/FeS₂ et LiAl/FeS fonctionnant en milieu sels fondus.

Les solutions proposées, utilisation d'électrolytes "enrichi en ion lithium" et/ou de plus bas point de fusion, ont été transposées au cas des piles thermiques.

Des électrolytes comme les eutectiques ternaires de formulation :

LiCl-LiBr-KBr (25 %-37 %-38 %), point de fusion 322 °C, et

LiCl-LiBr-LiF (31 %-47 %-22 %), point de fusion 443 °C,

ont été expérimentés en décharge de piles réelles et ont démontré, pour l'eutectique LiCl-LiBr-KBr, une amélioration de la durée de décharge de l'ordre de 30 à 50 % par rapport à l'eutectique standard LiCl-KCl (figure 6).

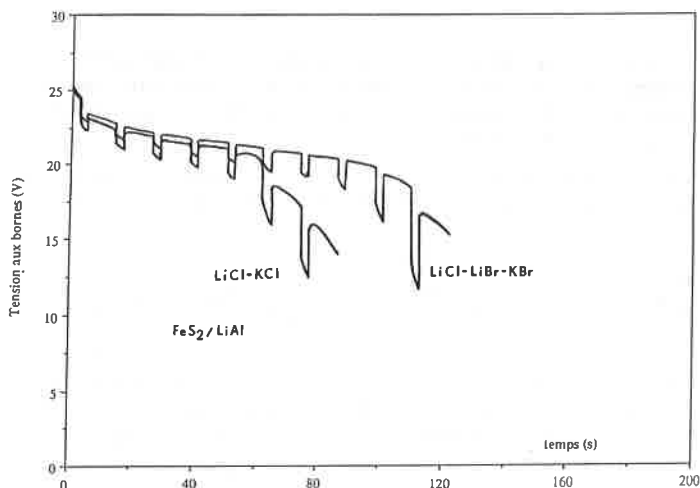


FIGURE 6. - Influence de l'électrolyte en décharge de piles LiAl/FeS₂.

Conclusions

Les différentes voies d'amélioration des piles thermiques actuelles LiAl/FeS₂, entreprises par Alcatel Alsthom Recherche et Saft, ont démontré la possibilité d'augmenter l'énergie volumique de ces générateurs.

La recherche des nouveaux matériaux d'électrodes a abouti à la mise au point d'un dérivé du pentoxyde de vanadium, dénommé VOC, qui, associé aux anodes de lithium de nouvelle génération, présente des gains d'énergie, en terme de tension de couple, de l'ordre de 45 % au laboratoire et de l'ordre de 35 % en piles complètes. L'utilisation d'un eutectique ternaire, enrichi en ions lithium, et de point de fusion plus bas que celui de l'eutectique LiCl-KCl, améliore la durée de décharge des piles de l'ordre de 30 à 50 %.

L'emploi de couples électrochimiques de tension plus élevée que celle du couple LiAl/FeS₂ a permis la construction de piles à nombre de couples réduit, c'est-à-dire de hauteur réduite de l'ordre de 30 %, tout en conservant les mêmes performances électriques.

Indépendamment des perfectionnements importants apportés depuis plusieurs années aux piles thermiques, ces sources d'énergie vont devoir encore évoluer en fonction des nouveaux besoins militaires. La stratégie militaire exigera, dans un avenir proche, de disposer de systèmes d'armes et de leurs actifs de plus longue portée. L'ère des piles thermiques de longue durée (de l'ordre de l'heure) va commencer.

Remerciements

L'auteur tient à remercier les responsables de l'unité Piles thermiques de Saft pour leur coopération au cours de cette étude qui a bénéficié du soutien financier de la Direction des Recherches Études et Techniques de la Délégation Générale à l'Armement.

Bibliographie

- [1] R.K. Quinn et A.R. Baldwin, Proceedings of the 29th Power Sources Symposium, juin 1980, Atlantic City, New Jersey, p. 34.
- [2] P. Sanchez, thèse, Montpellier, 1988.
- [3] A. de Guibert, G. Crépy, J.P. Buchel, V. Danel et G. Géard, Proceedings of the 34th Power Sources Symposium, juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, p. 145.
- [4] A. de Guibert, G. Crépy, J.P. Buchel, V. Danel et G. Géard, brevet français n° 88 06945 du 25 mai 1988 : Procédé de préparation d'un composé à base de dérivé d'oxyde de vanadium pour cathode de pile thermique.
- [5] G. Crépy et J.P. Buchel, brevet français n° 92 00658 du 22 janvier 1992 : Procédé de réalisation d'une électrode au lithium pour générateur électrochimique.
- [6] H. Ohno, K.E. Anderson et M. Shimotake, Extended Abstract, Electrochem. Soc. Fall Meeting, Los Angeles, 1979, 211.
- [7] T.D. Kaun, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, 3063.

Bibliographie générale

Pour obtenir des informations plus détaillées sur les piles thermiques et les générateurs électrochimiques en général, le lecteur pourra consulter :

- Modern batteries, an introduction to electrochemical power sources, par Colin A. Vincent, Edward Arnold Publ., Londres, 1986.

- Handbook of Batteries and Fuel Cells, par D. Linden, McGraw Hill Book Corp., New York, 1984.

Groupe Electrochimie de la Société Française de Chimie
Société Française des Thermiciens

Journée d'étude Piles et accumulateurs au lithium

Paris, 1^{er} février 1993

Renseignements : M. Devilliers. Tél. : (1) 44.27.36.77