

Générateurs électrochimiques au lithium

L'enjeu économique

Didier Devilliers* professeur, Michel Vogler* ingénieur d'études CNRS

Bien que leur coût soit supérieur à celui des piles salines ou alcalines, les piles au lithium occupent une place de plus en plus importante sur le marché en raison de leur utilisation dans des matériels d'usage courant tels que montres, calculatrices, appareils photo, etc. De plus, on constate depuis peu l'apparition sur le marché de générateurs au lithium rechargeables. Le considérable enjeu économique sous-jacent stimule les recherches dans ce domaine de pointe.

Le dynamisme des laboratoires français, tant universitaires qu'industriels, dans ce domaine s'est manifesté notamment lors de la Journée d'étude "Piles et accumulateurs au lithium", organisée à Paris en février 1993 par le groupe Electrochimie de la Société Française de Chimie et par la Société Française des Thermiciens ; de plus, les générateurs au lithium ont également été à l'honneur au cours de la Journée d'étude "Générateurs électrochimiques" qui s'est tenue à La Défense en février de cette même année. Au cours de cette dernière manifestation, organisée par la Sorapec, le prix d'électrochimie de la SFC, financé par la Sorapec, a été décerné à B. Simon, ingénieur de recherche à la société Alcatel Alsthom Recherche (Marcoussis) pour ses travaux portant principalement sur la mise au point d'électrodes carbone-lithium destinées à des générateurs rechargeables.

Dans ce numéro de *L'Actualité Chimique*** sont repris et développés les textes de deux conférences invitées présentées à l'occasion de la Journée d'étude "Piles et accumulateurs au lithium" : celui de M. Broussely fait le point sur tous les types existants de générateurs au lithium, tandis que celui de M. Fauvarque est focalisé sur les problèmes fondamentaux posés par la rechargeabilité des éléments à anode de lithium.

L'objectif du présent article est triple : présenter l'enjeu économique des générateurs au lithium, situer les parts de marché relatives à ces produits par rapport aux générateurs classiques, comparer la situation actuelle en France à celle du Japon, pays où la percée des piles au lithium a été particulièrement significative ces dernières années.

Les différents types de générateurs électrochimiques

Le vocable *piles* recouvre essentiellement les générateurs électrochimiques non rechargeables que les anglo-saxons appellent "primary batteries". On appelle *accumulateurs* les générateurs rechargeables que les anglo-saxons appellent "secondary batteries".

Une pile est un système dans lequel a lieu une réaction électrochimique à ΔG négatif, dispositif qui transforme de l'énergie chimique en énergie électrique. Il en est de même pendant la décharge d'un accumulateur, la réaction inverse ayant lieu pendant l'opération de recharge. Il est possible de classer les différents générateurs selon les couples rédox mis en jeu ; la fem résultante est, bien entendu, liée au choix des couples. On notera qu'il existe une grande disparité entre les capacités des générateurs disponibles sur le marché.

Piles

Pour les piles, on peut distinguer :

- les éléments "d'usage courant" : ce sont les piles salines et les alcalines, cylindriques (de type bâton) ou plates. Elles représentent plus de 90 % du nombre de piles vendues en France et sont basées essentiellement sur les deux couples rédox Zn^0/Zn^{II} et Mn^{III}/Mn^{IV} . L'anode est en zinc (pôle négatif) ; le matériau cathodique est le bioxyde de manganèse. L'électrolyte est soit du chlorure d'ammonium et du chlorure de zinc gélifiés (pile saline Leclanché), soit de la potasse (pile alcaline).
- les piles "spéciales", d'usage beaucoup plus limité, qui peuvent avoir des formes variées : "boutons" ou cylindres. Elles représentent actuellement moins de 2 % du nombre des piles vendues en France. Elles sont basées sur d'autres couples rédox et leur coût est très supérieur à celui des piles d'usage courant. Elles sont destinées à des usages spécifiques pour lesquels les caractéristiques telles que la stabilité de la fem, la forte énergie massique, etc., priment sur le coût.

De nombreuses piles au lithium entrent dans cette catégorie : Li/MnO_2 , Li/CF_x , Li/CuO (cathodes solides), mais également $Li/SOCl_2$ et Li/SO_2 (cathodes liquides), plus spécifiquement destinées à des applications militaires.

* Laboratoire d'électrochimie, URA 430, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.36.77. Fax : (1) 44.27.38.34.

** Voir l'article de G. Crépy, Les piles thermiques au lithium, *L'Actualité Chimique*, 1992, 6, 415

Appellations

A chaque type de pile correspond une nomenclature spécifique tenant compte des couples rédox mis en jeu (première lettre majuscule de l'appellation, sauf pour les piles salines) et de la taille de l'élément (une lettre majuscule suivie de chiffres).

Le tableau I donne la correspondance entre le code lettre et les couples rédox, selon la publication CEI - 86.1 (dernière mise à jour : mars 1992). Dans le tableau II sont précisées les dimensions des éléments cylindriques les plus courants, selon les normes IEC ou ANSI (utilisées aux États-Unis).

Piles d'usage courant

A titre d'exemple concernant des piles d'usage courant, l'appellation "LR20" correspond à une pile alcaline Zn/MnO₂ (grand format cylindrique).

Des piles de 9 V, de format parallélépipédique 48,5 x 26,5 x 17,5 (h x L x l, exprimées en mm), sont constituées d'un empilement de 6 éléments de 1,5 V, d'où l'appellation "6LR61" pour une pile alcaline de ce format. Les piles "plates" 4,5 V commercialisées en France sont constituées d'un assemblage de 3 éléments cylindriques en série, d'où l'appellation "3R12" pour une pile saline plate.

Il existe beaucoup plus de formats disponibles pour les piles "spéciales", notamment celles au lithium. Leur appellation est régie par des règles dérivées de celles énumérées ci-dessus :

Piles boutons

Dans le code de format apparaissent le diamètre et la hauteur de l'élément. Ainsi, CR2016 correspond à une pile bouton Li/MnO₂ de diamètre 20 mm et d'épaisseur 1,6 mm.

Piles cylindriques de format "classique"

CR6.H correspond à une pile Li/MnO₂, dont les dimensions sont exactement celles d'un élément d'usage courant R6 ; BR-C correspond à une pile Li/CF_x de format R14.

Autres piles cylindriques

L'appellation peut faire référence à un format classique : BR-2/3AA correspond à un cylindre de diamètre 14,5 mm

Tableau I - Correspondance entre le code lettre et les couples rédox mis en jeu dans les piles, selon la publication CEI - 86.1.

Lettre	électrode positive	électrolyte	électrode négative	fem (V)
-	MnO ₂	NH ₄ Cl-ZnCl ₂	Zn	1,5
A	oxygène	NH ₄ Cl-ZnCl ₂	Zn	1,4
B	CF _x	organique	Li	3
C	MnO ₂	organique	Li	3
E	SOCl ₂	non aqueux minéral	Li	3,6
G	CuO	organique	Li	1,5
L	MnO ₂	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,5
M	oxyde Hg	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,35
N	HgO, MnO ₂	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,4
P	oxygène	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,4
S	Ag ₂ O	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,55
T	AgO, Ag ₂ O	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,55
U	CrO	organique	Li	3,0

Tableau II - Formats des piles cylindriques les plus fréquemment utilisées.

Norme IEC	Type		Hauteur (mm)	Diamètre (mm)
		Norme ANSI		
R20		D	61,5	34,2
R14		C	50,0	26,2
R6		AA	50,5	14,5
R03		AAA	44,5	10,5

(comme un élément R6 ou AA), et de hauteur 33,5 mm, soit les deux tiers d'un élément R6. Les piles au lithium les plus fréquemment rencontrées sont du type 1/2 AA.

Elle peut aussi faire référence au diamètre et à la hauteur de l'élément (comme pour les boutons) : CR17335 est une pile cylindrique Li/MnO₂ de diamètre 17 mm et de hauteur 33,5 mm.

Accumulateurs

Les capacités des différents types d'accumulateurs couvrent une immense plage allant du mAh à plusieurs milliers d'Ah. On distingue notamment :

- les accumulateurs de traction (véhicule électrique), basés sur les couples (Pb⁰/Pb^{II} - Pb^{II}/Pb^{IV}) ou (Cd⁰/Cd^{II} - Ni^{II}/Ni^{III}), et les accumulateurs de démarrage. En France, les accumulateurs au plomb représentent 60 % du marché des générateurs électrochimiques.

- les accumulateurs "portatifs", utilisés dans des outils électriques sans fil, des jouets, etc. Il s'agit le plus souvent d'accumulateurs nickel-cadmium.

- les accumulateurs miniatures (format bouton, par exemple), d'apparition plus récente, qui possèdent des capacités réduites : 0,3 à 100 mAh environ.

Pour certaines applications "haut de gamme" appartenant à ces deux dernières catégories, le lithium tend à remplacer le nickel-cadmium quand une grande capacité massique et une fem stable sont demandées.

Le lecteur trouvera une description complète de ces différents types de générateurs dans plusieurs références bibliographiques récentes [1-4].

Le marché des piles au lithium

Le marché mondial des piles était estimé à 25 milliards de francs en 1991 [5], les piles au lithium ne représentant que 5 % de cette somme. Alors que le marché global est en augmentation annuelle d'environ 1 %, celui des piles au lithium progresse de plus de 10 % par an. Cependant, on constate des disparités notables selon les pays. L'Europe de l'Ouest et les États-Unis favorisent davantage les piles au lithium à cathode liquide destinées aux applications militaires, tandis que le marché visé par l'industrie japonaise est celui des applications civiles. Nous présentons, ci-dessous, quelques données économiques sur les piles au lithium en France et nous les comparons à celles concernant le Japon.

France

Les diverses informations recueillies permettent d'évaluer le marché français des générateurs (piles et accumulateurs de toutes catégories) à 1,5 milliard de francs soit environ le quart

du marché européen. Sur cette somme, un peu plus de 10 % seulement concerne les piles. La part de marché pour les piles au lithium est estimée à environ 120 millions de francs. L'énorme contribution apparente des accumulateurs (près de 90 % en valeur) s'explique par le coût unitaire nettement plus élevé de ce type de générateurs.

Piles

Dans un document émanant du Syndicat des Fabricants Français de Piles Électriques, publié en 1992 [4], il apparaît que la part moyenne du marché correspondant aux piles au lithium entre 1985 et 1992 ne représentait que 0,5 % contre 94 % pour les piles "d'usage courant" : salines et alcalines (voir *tableau III*). Il convient de noter qu'il s'agit là de données anciennes et que la part du marché des piles au lithium ne cesse d'augmenter. De plus, les enquêtes fournissent nécessairement des données inférieures à la réalité car il est difficile d'estimer la quantité de piles qui équipent, d'origine, les appareils d'importation (c'est ainsi que la plupart des montres, appareils photo, calculatrices, jeux vidéo, importés d'Extrême-Orient sont déjà équipés des générateurs nécessaires à leur fonctionnement).

Tableau III - Part du marché des différents types de piles en France (valeur moyenne entre 1985 et 1992).

Type de piles	Part de marché (%)
Piles salines	40,0
Piles alcalines	54,0
Piles à l'oxyde d'argent	2,7
Piles au lithium	0,5
Piles zinc/air	1,2
Piles à l'oxyde de mercure	0,8
Autres piles miniatures	0,8

Accumulateurs

A notre connaissance, les accumulateurs au lithium ne sont pas encore fabriqués à l'échelle industrielle en France, mais les recherches dans ce domaine sont néanmoins très actives. On fonde, par exemple, de grands espoirs sur les anodes de type "carbone lithié" pour remplacer les anodes de lithium métallique. Le principe de fonctionnement de cette électrode est basé

Tableau IV - Production (en millions d'unités) des principaux types de piles au Japon.

Type de piles	Quantité	Année
Zn/MnO ₂ (salines et alcalines) dont audiovisuel : 49 %	3290	1990
Zn/oxyde d'argent dont montres : 86 %	460	1990
Zn/air dont appareils auditifs : 73 %	11	1990
Li/MnO ₂ et Li/CF _x	440	1991

sur la réversibilité de l'insertion du lithium entre des feuillets carbonés ; on évite ainsi l'apparition de dendrites de lithium à la recharge [2].

On trouvera dans la référence [6] l'état de l'art sur la recherche concernant les générateurs rechargeables au lithium.

Japon

D'après une enquête effectuée au Japon par les auteurs, principalement auprès de la société Matsushita, celle-ci commercialise un grand nombre de piles au lithium comportant principalement le fluorure de graphite ou le bioxyde de manganèse comme matière active cathodique. Les autres piles au lithium produites par les sociétés concurrentes (telles que Fuji) sont essentiellement du type Li/MnO₂.

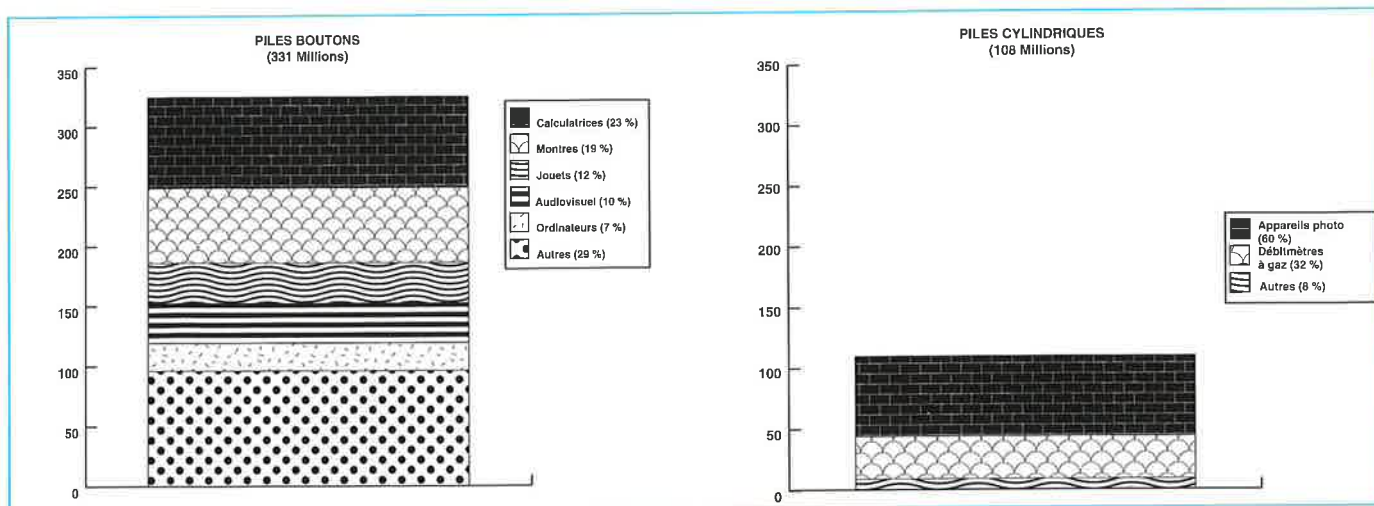
Piles

Sur environ 4,2 milliards d'unités fabriquées, toutes piles confondues, les piles au lithium représentaient 10 % en 1991, soit une progression de 29 % par rapport à 1990 et de plus de 370 % sur six ans (les piles au lithium ne représentaient en effet que 93 millions d'unités en 1985) [7].

Compte tenu du coût unitaire des piles au lithium, on imagine sans peine que ces dernières représentent en valeur, comme en France, environ la moitié du marché.

Dans le *tableau IV* sont présentés les principaux types de piles fabriquées au Japon ainsi que leur utilisation principale ; les utilisations des piles au lithium sont, quant à elles, détaillées sur la *figure 1*. Dans celle-ci, les piles au lithium sont classées non pas selon les matériaux cathodiques mis en jeu (MnO₂ et

Figure 1 - Utilisations des piles au lithium fabriquées au Japon (en millions d'unités).



CF_x étant les plus représentés), mais selon leur format, cylindrique ou bouton. On notera que la rubrique intitulée "ordinateurs" (pour les piles boutons) concerne en fait les "sauvegardes de mémoire".

Les piles cylindriques, dont la capacité peut atteindre 5 Ah pour des modèles de format normalisé R14, présentent une fem de 3 V, ou de 6 V s'il s'agit de deux cylindres montés en série dans un "pack".

Les piles boutons ont une capacité comprise entre 25 et 1000 mAh. Il en existe une grande diversité dans la mesure où aucune normalisation stricte quant au diamètre et à la hauteur n'a été imposée. A titre d'exemple, le catalogue Matsushita en propose 32 modèles différents de fem égale à 3 V (18 modèles au MnO₂ et 14 au CF_x), la société Fuji 6 modèles au MnO₂. Des piles boutons Li/CuO de fem 1,55 V et de faible capacité (60 mAh) sont encore commercialisées.

Les piles de type "aiguille" ("pin type"), dont l'usage est très spécifique au Japon, possèdent une faible capacité (≤ 50 mAh) et leur fem est égale à 3 V ; Matsushita commercialise de telles piles, du type Li/CF_x. Compte tenu de leur production très limitée, elles ne sont pas présentées dans la figure 1. Elles sont notamment utilisées dans les accessoires de pêche et dans certains microphones sans fil.

Accumulateurs

Des générateurs rechargeables au lithium sont d'ores et déjà commercialisés au Japon. La première commercialisation a été le fait de la société Sony Energytech et concernait une batterie dite "lithium-ion" à électrode négative en carbone lithié Li_xC et à électrode positive en oxyde de cobalt CoO₂.

A titre d'exemple, nous détaillerons les trois types de générateurs de type bouton commercialisés par la société Matsushita :

– Li/V₂O₅. Ces accumulateurs, de fem égale à 3 V, possèdent une capacité double de celle des batteries Ni/Cd de type bouton : elle est comprise entre 7 et 100 mAh selon les modèles. L'anode est un alliage Li/Al et la cathode du pentoxyde de vanadium.

– Li/C. Leur fem est égale à 3 V. Malgré leur faible capacité (comprise entre 0,3 et 2,5 mAh), ils ont l'avantage d'être caractérisés par un courant de fuite très faible et une grande durée de vie (plus de 10 000 cycles charge/décharge annoncés). La

cathode est en carbone activé tandis que l'anode est en alliage de lithium.

– Li-Nb/V₂O₅. Ces nouveaux accumulateurs de faible capacité (8 mAh), de fem égale à 1,5 V, comportent une cathode en pentoxyde de vanadium ; l'anode est un composé à base de lithium dopé au niobium.

Le tableau V présente les principaux types d'accumulateurs de "petite dimension" fabriqués au Japon, ainsi que leurs principales utilisations. Les données chiffrées correspondant au système Ni/hydrure métallique n'y figurent pas. On note que les accumulateurs au lithium de petite dimension représentaient 11 millions d'unités en 1991, soit 2,4 % du marché.

Tableau V – Production (en millions d'unités) des accumulateurs de petite dimension au Japon en 1991.

Type d'accumulateurs	Quantité
Nickel/cadmium	400
dont usages domestiques	36 %
télécom	23 %
Plomb	42
dont vidéo	24 %
télécom	24 %
Lithium	11
sauvegardes de mémoires :	100 %

Bibliographie

- [1] J.F. Fauvarque, *L'Actualité Chimique*, janvier-février 1992, p. 87-113.
- [2] Actes de la Journée d'étude Piles et accumulateurs au lithium, SFC, Paris, 1993.
- [3] Actes de la Journée d'étude Générateurs électrochimiques, Sorapec La Défense, 1993.
- [4] *Les piles et l'environnement*, Syndicat des Fabricants Français de Piles électriques, Paris, 1992.
- [5] C. Sarrazin, *La Recherche*, février 1991, 22, p. 170 - 176.
- [6] S.J. Visco et L.C. de Jonghe, Rechargeable lithium batteries, *Electrochimica Acta*, juin 1993 (numéro spécial), 38, p. 1157-1302.
- [7] N. Eda, Matsushita Battery Industrial Co., Ltd., Osaka, communication privée, décembre 1992.