

# **MATERIAUX POUR LE STOCKAGE ET LA TRANSFORMATION ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE**

Rapport rédigé sous la responsabilité de  
**Michel TOURNOUX**, Institut des Matériaux de Nantes

## **CONTRIBUTIONS DE**

**DELMAS Claude** (ICMC Bordeaux)

**GUYOMARD Dominique** (IMN Nantes)

**PERCHERON-GUEGAN Annick** (LCMSTR Meudon)

**POINSIGNON Christiane** (LEPMI Grenoble)

**POUCHARD Michel** (ICMC Bordeaux)

**SANCHEZ Jean-Yves** (LEPMI Grenoble)

**TARASCON Jean-Marie** (LRCS Amiens)

## SYNTHESE ET RECOMMANDATIONS

Il ne serait pas sage de traiter du stockage et de la transformation électrochimique de l'énergie en dissociant totalement les aspects matériaux et systèmes. Il convient cependant de souligner que la plupart des difficultés rencontrées pour rendre les systèmes plus performants se ramènent à des problèmes de matériaux.

### 1. LES ENJEUX ECONOMIQUES

Plus de  $10^{10}$  batteries correspondant à un chiffre d'affaires de  $3 \times 10^{10}$  \$ sont fabriquées dans le monde chaque année. La production française en 1989 était de  $10^7$  batteries. Ces chiffres vont encore augmenter considérablement dans un proche avenir en raison des besoins croissants en sources d'énergie pour des applications "grand public" telles que l'électronique portable (fig.) et le véhicule électrique.

Le développement de l'application "électronique portable" est actuellement plus avancé que celui de l'application "véhicule électrique". Cette dernière connaîtra un développement rapide en raison d'une volonté politique liée à l'environnement. Selon les conclusions d'une étude publiée par l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), la contribution du trafic routier à la pollution de l'air en France était, en 1998, de 80 % pour le monoxyde de carbone, 60 % pour les hydrocarbures, 70 % pour les oxydes d'azote, 10 % pour le dioxyde de soufre, 30 % pour les particules et 85 % pour le plomb. Dans tous les pays industrialisés, le transport routier est l'un des principaux responsables de la pollution atmosphérique. Les mesures permettant de lutter contre la pollution croissante de l'environnement ont été discutées en 1992 lors de la conférence de Rio, et à Berlin en 1995 lors de la conférence internationale sur le climat. Dès 1990, les Etats-Unis ont voté le "Clean Air Act" et l'état de Californie a décidé qu'en 2003 seuls seront autorisés à vendre des

Vehicle). L'application véhicule électrique concerne à la fois les batteries et les piles à combustible. Ces dernières peuvent également constituer des centrales autonomes (espace, défense, centrales domestiques dans les pays tel l'Australie où l'habitat est disséminé).

Selon les conclusions d'un rapport intitulé "Performance and availability of batteries for vehicles : a report of the battery technical advisory panel" rédigé en décembre 1995 par B.B. Owens et al à la demande de "California Air Resources Board", seules des batteries plomb-acide améliorées et des batteries nickel-cadmium seront disponibles en 1998 pour l'application véhicule électrique. Beaucoup de constructeurs considèrent que leur mise en oeuvre sera limitée pour des raisons liées aux faibles capacités spécifiques. USABC (United States Advanced Battery Consortium) a fixé un programme strict de recherche et développement de nouvelles batteries (batteries au lithium, batteries Ni-hydrure métallique). Si tout se passe bien, la commercialisation de ces nouvelles batteries pour véhicules électriques devrait commencer en 2000-2001.

## **2. DOMAINE ET CONTEXTE INDUSTRIEL**

### **2.1 Domaine**

Le spectre de la transformation et du stockage électrochimique de l'énergie peut être séparé en trois régions auxquelles correspondent des systèmes spécifiques.

- Dans le domaine de l'électronique portable (domaine d'énergie inférieur à 30 Wh), la recherche est principalement axée autour des accumulateurs aqueux alcalins "nickel-hydrure métallique" et "zinc-dioxyde de manganèse", et non-aqueux "ion-lithium".
- Dans le domaine des batteries de réserve et du véhicule électrique (domaine d'énergie 30 Wh-50 kWh ou de puissance 500 W-300 kW), les solutions possibles sont les systèmes de stockage du type "plomb-acide", "nickel-hydrure métallique", "ion-lithium", "lithium à électrolyte polymère" et les systèmes de transformation de l'énergie du type piles à combustible. Parmi les systèmes de stockage, le plomb-acide ne semble pas être un système d'avenir malgré d'incontestables progrès.
- Enfin, dans les plus grands domaines d'énergie (> 50 kWh) ou de puissance (> 300 kW) concernant la traction des véhicules lourds, les centrales domestiques, l'espace et la défense, les piles à combustible sont rentables et présentent des avantages sur les accumulateurs.

Bien que n'étant pas des systèmes électrochimiques de stockage de longue durée ou de transformation de l'énergie, les supercondensateurs présentent vis-à-vis de nouvelles architectures hybrides énoncées pour le véhicule électrique un intérêt de tout premier plan. Le couplage supercondensateur-accumulateur polymère au lithium est fortement envisagé. Par conséquent, développer une action stockage de l'énergie sans consacrer un effort de recherche sur les supercondensateurs ne peut se concevoir.

### **2.2 Contexte industriel**

D'une façon générale, l'industrie japonaise occupe ici une position dominante tout au moins dans le domaine des batteries au lithium et des batteries Ni-hydrures métalliques comme le montre l'examen des produits commercialisés et des programmes en cours relatifs aux batteries et aux piles à combustible :

### **a) Batteries au lithium**

Les batteries ion-Li sont actuellement fabriquées par Sony, Panasonic, Matsushita, Sanyo, Japan Storage, Hitachi-Maxell, GS-Melcotech, Moli et SAFT pour l'application électronique portable. Seuls Sony et SAFT ont un programme véhicule électrique.

Plusieurs programmes sur ce thème sont en cours qui impliquent la participation de plusieurs groupes :

- au Japon : JABC (Japan Advanced Battery Consortium)
- aux Etats-Unis : USABC (United State Advanced Battery Consortium) auquel participe entre autre Hydro-Québec

et à une échelle plus modeste :

- en Europe : contrats Brite-Euram et joule-EUCAR
- en France : Bolloré-CEA-EDF

Par ailleurs, de nombreuses compagnies (Ultralife, Valence, Gould, Matshushita, Hitachi-Battery Engineering) annoncent une commercialisation prochaine des batteries Li polymère (gel) pour le portable.

### **b) Batteries Ni-MeH**

Les batteries utilisant des composés de type  $\text{LaNi}_5$  comme négative sont commercialisées au Japon (Sanyo, Matsushita...), aux Etats-Unis (Eveready, Duracell) et, plus récemment, en Europe (Varta, Saft).

Des programmes de recherche soutenus par les organismes d'Etat (US DOE (US Department of Energy) pour les Etats-Unis, MITI (Ministry of International Trade Industry) pour le Japon) ou les constructeurs automobiles (USABC) portent en partie sur le développement de cette technologie pour le véhicule électrique. Au niveau européen, SAFT est engagé dans un programme USABC et 2 contrats Brite-Euram impliquent Varta d'une part, SAFT et Tudor d'autre part.

### **c) Les piles à combustible**

Les piles à combustible n'ont pas encore vraiment atteint le stade de la commercialisation.

- Les piles à combustible à oxydes SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) sont envisagées comme source autonome d'électricité et de chaleur (cogénération).

- Aux USA, Westinghouse a mis au point la mise en forme tubulaire. US DOE a lancé un programme de 64 MUS\$ et un programme sur cinq ans associant Westinghouse et le Japon porte sur 76 MUS\$ ; un prototype de 1 MW devrait être opérationnel en 1996.

- En Europe, Dornier et BBC ont arrêté leur activité dans le domaine en 1980. Les programmes lancés par la Communauté Européenne en 1985-87 ont permis un développement rapide de ces systèmes face aux projets américains et japonais.

- En France, les centres de recherche de GDF et EDF sont actifs dans ce domaine.

- Les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) : Outre-Atlantique, des PEMFC de 60 kW actuellement produites par Ballard (Vancouver Canada).
  - En Europe, Daimler-Benz utilise des PAC pour l'équipement de minibus. Denora-Ansaldo fabrique de petites unités de 5 kW qu'utilise Renault pour sa Clio.
  - En France, le programme Ecotech a en particulier soutenu de 92 à 95 une recherche dans le cadre du projet PREDIT VPE-PAC portant sur les électrodes (nature des catalyseurs, minimisation de la quantité utilisée, leur dispersion, la réalisation d'électrodes volumiques, la modélisation), et sur des alternatives aux membranes perfluorées.
- Les AFC (Alkaline Fuel Cells) en milieu basique ont connu un certain intérêt en Europe et aux U.S.A. (Elles équipaient les nouvelles Gemini). L'IFP et Sorapec ont abandonné le sujet et ELENCO (Belgique) qui les commercialisait a cessé cette activité en 1995. Une société anglaise ZEVCO reprend le développement et l'amélioration de cette technologie.
- Les PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells) connaissent au Japon un grand développement.
  - Aux USA, US DOE a lancé un programme de 300 MUSS sur la technologie de ces PAFC, incluant la construction d'une unité pilote de démonstration de 11 MW. Cette somme est actuellement engagée dans des programmes à coût partagé avec des industries qui commercialisent ce système. Par exemple, ONSI Corporation commence à fabriquer des systèmes de 200 kW pour la cogénération. En 1993, environ 60 unités ont été vendues à des compagnies distribuant le gaz et l'électricité aux USA, au Japon et en Europe.
  - En Europe, les Italiens avec Ansaldo se sont associés à International Fuel Cell Corporation (IFC) pour installer des stations de 200 kW et actuellement 10 unités ont été installées. Il est prévu d'installer deux unités formant une station de 1 MW à Milan. Des unités de 25 kW fabriquées par Fuji sont opérationnelles au Centre de Recherche d'ENEA à Rome.
  - En France, seul le centre de recherche de GDF a relancé une activité dans ce domaine.
- Les MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells) : Au Japon, Toshiba a une petite activité dans le domaine.
  - Aux USA, Energy Research Corp. (ENC) produit un pilote de 120 kW utilisant le reformage interne du gaz naturel. Une centrale de 2 MW a été installée à Santa-Clara (CA) dont le coût initial de 3000 US\$/kW doit passer à 1000 en l'an 2000.
  - En Europe, l'activité est importante aux Pays-Bas où le gouvernement a initié en 1980 un programme national. Il lance actuellement avec des partenaires industriels un programme de 10 à 25 unités de 250 kW alimentées en gaz naturel et gaz de charbon : si ces unités font leurs preuves, la commercialisation est prévue pour 1996.
  - En France, les centres de recherche GDF et EDF sont actifs dans ce domaine.

### 2.3 Conclusion

Pour bien actualiser cet examen du contexte industriel, une mission a été effectuée aux Etats-Unis en octobre 1996 par deux des experts participant à la rédaction de

(EIC Laboratories, Argonne National Laboratories, General Motors Research Center, MC Power, University of Minnesota, Rayovac Research Center, Eveready Research Center). De cette mission, il se dégage un certain nombre de conclusions :

1. Le secteur fait preuve d'une grande vitalité économique. Ses perspectives d'expansion sont très importantes. Les récents rachats de Duracell par Gillette et de Rayovac par Thomas H. Lee témoignent peut-être de cette vitalité.
2. Il apparaît indispensable de conduire une recherche moyen et long termes sur les matériaux.
3. De nombreuses options restent actuellement ouvertes : les recherches doivent être menées en parallèle dans le domaine des piles à combustible et des batteries.
4. Le système plomb-acide n'apparaît pas comme un système d'avenir malgré des progrès récents incontestables. Le nickel-hydrure métallique est perçu comme un candidat potentiel actuel pour l'application véhicule électrique. L'ensemble des interlocuteurs pense cependant que les batteries ion-lithium seront mieux adaptées à la traction électrique (énergie spécifique, auto-décharge, coût) dans le moyen terme. Le lithium polymère (sec) apparaît comme une solution à plus long terme pour les applications "véhicule électrique" sous réserve d'éventuels progrès de la société 3M.
5. Tous les interlocuteurs visités ont une activité dans le domaine du lithium. De nombreuses recherches sur les sels, polymères et matériaux d'électrodes apparaissent nécessaires à court, moyen et long termes pour ces générateurs.
6. Les interlocuteurs américains sont très ouverts à l'établissement de collaborations avec des laboratoires CNRS.

### **3. CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS**

L'examen du contexte industriel montre que le secteur batteries est actuellement nettement plus développé que le secteur piles à combustible. Les deux domaines font l'objet d'une activité de recherche croissante sous la pression des enjeux économiques. Il s'agit d'une recherche pluridisciplinaire impliquant la chimie du solide, la métallurgie, la science des matériaux (y compris la physicochimie des polymères et des carbones) et l'électrochimie. Les limitations actuelles sont clairement identifiées, elles se ramènent pour la plupart à des problèmes de matériaux.

A court et moyen termes, il convient de s'intéresser aux matériaux et aux systèmes en cours de développement industriel. Il s'agit d'améliorer les performances et de prendre en compte les aspects coût et environnement en orientant le choix des éléments entrant dans la constitution des matériaux étudiés et en modifiant ou en optimisant les techniques de synthèse ou de mise en forme. A moyen et long termes, il s'agit d'anticiper l'évolution des besoins, liée à l'évolution des technologies (on sait par exemple que le potentiel d'alimentation de la micro-électronique va chuter suite aux progrès réalisés en microgravure) et d'être plus prospectifs en étudiant de nouveaux matériaux qui de par leur structure et leurs propriétés pourraient conduire à de nouveaux systèmes. Les problèmes se posent, bien sûr, en termes différents pour les électrodes et les électrolytes, il s'agit :

- Pour les électrodes, d'augmenter les capacités massique et volumique, la puissance disponible, et la longévité, surtout à température élevée, en diminuant la perte de capacité lors des cycles charge-décharge répétés et en diminuant l'autodécharge. Ces problèmes généraux se ramènent à des problèmes de matériaux, couvrant des aspects variés, depuis les aspects structuraux jusqu'aux problèmes de mise en forme et de vieillissement, à différents stades du comportement électrochimique.
- Pour les électrolytes solides polymères, d'augmenter les conductivités ioniques à température donnée, d'améliorer les propriétés mécaniques à haute température et la tenue aux potentiels oxydants. Ceci passe par la compréhension des interactions polymère/sel en phase amorphe, et plus généralement des mécanismes de conduction.

Il est également nécessaire de mettre davantage l'accent sur une chimie et une électrochimie de surface et d'interface (problèmes de corrosion, passivation, etc.), l'interface étant par nature même le lieu des échanges ionique et électronique. L'effort doit essentiellement porter sur l'optimisation des matériaux actuels, la recherche prospective de matériaux nouveaux et la compréhension des mécanismes fondamentaux mis en jeu, ce qui nécessite des caractérisations physicochimiques fines.

- Un choix nécessaire a été effectué qui limite à trois les rubriques de ce cahier de synthèse : batteries au lithium, batteries alcalines, piles à combustible. D'autres systèmes électrochimiques attrayants tels les systèmes air-métal (Al-air ou Zn-air), les batteries dans lesquelles le magnésium remplacerait le lithium, les systèmes mettant en oeuvre des électrodes constituées de matériaux composites polymère conducteur-matériau actif ne seront pas abordés.

#### 4. RECOMMANDATIONS THEMATIQUES

La recommandation essentielle est, sans nul doute, de **privilégier et favoriser des approches globales** chimiques, cristallographiques, électrochimiques, physiques et mécaniques. Cette recommandation peut paraître triviale. Il s'avère cependant que son application éviterait certaines recherches peu fécondes. Elle nécessite sans doute une amélioration de nos structures mais aussi la mise en place d'une action de formation comparable aux trois écoles d'été qui ont très largement favorisé et structuré le développement du procédé sol-gel.

Parmi les thèmes plus spécifiques, on retiendra :

1. **Elaboration, structure, morphologie, propriétés et comportement lors du cyclage de matériaux d'électrode.** Des conditions d'élaboration dépendent la réactivité et le comportement des matériaux d'électrodes. Ceux-ci seront caractérisés par les méthodes classiques (diffraction X). Les matériaux optimisés sont souvent mal cristallisés. Il conviendra alors de privilégier des techniques d'investigation plus locales : spectroscopie d'absorption X, spectroscopie de perte d'énergie, Infra-rouge, Raman, R.M.N., microscopie électronique. Certains de ces moyens d'investigation impliquent les grands instruments. Il y aura lieu de bien distinguer entre propriétés intrinsèques du matériau et optimisation des nombreux paramètres qui régissent son comportement en situation et dont certains dépendent de la mise en forme et des conditions d'utilisation. C'est pourquoi, *in fine*, il sera indispensable d'effectuer des caractérisations

2. **Optimisation des électrolytes** : Selon le type d'application, il peut s'agir d'électrolyte polymère, d'électrolyte solide ou d'électrolyte composite. L'augmentation des conductivités protoniques (ex. : PEMFC), cationiques (ex. : batteries à ion lithium) ou anioniques (SOFC) à température donnée implique une recherche fondamentale sur la compréhension des mécanismes de conduction. La tenue mécanique et l'aptitude à supporter sans dommage de forts potentiels oxydants sont également des propriétés essentielles qu'il convient d'étudier.
3. **Etude des problèmes de corrosion et de passivation**. Elle fait appel à la chimie et à l'électrochimie des interfaces. Elle permettra l'optimisation des systèmes.

## 5. LES MODES D'ACTION

Les solidistes français se sont depuis longtemps intéressés aux matériaux d'insertion et aux matériaux à conduction ionique entrant dans la constitution de la plupart des systèmes de stockage et transformation électrochimique de l'énergie. Aujourd'hui, l'ensemble des investigations porte, grâce à des collaborations intéressantes à court terme les industriels, sur quelques familles de matériaux pour lesquelles les applications sont directement pressenties. Certaines équipes françaises travaillant dans ces domaines sont parmi les plus réputées au monde (plus de trente brevets ont été déposés ou codéposés par le CNRS au cours de ces dix dernières années) ; elles font preuve de dynamisme et ont la volonté de continuer dans cette voie. Un constat s'impose cependant : l'industrie japonaise domine ce domaine. Il importe donc de recentrer l'action des équipes françaises déjà engagées dans cette recherche, de mettre en place une structure susceptible d'améliorer à terme la qualité. La réussite au niveau mondial de cette action nationale dans les domaines touchant à l'électrochimie des matériaux se heurte aux deux principaux problèmes suivants :

- la difficulté d'engager des recherches à caractère plus prospectif, faute de programmes à long terme,
- la trop grande dispersion de nos efforts actuels, s'accompagnant de trop peu d'échanges d'idées au niveau national.

Il convient de mettre en oeuvre une politique de recherche nationale concertée, de façon à regrouper les efforts autour d'axes de recherche bien définis, visant à pallier les limitations actuelles du monde industriel dans le domaine des matériaux et anticipant les besoins de demain.

Une **organisation en réseau** permettrait une circulation rapide de l'information.

Il serait souhaitable que soit créée au moins pour les plus petits dispositifs une **unité d'étude, d'évaluation et de valorisation** des matériaux d'électrode et d'électrolyte qui serait en quelque sorte la "vitrine" des acteurs de cette recherche. L'idée d'une telle unité n'est pas particulièrement originale puisqu'elle résulte de l'observation du système japonais et du rôle joué par le MITI (Ministry of International Trade and Industry). Chaque équipe pourrait détacher pour quelques mois un ou des chercheurs qui bénéficieraient de l'assistance d'ingénieurs de recherche. Une telle unité présenterait les avantages suivants :

- elle permettrait d'uniformiser les conditions d'évaluation des matériaux : définition d'un environnement électrochimique, d'une procédure et de cahiers des charges types.



- elle permettrait l'accès à tous les chercheurs préparant des matériaux et n'ayant pas les moyens d'étudier leur comportement électrochimique "en conditions" (avec le bon environnement).
- elle resserrerait les liens entre équipes engagées dans le programme.
- elle faciliterait la valorisation et le dialogue avec les industriels.

Plus concrètement, on peut envisager d'y assembler :

- des batteries au format "bouton" ( $1-2\text{cm}^2$ , typiquement 10mAh) pour une première évaluation des matériaux (capacité, potentiel, énergie, cyclage "court terme" sur quelques dizaines de cycles).
- des batteries prismatiques de petite taille ( $20-100\text{cm}^2$ , typiquement 50-500mAh), permettant une évaluation complète des matériaux, extrapolable aux éléments spiralés utilisés dans les applications.

L'action incitative du CNRS pourrait aussi se traduire par un **appel d'offres** et par la création d'**unités mixtes à durée limitée**. Pour cette solution, qui bien sûr n'exclut pas les autres, se pose le problème du partenariat : doit-on le limiter à l'hexagone ou l'étendre Outre-Atlantique ?

# MATERIAUX POUR BATTERIES AU LITHIUM

Claude **Delmas**<sup>1</sup>, Dominique **Guyomard**<sup>2</sup>, Jean-Yves **Sanchez**<sup>3</sup> et Jean-Marie **Tarascon**<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

<sup>2</sup> Institut des Matériaux de Nantes - Laboratoire de Chimie des Solides

<sup>3</sup> Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces  
Institut National Polytechnique de Grenoble

<sup>4</sup> Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides - Université d'Amiens

Ce document fait le point sur **l'état actuel des connaissances sur les matériaux pour batteries au lithium et propose des axes de recherche** qui semblent prometteurs dans un futur de l'ordre de 5 à 10 ans. Il se base sur les informations recueillies lors des récents congrès sur le sujet et rassemblées par C. Delmas (Bordeaux), D. Guyomard (Nantes), J.Y. Sanchez (Grenoble) et J.M. Tarascon (Amiens).

Nous nous limiterons ici aux matériaux pour batteries au lithium destinées aux applications grand public (typiquement : électronique portable et véhicule électrique), qui mobilisent actuellement et continueront de mobiliser pendant de nombreuses années la quasi-totalité des efforts de recherche fondamentale et appliquée, concernant les batteries au lithium en général. Nous traiterons donc des **générateurs secondaires (rechargeables) opérant à des températures inférieures à 100°C et présentant des capacités supérieures à la dizaine de mAh.**

## 1. LES SYSTEMES ACTUELS (EN 1996)

Un générateur est constitué de la chaîne électrochimique suivante : matériau collecteur de courant/matériau d'électrode négative/matériau d'électrolyte/matériau d'électrode positive/matériau collecteur de courant. Les collecteurs de courant sont métalliques, les matériaux d'électrodes présentent une conductivité mixte (électronique et ionique) et le matériau d'électrolyte est conducteur ionique. Ce document s'intéresse aux **matériaux d'électrodes et d'électrolyte.**

Les batteries (rechargeables) au lithium sont :

- soit des batteries du type **lithium métal (électrode négative)/électrolyte conducteur d'ions Li<sup>+</sup>/matériau d'insertion (électrode positive)** ;
- soit des batteries dites "ion-lithium" (absence de lithium métallique) qui utilisent **2 composés d'insertion comme électrodes (négative et positive)** ; elles sont encore appelées "rocking-chair" (les ions Li<sup>+</sup> passent ou "basculent" d'un matériau d'insertion à l'autre au cours des charges et décharges successives).

### 1.1 Les batteries au lithium métal

Elles utilisent soit un électrolyte organique liquide (séparateur inerte imprégné de liquide), soit un électrolyte polymère.

- Les générateurs secondaires à électrolyte liquide, qui souffrent de problèmes de sécurité liés à l'instabilité de l'interface Li / électrolyte,

sont limités à de faibles capacités et ne sont pas envisageables pour des applications "grand public".

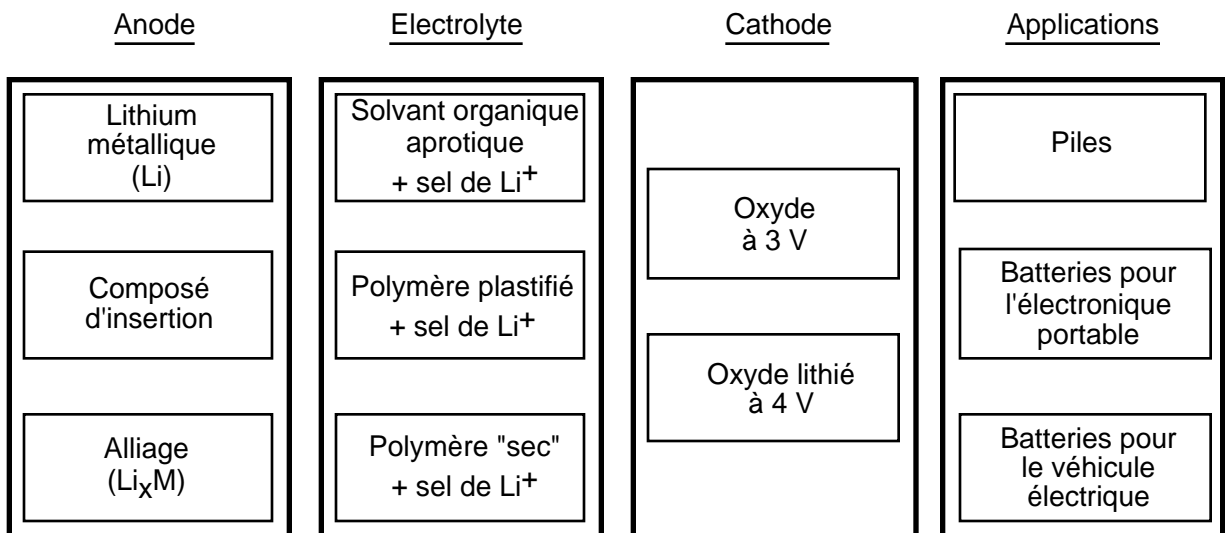
- Les batteries à électrolyte polymère peuvent utiliser des polymères "secs" ou des polymères "plastifiés".

Les premières utilisent des sels dissous dans une matrice polymère à l'exclusion de toute addition de solvants. Cette filière, proposée par Armand et al. en 1979, est baptisée ACEP : ACcumulateurs à Electrolyte Polymère. Les polymères "secs" ne présentent une conductivité ionique suffisante que pour  $T \geq 50^\circ\text{C}$ , caractéristiques compatibles avec l'application "véhicule électrique". Ces batteries sont d'ailleurs en cours de développement industriel (3M & Hydro-Québec et EDF & Bolloré-Technologies). Le projet 3M & Hydro-Québec bénéficie d'un contrat USABC (US Advanced Battery Consortium).

Les secondes recourent à des électrolytes polymères "plastifiés" par des solvants et peuvent être utilisées à basse température, leur conductivité ionique étant du même ordre que celle des liquides organiques. Le principe, breveté par Feuillade en 1973, a retrouvé un net regain d'intérêt depuis environ 5 ans.

### 1.2 Les batteries "ion-lithium"

Elles peuvent utiliser soit un électrolyte liquide, soit un électrolyte polymère plastifié. Les batteries "ion-lithium liquide" sont commercialisées pour des applications touchant à l'électronique portable (ordinateurs, téléphones). Elles suscitent actuellement un grand engouement et sont en cours de développement pour l'application "véhicule électrique". Les batteries "ion-lithium plastique", à l'étude depuis moins de 5 ans, ont été proposées en 1994 et sont déjà au seuil de la commercialisation.



*Différentes possibilités de composition de générateurs au lithium et d'applications.  
A noter que toutes les configurations anode-électrolyte-cathode / application ne sont pas possibles.*

## 2. TYPE DE PERFORMANCES A AMELIORER

D'une manière générale, pour les **matériaux d'électrodes**, il s'agit essentiellement d'augmenter la stabilité dans l'électrolyte, les capacités massique et volumique, la puissance

disponible, et la longévité, surtout à température élevée, en diminuant la perte de capacité lors des cycles charge-décharge répétés et en diminuant l'autodécharge.

Pour les **matériaux électrolytes solides polymères**, il s'agit essentiellement d'augmenter les conductivités ioniques à des températures s'approchant de la température ambiante, d'améliorer les propriétés mécaniques afin de réduire les épaisseurs et d'accroître la fenêtre de stabilité redox vers les potentiels oxydants.

Ces problèmes généraux couvrent des aspects très variés de la "science des matériaux", des plus fondamentaux aux plus appliqués.

### **3. LE MATERIAU D'ELECTRODE POSITIVE**

Les matériaux d'électrode positive sont des oxydes d'éléments de transition de la première série. Cependant, les compositions des matériaux pour batteries "ion-lithium" et "lithium polymère sec" sont différentes. En effet, le domaine de potentiel utilisable pour ces matériaux doit se situer dans la plage de stabilité électrochimique de l'électrolyte, qui est différente pour les électrolytes liquides ou plastiques (typiquement jusqu'à 4,8-5 V), et pour les polymères secs (typiquement jusqu'à 3,9 V), utilisés respectivement dans ces deux types de batteries. A noter que les domaines de potentiel utilisables d'un point de vue application industrielle sont plus réduits, respectivement de l'ordre de 4,5V et 3,5V.

#### **3.1 Pour batteries "lithium polymère"**

##### ***a) Etat de l'art.***

Le matériau d'électrode positive opérationnel pour ces batteries est un oxyde de vanadium,  $VO_x$ , connu depuis le milieu des années 80. Il présente un potentiel moyen inférieur à 3 V, un bon comportement en cyclage, mais une certaine toxicité.

Des études fondamentales et appliquées visent actuellement à mettre au point un autre matériau de positive plus performant fonctionnant vers 3-3,5 V. Le but premier est d'augmenter significativement le potentiel moyen et les capacités massique et volumique.

Des polymères conducteurs ont été aussi proposés comme électrode positive. Les résultats de laboratoire sur des polydisulfures semblent intéressants. Des résultats au niveau recherche et développement (étude de prototypes) n'ont pas encore été obtenus. Le principal problème pour ces matériaux réside dans des capacités et énergies volumiques trop faibles.

Pour l'instant, il n'apparaît cependant pas de matériau candidat évident pour remplacer l'oxyde de vanadium. Des nouveaux matériaux d'électrode positive sont proposés régulièrement par différents groupes mais aucun ne répond complètement à tous les critères du cahier des charges. Par exemple, les études actuelles menées sur différentes structures à base d'oxydes de manganèse conduisent à des capacités initiales du même ordre que celles obtenues avec  $VO_x$ , voire inférieures, et à des comportements en cyclage médiocres.

##### ***b) Axes de recherche à encourager.***

Les batteries "lithium polymère" vont se trouver en compétition avec les systèmes "ion-lithium" pour l'application "véhicule électrique" dans un futur proche. Il est clair que le besoin en matériau d'électrode positive plus performant devient urgent.

Il convient de mieux comprendre le comportement des différentes phases connues, par des études physicochimiques et électrochimiques plus fines et plus poussées, si possible *in situ*. Il est également souhaitable de chercher à stabiliser ces phases par la substitution et/ou l'insertion d'autres cations.

Parallèlement, et dans un objectif à plus long terme, il est nécessaire de mener des recherches prospectives sur la synthèse, la caractérisation et l'étude du comportement électrochimique de nouvelles phases d'oxydes mixtes d'éléments de la première série de transition.

### **3.2 Pour batteries "ion-lithium"**

#### ***a) Etat de l'art.***

La recherche actuelle porte sur les oxydes lithiés constituant l'électrode positive, en vue d'améliorer les performances de ceux utilisés actuellement ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiNiO}_2$ ) et/ou de les remplacer par des composés moins coûteux et moins toxiques (ex :  $\text{LiFeO}_2$ ). Augmenter les capacités, qui sont encore limitées à 0,5 lithium par métal 3d, est un objectif important.

Les études portent également sur la détermination précise des structures des oxydes lithiés actuels et sur la compréhension des changements structuraux intervenant lors de la désinsertion du lithium et de leur lien avec le comportement électrochimique.

#### ***b) Axes de recherche à encourager.***

Un oxyde susceptible d'insérer 1 Li par métal 3d est l'objectif actuel de beaucoup de groupes de recherche et encore plus des fabricants de batteries. Un tel oxyde augmenterait de 60 % la capacité actuelle des accumulateurs à ions lithium.

Dans les court et moyen termes, il convient de poursuivre les travaux sur les oxydes  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiNiO}_2$  en essayant de modifier et stabiliser ces phases, par exemple par la substitution et/ou l'insertion d'autres cations.

Aujourd'hui, il est raisonnable de penser que des oxydes à base de manganèse représentent, pour **les moyen et long termes**, une solution aux problèmes de coût, de toxicité et d'environnement des batteries "ion-lithium". La chimie (cristallographie, chimie de surface, etc.) de ces systèmes est complexe et demande beaucoup de travail au niveau de la compréhension des phénomènes structuraux intervenant lors des réactions électrochimiques.

Cependant, il reste indispensable de mener des recherches exploratoires sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles phases dans des systèmes d'oxydes mixtes à plusieurs éléments de transition.

## **4. LE MATERIAU D'ELECTRODE NEGATIVE**

### **4.1 Pour batteries "lithium polymère"**

#### ***a) Etat de l'art.***

Les problèmes de sécurité de ce type de batteries proviennent de l'instabilité de l'interface lithium/électrolyte (croissance dendritique). Le problème semble cependant moins préoccupant avec les électrolytes polymères secs. Des recherches récentes ont montré que l'utilisation de certains additifs dans l'électrolyte (ex: CO<sub>2</sub>) modifie la composition de la couche de passivation et permet d'obtenir des dépôts de lithium plus homogènes lors des recharges.

***b) Axes de recherche à encourager.***

Il est évident que les efforts de compréhension des phénomènes intervenant à l'électrode de lithium lors du cyclage de la batterie doivent être poursuivis dans le but d'une stabilisation de l'interface lithium/électrolyte. Cependant, ce domaine d'activité touche plus à l'électrochimie qu'à la science des matériaux.

**4.2 Pour batteries "ion-lithium"**

***a) Etat de l'art.***

La recherche de ces 5 dernières années s'est focalisée sur les composés carbonés. Divers types de coke et de graphite présentent un excellent comportement en tant qu'électrode négative de batteries au lithium, le graphite donnant les meilleures performances (capacité de l'ordre de 350-400 Ah/kg). L'interface carbone/électrolyte commence à être comprise.

Différents types de nouveaux carbones à capacité massique plus élevée ont été mis en évidence récemment. Les capacités théoriques semblent valoir jusqu'à plus de 2 fois celles du graphite (soit Li<sub>2</sub>C<sub>6</sub>, 740 Ah/kg). Cependant, les problèmes majeurs de ces matériaux restent d'une part, la forte capacité irréversible obtenue lors de la première insertion de lithium, et d'autre part, la capacité expérimentale obtenue en cyclage ne dépassant pas 450-500 Ah/kg. Les différents mécanismes d'insertion du lithium restent encore mal compris, bien que certaines hypothèses cohérentes aient été formulées.

Des progrès récents ont été faits dans le domaine des alliages multicomposants donnant des alliages avec le lithium, matériaux pour lesquels les capacités volumiques théoriques atteignent des valeurs proches de celles du lithium métal (largement supérieures à celles des nouveaux carbones). Les performances (particulièrement en cyclage) restent cependant médiocres.

Des nouveaux nitrures du type Li<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>N (M = Co, Ni, Cu ; x = 0,2-0,6) ont été proposés. Les performances sont bonnes mais l'instabilité à l'air de ces matériaux semble être leur principale limitation pratique.

Malgré toutes ses qualités et sa large utilisation dans les batteries "ion-lithium", le carbone soulève toujours des problèmes de sécurité. La compagnie Fuji, fut la première à proposer une solution originale à ce problème en s'intéressant depuis les années 1990 à la recherche d'oxydes pour matériaux d'électrode négative. Après avoir annoncé et breveté la possibilité d'utiliser les phases LiMVO<sub>4</sub> (M = Ni, Co, Zn,...) en 1993, Fuji vient d'annoncer la découverte d'un autre oxyde à base de Sn et son projet de commercialiser avant 1998 le système "ion-lithium" basé sur SnO<sub>x</sub>//LiCoO<sub>2</sub>. Ce système est présenté comme ayant

des propriétés électrochimiques supérieures d'environ 25 %, en terme de capacité et énergie volumiques, au système Sony : C//LiCoO<sub>2</sub>, tout en étant plus fiable.

### ***b) Axes de recherche à encourager.***

Des progrès restent à faire au niveau de la compréhension des mécanismes d'insertion dans les composés carbonés à forte capacité. Cela présente un intérêt fondamental, doublé de la possibilité, au point de vue appliqué, d'optimiser les performances de ces matériaux.

Il est indispensable de se positionner dans le domaine naissant des nouveaux matériaux oxydes pour électrode négative. Le but est double : trouver de nouveaux oxydes (éventuellement des chalcogénures), et comprendre le mécanisme de la réaction électrochimique vis-à-vis du lithium. Ce mécanisme n'est pas connu, mais les premiers résultats indiquent qu'il est différent d'un mécanisme traditionnel d'intercalation.

Enfin, en vue du long terme, des recherches exploratoires du type synthèse - caractérisation - comportement électrochimique de nouvelles phases sont nécessaires.

## **5. L'ELECTROLYTE**

### **5.1 Séparateur + électrolyte liquide**

#### ***a) Etat de l'art***

Les polymères sont utilisés de longue date comme séparateur dans les batteries car ils permettent de rapprocher les électrodes tout en évitant les courts-circuits. La réduction de l'épaisseur d'électrolyte permet de limiter la chute ohmique. Dans ce cas, le matériau polymère a une fonction essentiellement mécanique et est électrochimiquement passif. Outre ses propriétés mécaniques, il doit également présenter une bonne stabilité chimique, électrochimique et thermique.

Certaines entreprises considèrent que les séparateurs microporeux continueront à être utilisés dans des batteries de forte capacité comme les batteries pour le VE. Mais actuellement ces séparateurs de type Cellgard sont très chers et représentent jusqu'à 30% du prix total de la batterie. Les contraintes de sécurité militent également en faveur de séparateurs "shut-down" constitués par exemple d'un film microporeux de PE en sandwich entre deux films microporeux de PP. En cas d'augmentation de la température le PE, de bas point de fusion, subit vers 110°C un colmatage de sa porosité ce qui augmente considérablement la résistance de l'électrolyte. Une deuxième difficulté tient au caractère apolaire de ces polyoléfinés comme le PE, dont le paramètre de solubilité (7,9 PE) est très éloigné de ceux du CP (13,3) et CE (14,7) et dénote une mauvaise interaction polymère/solvants. Dans ce cas, l'intégralité du volume poreux de ces séparateurs n'est pas toujours accessible à l'électrolyte.

L'électrode positive d'une batterie "ion-lithium" atteint des potentiels très oxydants en fin de charge de la batterie, de l'ordre de 4,2 V à 4,5 V (vs. Li). Des compositions d'électrolyte stables jusqu'à des potentiels de l'ordre de 5 V ont été identifiées ces dernières années et confirmées par de nombreux groupes. Elles permettent de réduire les vitesses d'autodécharge et d'augmenter la longévité des batteries (durée de vie en cyclage).

### ***b) Axes de recherche à encourager.***

Dans l'amélioration des performances doivent être pris en compte le coût des séparateurs, des solvants et du sel ainsi que les aspects environnementaux. L'un des objectifs consisterait donc à trouver des alternatives moins onéreuses à ces différents types de séparateurs.

L'amélioration de la mouillabilité électrolyte/séparateur est essentielle pour limiter l'augmentation de la résistance de l'électrolyte liquide qui peut croître d'un facteur 5 à 10 avec l'incorporation d'un séparateur. Des efforts ont été réalisés pour améliorer la qualité des interactions séparateur/ électrolyte notamment par un greffage superficiel du séparateur au moyen d'acrylate de lithium. Bien que l'interaction ait été améliorée les résultats ne sont pas totalement satisfaisants.

Toutefois, la frontière devient difficile à établir entre un ensemble séparateur/électrolyte liquide, dont on aurait amélioré l'interaction, et un électrolyte plastifié à matrice passive. Nous proposerons donc de reporter les efforts de recherche vers les électrolytes polymères plastifiés qui pourraient être également utilisés sous forme de séparateurs microporeux.

Des électrodes de batteries "ion-lithium" fonctionnant à plus haut potentiel que celui des matériaux actuels, ont été proposées récemment. Pour pouvoir utiliser ces matériaux "à potentiel très élevé" (de l'ordre de 4,5 V, approchant 5 V), des électrolytes plus stables à des potentiels de l'ordre de 5-5,2 V sont nécessaires.

On peut prévoir une évolution du type de matériau d'électrode négative pour batteries "ion-lithium", des carbones vers les oxydes. Des compositions d'électrolytes stables à potentiel élevé (électrode positive) et compatibles avec les électrodes carbonées (bas potentiel) sont actuellement utilisées. Les compositions d'électrolytes stables à potentiel élevé et compatibles avec les nouvelles électrodes à base d'oxydes peuvent être différentes. Elles seront nécessaires au développement de ces nouvelles électrodes négatives.

## **5.2 Electrolytes polymères plastifiés**

### ***a) Etat de l'art***

Ce type d'électrolyte peut être utilisé dans les batteries primaires et secondaires à anode de lithium comme dans les batteries "ion-lithium". Toutefois, dans les générateurs à anode de lithium, on ne peut qu'envisager des cellules de faible capacité. En effet, si le gain de conductivité, notamment à basse température, est important, les mêmes problèmes de stabilité électrochimique et de sécurité qu'en milieu liquide sont à craindre. Les matrices polymères peuvent être des polymères "passifs" c'est-à-dire ne contribuant que de manière négligeable à la dissociation du sel et à la solvation des ions. Ce sont par exemple des thermoplastiques commerciaux comme le polyacrylonitrile PAN, le polyméthacrylate de méthyle PMMA ou le polychlorure de vinyle PVC. A l'inverse des matrices passives, le polymère peut également jouer un rôle "actif" en contribuant à la solvation des ions ; c'est le cas de réseaux polyéthers plastifiés par des couples EC/PC (Carbonate d'Éthylène/Carbonate de Propylène).



Dans le cas du "ion-lithium", les matrices polymères sont du type "passif" et on retrouve, outre les thermoplastiques précédents, des homopolymères et des copolymères fluorés.

### ***b) Axes de recherche à encourager.***

Pour l'heure, les électrolytes polymères plastifiés sont essentiellement des thermoplastiques commerciaux gonflés par des mélanges de solvant ; les matrices de polymères pouvant incorporer plus de 70 % de solvant. Une approche "Science des Matériaux" dans ce domaine consisterait tout d'abord à mieux connaître l'interaction polymère-solvant via la détermination de paramètres d'interaction polymère/solvants + sel, afin de mieux sélectionner les squelettes macromoléculaires.

Parallèlement, les thermoplastiques actuellement utilisés sont susceptibles d'amélioration. Ainsi, des copolymérisations pourraient permettre (i) d'exercer une plastification interne, (ii) d'introduire des fonctions ioniques dans la chaîne macromoléculaire, (iii) d'assurer une réticulation ultérieure du polymère plastifié.

Enfin, n'oublions pas que de nouvelles molécules de plastifiant pourraient être conçues, de manière notamment à élever leur point d'ébullition sans accroître leur viscosité.

## **5.3 Electrolytes polymères secs**

### ***a) Etat de l'art***

Les principaux progrès réalisés dans le domaine des électrolytes polymères ces dix dernières années ont permis, en modifiant l'architecture macromoléculaire, de s'affranchir de la cristallinité des polyéthers, de réaliser par voie de copolymérisation des plastifications internes de la matrice polymère permettant ainsi d'accroître la mobilité segmentaire sans recourir à l'ajout de plastifiants externes. Les stabilités mécanique et thermique ont été renforcées par la formation de réseaux bien adaptés à un développement industriel. Le gain en propriétés mécaniques permet à moyen terme d'entrevoir la possibilité de ramener l'épaisseur de l'électrolyte polymère à quelques dizaines de microns et donc d'obtenir, à 60°C, une chute ohmique comparable à celle de l'ensemble électrolyte liquide + séparateur. Toutes ces modifications ont été apportées sans compromettre la stabilité redox de l'électrolyte.

On oppose généralement à tort les batteries lithium-polymère aux batteries "ion-lithium", alors qu'il convient plutôt d'opposer les applications "basse température" aux applications "traction électrique" et "batteries UPS" (Uninterrupted Power Supply). En effet, le polymère sec devrait pouvoir s'adapter à d'autres matériaux d'anode que le lithium métallique et quelques rares essais ont été effectués sur des électrolytes polymères "secs", à matrice poly(oxyéthylène) linéaire de haute masse molaire. Certes, leur stabilité à long terme en oxydation à des potentiels supérieurs à 4 volts n'est pas établie, mais rien n'oblige à demeurer dans une logique "polyéther".

### ***b) Axes de recherche à encourager.***

Les sels de lithium, qui sont généralement communs à tous les types d'électrolytes, représentent un pourcentage appréciable du prix total de la batterie. La mise au point de sels de lithium non-toxiques et peu coûteux est donc un enjeu d'importance, notamment pour les batteries de forte capacité pressenties pour la traction électrique. En matière de polymères, l'effort devrait porter sur l'amélioration des conductivités dans la plage de température 30-50°C et le maintien, voire l'amélioration, des propriétés mécaniques de l'électrolyte. L'objectif consisterait à atteindre à l'échelle industrielle, des épaisseurs de membranes de

quelques dizaines de microns afin de minimiser la résistance de l'électrolyte sans compromettre la sécurité du générateur.

Les générateurs à électrolyte polymère associant le matériau d'insertion à l'électrolyte polymère au sein de la cathode, une attention particulière devrait être portée aux moyens d'optimiser leur interaction. Il s'agit là d'une approche qui devrait mettre en oeuvre la complémentarité entre chimistes du solide et polyméristes.

Enfin, sur le plan fondamental, la compréhension des interactions polymère/sel en phase amorphe et plus généralement des mécanismes de conduction ionique est un thème de recherche à privilégier.

## 6. L'INTERFACE MATERIAU D'ELECTRODE/MATERIAU D'ELECTROLYTE

Il est nécessaire de mettre davantage l'accent sur une chimie et une électrochimie de surface et d'interface (problèmes de corrosion, passivation, etc.), l'interface étant par nature même le lieu des échanges ionique et électronique.

## 7. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

**A court et moyen termes**, il est nécessaire de suivre les orientations qui se dessinent actuellement, à savoir optimiser les performances des matériaux entrant dans la composition des batteries au lithium d'aujourd'hui, en tenant compte de critères de coût, de toxicité et d'impact sur l'environnement.

**Pour les moyen et long termes**, il est essentiel de maintenir des programmes de recherche à caractère plus prospectif (recherche fondamentale). C'est la condition pour découvrir des nouveaux matériaux avec éventuellement des nouvelles propriétés et/ou de nouveaux mécanismes réactionnels, conduisant à des nouveaux systèmes de stockage, qui pourraient être ceux du futur.

**Quelle que soit l'échéance, court ou long terme**, il est essentiel de mener une recherche fondamentale de qualité, passant par une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu (structuraux, électrochimiques, interfaciaux,...). Des études de plus en plus "fines", si possible *in situ*, impliquant éventuellement de "grands équipements" doivent être mises en place.

# Matériaux pour batteries alcalines

Claude Delmas<sup>1</sup>, Annick Percheron-Guégan<sup>2</sup>, Christiane Poinsignon<sup>3</sup> et Jean-Marie Tarascon<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Métallurgique et Spectroscopie des Terres Rares - Meudon

<sup>3</sup>Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces  
Institut National Polytechnique de Grenoble

<sup>4</sup>Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides - Université d'Amiens

Les batteries alcalines sont pour la plupart des accumulateurs à base de nickel, tels Ni-H<sub>2</sub>, Ni-Cd et Ni-MeH, dont les domaines d'application sont extrêmement vastes : électronique, aéronautique, spatial, véhicule électrique, etc. Ces accumulateurs, qui ne diffèrent que par la nature de l'électrode négative, utilisent tous l'électrode à hydroxyde de nickel comme électrode positive, la potasse concentrée comme électrolyte et une membrane polyamide comme séparateur. Par conséquent, ce rapport se divisera en trois sections ciblées sur les hydroxydes de nickel, les électrodes négatives (notamment les "éponges à hydrogène"), et finalement le séparateur. Une quatrième section sera consacrée à d'autres systèmes alcalins rechargeables.

## 1. ELECTRODE A HYDROXYDES DE NICKEL

L'électrode à hydroxydes de nickel est utilisée maintenant depuis près d'un siècle et les différentes technologies développées pour mettre en oeuvre cette électrode sont aujourd'hui adaptées à une production de masse. Actuellement le principal fabricant d'hydroxyde de nickel est le japonais Tanaka. Quelques autres fabricants de produits chimiques le produisent au stade pilote et devraient très bientôt atteindre le stade industriel. Il s'agit de Starck (Allemagne), OMG (Finlande) et de la "joint-venture" entre Union Minière (Belgique) et Nikko Rika (Japon). Pour les produits additifs cobaltés, utilisés comme conducteurs électroniques, (Co, CoO, Co(OH)<sub>2</sub>), les producteurs actuels sont Starck, Union Minière, OMG et au niveau pilote Eurotungstène Poudre.

L'électrode positive (Ni(OH)<sub>2</sub>) fait l'objet de nombreux travaux, les problèmes à résoudre sont essentiellement liés à une augmentation de la capacité massique et volumique (Nombre d'Electrons Echangés : NEE), à une stabilisation du comportement électrochimique lors des cycles de charge-décharge répétés et au vieillissement des électrodes surtout aux températures de fonctionnement élevées, voisines de 50°C.

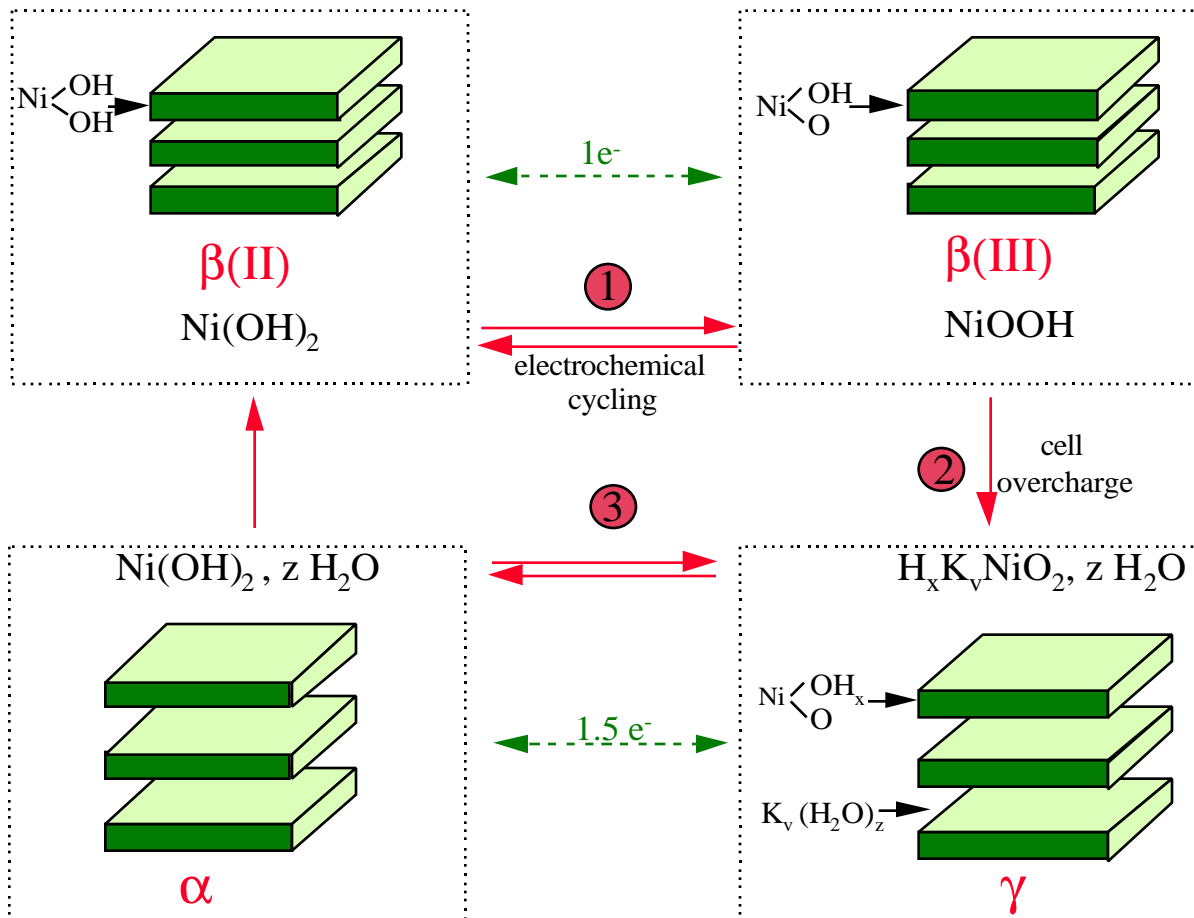
Cependant, comme pour toute électrode utilisée dans un accumulateur, il est toujours possible d'améliorer les performances en jouant à deux niveaux : le matériau et sa mise en oeuvre dans l'électrode.

### 1.1 1<sup>er</sup> niveau : optimisation de la matière active

En premier lieu, il faut chercher à optimiser la matière active de l'électrode. Dans le cas du nickel, il ne s'agit pas de découvrir une nouvelle classe de matériaux pouvant servir d'électrode positive, mais on sait que de sérieuses améliorations des capacités massiques et

volumiques peuvent être obtenues en optimisant d'une part les caractéristiques intrinsèques de l'hydroxyde (type structural, morphologie, nature (cobalt, zinc) et taux de cations substituant le nickel dans la structure), et d'autre part les additifs conducteurs mélangés à l'hydroxyde pour former la matière active. Un premier axe de recherche peut donc être défini en recherchant une amélioration des performances capacitives de la matière active par la maîtrise des conditions de synthèse de l'hydroxyde et la recherche d'adjuvants conducteurs favorisant le transport électronique et protonique.

La figure suivante, connue sous le nom de "diagramme de Bode", représente de façon schématique les structures des différentes phases impliquées lors du cyclage d'une batterie ayant de l'hydroxyde de nickel à l'électrode positive.



Relations entre les divers hydroxydes et oxyhydroxydes impliqués dans le cyclage de l'électrode de nickel.

A moyen et long termes, deux approches peuvent être considérées pour améliorer ces systèmes :

- Soit travailler sur des hydroxydes échangeant plus d'un électron par atome de nickel (couple  $\gamma/\alpha$ ).

Il s'agit alors de travailler avec des NEE voisins de 1,5 entre un hydroxyde de nickel (II) dans l'état initial et une phase oxydée de type  $\gamma$  contenant du Ni (IV). Cependant, lors de cette transformation, qui entraîne un large changement de volume, il y a décollement de la matière active et bien sûr défaillance de la batterie. Un programme de recherche visant à stabiliser la structure des hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel (par exemple : introduction de piliers dans la structure) vis-à-vis

des changements de volume qui interviennent lors des réactions électrochimiques, devrait être mis en place.

Il faut toutefois remarquer que ces matériaux sont généralement pénalisés par leur masse molaire et surtout leur volume molaire élevé qui limite l'énergie volumique. Si un NEE égal à 1,5 est effectivement obtenu, ils seront incontestablement les plus performants. Par contre, si le NEE ne dépasse pas 1,3 dans les conditions réelles d'utilisation, ils ne présenteront pas d'intérêt significatif par rapport aux matériaux classiques (couple  $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ ).

Quelques équipes dans le monde, et plus particulièrement en France, ont une activité dans ce sens.

- Soit travailler sur les matériaux classiques (couple  $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ ) afin d'optimiser leurs performances dans le contexte de leur utilisation dans les batteries Nickel-Hydrures. Il faut remarquer que les fabricants avaient optimisé la composition de l'hydroxyde de nickel en vue de son utilisation dans une batterie Ni-Cd. Certains substituants ne sont plus compatibles avec la présence d'un hydrure métallique et devront être remplacés.

## 1.2 2<sup>e</sup> niveau : étude des problèmes technologiques

En deuxième lieu, il faut améliorer l'électrode du point de vue technologique. Un certain nombre de défaillances et de dysfonctionnements de l'électrode interviennent en cyclage (autodécharge, transfert de capacité sur un second plateau, chute de potentiel en cyclage, gonflement conduisant à terme au court-circuit de l'accumulateur, décollement de matière active, mauvaise chargeabilité à chaud). Ces phénomènes n'ont pas trouvé jusqu'ici d'explications claires, faute d'avoir pu séparer correctement l'ensemble des paramètres qui peuvent entrer en jeu (morphologie, type structural et composition de l'hydroxyde, nature des interfaces matière active/électrolyte ou matière active/collecteur, type d'additifs conducteurs, procédures de charge-décharge, procédures de stockage, nature de la contre-électrode). Si l'on veut pouvoir retarder les mécanismes de défaillances, il faut être capable d'établir des diagnostics pour chaque type de technologie mise en oeuvre en corrélant étroitement le comportement électrochimique et évolution des caractéristiques physicochimiques de l'électrode. L'étude de ces caractéristiques nécessite non seulement une très bonne connaissance du matériau lui-même mais aussi une très bonne connaissance de la technologie de l'électrode pour comprendre par exemple le rôle des interfaces ou le rôle des additifs conducteurs électroniques ou protoniques.

Les problèmes spécifiques liés à chacun de ces deux axes sont détaillés ci-dessous :

### *a) Optimisation des performances capacitatives de la matière active*

Récemment sont apparus sur le marché de nouveaux hydroxydes de nickel de type  $\beta$  d'origine japonaise (hydroxydes TANAKA) dont les performances capacitatives semblent dépasser celles de leurs autres concurrents. En effet, des tests effectués par SORAPEC et SAFT ont montré que l'utilisation de ces hydroxydes dits "haute capacité" permet d'accroître le nombre d'électrons échangés (NEE) par mole de nickel de 0,8 à 1 à volume de matière active constant. Les raisons exactes pour lesquelles les hydroxydes TANAKA sont plus performants que d'autres hydroxydes sont mal connues. Les caractéristiques physicochimiques de ces hydroxydes montrent un type structural de type  $\beta$ , une morphologie

permettent pas d'identifier les paramètres clés contrôlant les performances électrochimiques. Un certain nombre de questions sans réponse restent posées. La forme sphérique est-elle indispensable aux bonnes performances électrochimiques ? Concernant les additifs, en particulier le cobalt, son rôle reste équivoque. Dans ces nouveaux hydroxydes, le cobalt peut être en solution solide avec le nickel ou comme simple adjuvant (sous diverses formes). Dans certains cas, les deux possibilités sont combinées. Pourquoi l'addition de cadmium permet-elle de limiter le gonflement en cyclage ? Peut-on efficacement substituer le zinc au cadmium ? Pour éclaircir toutes ces questions, il convient d'adopter une approche systématique dans laquelle on cherche à optimiser les performances capacitives de la matière active par un contrôle rigoureux : (i) de l'hydroxyde lui-même : type structural ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), composition des particules élémentaires (taux de dopage en cobalt et zinc), morphologie des particules élémentaires et des agglomérats, (ii) de la mise en forme de cet hydroxyde dans une électrode (type mousse de nickel) permettant l'incorporation de ces hydroxydes "sur mesure" en mélange avec différentes sortes d'additifs susceptibles d'améliorer la conductivité protonique et électronique au sein de l'électrode.

***b) Étude des dysfonctionnements et des problèmes de vieillissement de l'électrode.***

Nous avons déjà cité les principaux dysfonctionnements de l'électrode à hydroxyde de nickel :

- une autodécharge importante, d'autant plus élevée que la température de fonctionnement et la pression d'hydrogène dans le système sont élevées. Par exemple, celle-ci peut varier de 2 % par jour pour les accumulateurs Ni-Cd à 10 % par jour pour les accumulateurs Ni-MeH ;
- un transfert de capacité occasionnel sur un second plateau non utilisable (potentiel trop bas) ;
- une chute du potentiel et de la capacité au cours de la vie de l'électrode ;
- un gonflement important en cyclage ;
- un délitement de la matière active au sein des électrodes.

Une étude fondamentale de tous ces phénomènes est d'un grand intérêt. Les avancées récentes ont nécessité des travaux fondamentaux extrêmement poussés. Il est évident que tout progrès dans la connaissance de ces systèmes aura des répercussions qui pourront s'appliquer aux autres matériaux d'électrodes et plus particulièrement aux phases de type  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiNiO}_2$  (cf. batteries au lithium) qui ont une structure très voisine des hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel. Le couplage chimie du solide - électrochimie est ici essentiel. Il faut pouvoir étudier le comportement de matières actives parfaitement contrôlées dans une technologie d'électrode bien maîtrisée (type fritté ou mousse de nickel) au cours de tests en cyclage dans des conditions elles aussi parfaitement contrôlées (taux de surcharge, pression d'hydrogène, température, seuils de potentiel, temps de stockage dans l'électrolyte en circuit ouvert). Si l'on veut expliquer de manière fine les comportements électrochimiques, il faut par ailleurs mettre en oeuvre des techniques de caractérisation comme la microscopie électronique (afin de déterminer la nature des interfaces), la diffraction des rayons X ou des méthodes spectroscopiques *in situ* (afin de connaître la composition des phases présentes dans l'électrode ainsi que l'état d'oxydation du Ni dans ces phases). Des études de simulation des processus électrochimiques par des processus chimiques peuvent également

contribuer à séparer les facteurs susceptibles d'intervenir dans les phénomènes de vieillissement.

Toutes les techniques modernes de caractérisation devront être utilisées de la façon la plus pluridisciplinaire possible. L'approche électrochimique classique sera évidemment complétée par les études structurales fines et notamment celles qui donnent des informations à très courtes distances (EXAFS, RMN, Spectroscopie IR et Raman...). Un effort particulier devra porter sur les caractérisations structurales *in situ* pendant le cyclage électrochimique. Ce point est particulièrement important dans ce cas précis car à l'état chargé le potentiel obtenu étant supérieur au potentiel d'oxydation de l'eau, des phénomènes d'autodécharges spontanés peuvent se produire et fausser la caractérisation classique *ex situ*.

En conclusion, de telles études ouvrent un champ d'investigation extrêmement vaste, compte tenu du nombre de paramètres à examiner. Cependant, l'acquisition d'une telle base de données est essentielle pour optimiser les performances capacitives de l'électrode à hydroxyde de nickel et espérer résoudre les problèmes énumérés ci-dessus. Programmer ces études systématiques, en rassemblant tous les chercheurs compétents dans le domaine au niveau national, permettrait d'avancer beaucoup plus rapidement sur toutes ces questions.

## **2. ALLIAGES INTERMETALLIQUES POUR ELECTRODE NEGATIVE**

L'accumulateur Nickel-Hydrure métallique présente plusieurs avantages par rapport à l'accumulateur Nickel-Cadmium : un gain d'énergie massique et surtout volumique pouvant aller jusqu'à 25 % et la suppression du cadmium peu abondant et toxique. Dans l'accumulateur Nickel-Hydrure métallique, l'électrode négative est constituée d'un alliage qui présente la propriété de réagir spontanément et réversiblement avec l'hydrogène pour former un hydrure. Le cycle de l'énergie s'effectue par formation et décomposition de l'hydrure.

Différentes classes de matériaux ont été envisagées pour servir de matériau d'électrode et parmi eux, les composés de type  $\text{LaNi}_5$  connaissent déjà un débouché industriel. La commercialisation de ce type de batteries pour équipements électroniques s'est effectuée simultanément au Japon (Sanyo, Matsushita...) et aux Etats-Unis (Eveready, Duracell) depuis 1993, et plus récemment en Europe (Varta, SAFT).

Ces batteries sont également envisagées comme une technologie d'avenir pour le développement de véhicules électriques en raison de leurs potentialités. Des programmes importants de recherche, soutenus financièrement par les organismes d'Etat (DOE, MITI) et les grands constructeurs automobiles (Toyota, Matsushita, Chrysler, Ford, General Motors), ont été lancés au Japon et aux Etats-Unis pour développer les collaborations entre fabricants d'accumulateurs et laboratoires de recherche fondamentale. Les actions au niveau européen sont plus modestes mais on peut citer l'existence de deux contrats Brite Euram, l'un impliquant Varta, l'autre Leclanché et Tudor.

### **2.1 Recherche de nouveaux composés pour l'électrode négative**

Après la sélection d'une famille de composés intermétalliques binaires, différents modèles peuvent être appliqués de façon à obtenir par substitutions des éléments, dans la mesure où celles-ci sont possibles, des alliages dont les hydrures ont les propriétés requises.



Ces composés de formulation générale  $AB_n$  ( $n = 0, 1, 2$  ou  $5$  ;  $A =$  terre rare ou métal de transition ;  $B =$  métal de transition) ont la propriété d'absorber réversiblement l'hydrogène. Par le jeu de substitution sur les sous-réseaux  $A$  et/ou  $B$  (composés pseudo-binaires  $A_{1-x}A'_x(B_{1-y}B'_y)_n$ ), il est possible d'adapter leurs conditions de fonctionnement dans des gammes de température et de pression proches de l'ambiante, et donc applicables au stockage électrochimique de l'hydrogène par électrolyse de l'eau. Des travaux récents ont montré que ces substitutions jouaient également un rôle dans la tenue au cyclage, la résistance à la corrosion et la réponse cinétique des matériaux et de ce fait, le choix judicieux des éléments substituants et de leur stoechiométrie permettait d'améliorer les performances de ces matériaux.

#### **a) Composés de type $AB_5$**

La composition utilisée industriellement  $MmNi_{5-x}(Al, Mn, Co)_x$  ( $Mm =$  Mischmetal, c'est-à-dire mélange de terres rares) conduit à des performances intéressantes tant du point de vue capacité ( $320 \text{ mAh/g}$ ) que tenue au cyclage ( $400$  cycles sans diminution de capacité). Les recherches actuelles ont pour but de comprendre le rôle des différents éléments de substitution sur les caractéristiques cinétiques (diminution des temps de charge, amélioration des caractéristiques de décharge) et la durée de vie afin d'améliorer les performances des électrodes.

#### **b) Composés de type $AB_2$**

La recherche des performances accrues en terme de capacité de stockage a naturellement conduit à l'étude de matériaux mettant en jeu des éléments plus légers que le lanthane ou les terres rares. La famille de matériaux de type  $AB_2$ , principalement basée sur les composés de type phases de Laves à base de zirconium ( $ZrV_2, ZrMn_2, ZrCr_2$ ), répond à ces objectifs puisqu'ils présentent en réaction solide-gaz des capacités de  $25\%$  plus élevées que celles des composés dérivés de  $LaNi_5$  ( $> 400 \text{ mAh/g}$ ). Cependant, leur stabilité ne permet pas d'envisager leurs charge et décharge par voie électrochimique. A partir des modèles prédictifs établis sur des considérations thermodynamiques et géométriques pour les composés de type  $AB_5$  (relation entre pression d'équilibre de l'hydrure et volume de maille du composé intermétallique), il a été possible, là encore, d'adapter les propriétés d'hydrogénation de ces composés pour une utilisation comme électrode négative. Malgré les performances prometteuses en réaction solide-gaz, ces composés de type  $ZrCr_{2-x}M_x$ , où  $M = V, Mn, Ni$  par exemple, donnent de médiocres résultats en milieu électrochimique, liés à des problèmes de passivation de la surface par l'électrolyte. Les recherches récentes s'orientent vers l'élaboration de matériaux composites à l'échelle microscopique associant des propriétés complémentaires de différentes phases telles que grande capacité d'absorption, résistance à la corrosion, action catalytique...

#### **c) Composés de type $AB$**

Les composés de type  $AB$  absorbant l'hydrogène sont basés sur les composés binaires  $TiNi, ZrCo, ZrNi$ . Leur capacité en réaction solide-gaz est comprise entre  $2$  et  $3 \text{ H/formule}$ , ce qui permet là encore d'espérer de grandes capacités électrochimiques (de  $400$  à  $500 \text{ mAh/g}$ ). Ils forment des hydrures très stables et leurs propriétés doivent être adaptées aux conditions d'utilisation par le jeu de substitutions partielles des constituants.

#### **d) Composés de type A**

La recherche de capacité toujours plus grande a conduit à étudier les solutions solides  $VH_x$  basées sur le Vanadium. Cet élément forme deux hydrures ( $VH$  et  $VH_2$ ) présentant des stabilités très différentes. Si ces deux plateaux étaient utilisables pour l'application électrochimique, la faible masse molaire du vanadium conduirait à des capacités de l'ordre de 800 mAh/g, ce qui représente plus du double de ce qu'il est possible d'obtenir aujourd'hui avec un matériau de type  $AB_5$ . La modification des propriétés thermodynamiques peut se faire ici encore par le jeu de substitutions, et les matériaux actuellement étudiés sont des solutions solides de type (V, Ti, Ni).

### **2.2 Perspectives**

Plusieurs axes de recherches prometteurs sont actuellement développés sur ce sujet pour continuer d'augmenter les performances de ces électrodes. Ces développements récents ont été présentés au cours de "l'International Symposium on Metal Hydrogen System - Fundamentals and Applications" qui s'est déroulé en Suisse en août 1996 et dont les proceedings seront publiés dans la revue internationale *Journal of Alloys and Compounds*.

Une première approche consiste à regarder l'influence de la non-stoechiométrie sur le comportement des alliages intermétalliques vis-à-vis de l'hydrogène. Les modifications des propriétés de tels alliages de formulation  $AB_{n+x}$  ont été étudiées sur des alliages de type  $AB_5$  à base de cuivre ( $La(Ni,Cu)_{5+x}$ ) mais se sont également révélées prometteuses sur des phases de Laves de type  $Zr(Ni,V)_{2+x}$ .

Les effets de surface constituent également un des axes majeurs de recherche. Les solutions sont multiples : précipitation microscopique à l'échelle du grain de phases secondaires catalytiques, ajouts d'éléments comme le lanthane, traitement à base de fluor, encapsulation par voie mécanique ou chimique, autant de techniques dont le but est de modifier l'interface électrode-électrolyte pour améliorer son activation, sa cinétique et sa durée de vie.

Différentes techniques de synthèse, corrélées à l'état cristallin du matériau, sont également développées. A titre d'exemple, la mécanosynthèse doit permettre d'insérer des éléments légers très volatils comme le magnésium dans les alliages intermétalliques précédemment décrits. Les caractéristiques des matériaux massifs peuvent également être largement modifiées par cette technique en augmentant la densité de défauts et en augmentant considérablement le rapport surface sur volume.

Un effort important doit être aussi soutenu afin de comprendre le vieillissement des électrodes au cours du cyclage : études *in situ* pour suivre les évolutions structurales, identification des défauts, études de surface à l'échelle microscopique avant et après cyclage pour l'identification des espèces créées.

### **2.3 Recommandations**

En une vingtaine d'années, les hydrures d'alliages intermétalliques sont passés, du stade fondamental au laboratoire, au stade appliqué sous la forme d'électrodes négatives réversibles, aujourd'hui commercialisées à l'échelle internationale. Beaucoup de progrès

restent à faire pour mettre au point de nouveaux matériaux par le jeu de nouvelles synthèses ou de nouvelles substitutions et pour améliorer les performances des matériaux existants par des traitements métallurgiques ou chimiques appropriés. Ce travail incombe à la recherche fondamentale qui, par une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu à tous les stades de l'élaboration et de la conception des électrodes, contribue à créer des matériaux toujours plus performants.

### 3. SEPARATEUR

Le séparateur polyamide (ex : Nylon), situé entre les pôles positifs et négatifs, joue un rôle particulièrement critique dans la durée de vie des batteries Ni-Cd et autres. En effet, celle-ci semble être limitée occasionnellement par la dégradation du séparateur (décomposition, assèchement, cristallisation et autres...). Pour résoudre ce problème, deux approches doivent être poursuivies. L'une consiste à poursuivre une étude fondamentale sur les polyamides, afin de comprendre les mécanismes de dégradation de ces polyamides et de les minimiser. L'autre consiste à chercher de nouveaux séparateurs. Les propriétés requises pour un séparateur "idéal", principalement de trois sortes, sont énumérées ci-dessous :

#### 3.1 Propriétés physicochimiques

- bonne stabilité électrochimique sur une large fenêtre de potentiel et de température,
- bonne capacité d'absorption et de rétention de l'électrolyte,
- fabrication aisée permettant un coût faible.

#### 3.2 Propriétés mécaniques

- stabilité mécanique dans le domaine de température et de pression utilisées,
- souplesse et tenue suffisante afin de permettre le bobinage.

#### 3.3 Propriétés électriques

Isolant électrique et résistivité électrolytique minimale.

De nouveaux séparateurs, tel le zircar (à base d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) plastifié avec un polymère à base d'imizadole) ou le zirfon (à base de ( $ZrO_2$ ) plastifié avec un composé organique de type polysulfone) ont récemment fait leur apparition. Ces derniers, ayant la majorité des propriétés requises, ont des performances supérieures aux séparateurs polyamides. A la vue de ces récentes avancées qui couplent matériaux organiques et inorganiques, la recherche de nouveaux matériaux hybrides pouvant jouer le rôle de séparateur semble très prometteuse et par conséquent doit être un thème de recherche à privilégier. Il n'est pas impensable que de tels travaux puissent conduire à la réalisation d'une batterie alcaline plastique. Pour mener à bien un tel sujet sur les séparateurs, la formation d'entités à double culture chimie du solide-chimie des polymères est indispensable.

### 4. LES PILES ALCALINES

Les piles alcalines ( $MnO_2$  + Graphite/ $KOH$  9N/ $Zn$ ) et les piles salines ou piles Leclanché ( $MnO_2$  + Noir de carbone/ $ZnCl_2$ ,  $NH_4Cl/Zn$ ) sont des batteries non rechargeables d'emploi très répandu (postes de radio, jouets et lampes de poches). Au fil des années, des travaux de recherche ont été effectués sur ce système électrochimique afin d'augmenter sa rechargeabilité et son aptitude à maintenir sa capacité. Il s'agit en particulier en France de l'ARC (Action de Recherche Coopérative) IRROM (Insertion du Proton Réversible dans les

Oxydes de Manganèse) que l'ex-PIRSEM avait engagée avec CIPEL et qui s'est terminée brutalement quand Wonder a été vendu à Eveready. Cette ARC a rassemblé cristallographes, chimistes du solide, spectroscopistes, physicochimistes et électrochimistes. Elle a conduit à comprendre l'origine de la grande variété de diagrammes de RX des dioxydes de synthèse, à relier le désordre chimique et le désordre structural mis en évidence dans ces matériaux à leur activité électrochimique en fonction de leur mode de préparation par voie chimique (CMD) et par voie électrochimique (EMD), à comprendre l'origine de la non rechargeabilité des piles Zn/MnO<sub>2</sub> et à définir les conditions de la réduction réversible de ces dioxydes en milieu alcalin. La cyclabilité de l'électrode de Mn<sup>IV</sup> est très dépendante du pH. Elle est limitée à cause de la mise en solution des espèces réduites Mn<sup>III</sup> en milieu KOH très concentré, qui se réduisent en solution pour donner un hydroxyde moins soluble de Mn<sup>II</sup>, qui précipite. Cette transition est responsable de la mauvaise rechargeabilité des "batteries alcalines". La transition Mn<sup>IV</sup>- Mn<sup>II</sup> pour des décharges plus profondes n'est pas réversible : la réoxydation conduit à des phyllomanganates dont la formation est à l'origine des pertes de capacités observées sur ces batteries. Il est alors nécessaire de ne travailler que sur le système Mn<sup>IV</sup>- Mn<sup>III</sup>. C'est le procédé que met en oeuvre la compagnie américaine Rayovac, qui a introduit tout récemment sur le marché une batterie alcaline partiellement rechargeable sous le nom de "RENEWAL" en limitant le potentiel de décharge de cette batterie.

Des travaux indépendants réalisés chez FORD ont montré que par dopage de MnO<sub>2</sub> avec du bismuth (Bi), la rechargeabilité de la batterie alcaline était accrue : après la première décharge en KOH 9N, une transformation de phase intervient à - 0,4V vs Hg-HgO 9N qui correspond à la mise en solution et à la reprécipitation réversible de l'oxyhydroxyde mixte de Mn et Bi : elle permet de cycliser sur 1,2 électrons à -0,4 V. Il en résulte certes un gain de capacité mais une baisse du potentiel de la batterie de 1,7 V à 1 V. Le rôle spectaculaire du dopage par le bismuth n'a pas encore été élucidé, mais il est clair qu'il ouvre une voie intéressante pour augmenter la réactivité des dioxydes et leur cyclabilité en KOH concentrée, surtout si on arrive à maintenir son potentiel à 1,5 V. Le challenge est énorme, si cette recherche est fructueuse et si la rechargeabilité de l'électrode de Zn est prouvée, les "piles alcalines rechargeables" seraient sans concurrence.

Des études plus récentes ont montré que les conditions de la cyclabilité de MnO<sub>2</sub> sont réunies en KOH de concentration inférieure à 1N ou en électrolyte liquide ou solide de pH compris entre 9 et 14. Si pour ces valeurs de pH, les conditions de la cyclabilité sur un électron de l'électrode de Mn sont réunies, elles ne le sont plus pour l'électrode de zinc ; une modification de la composition de l'électrolyte du compartiment anodique est alors nécessaire. De bonnes performances en cyclage ont été obtenues sur chaque demi-batterie (80 et 100 cycles respectivement à 80 % de profondeur de décharge et sans perte de capacité pour l'électrode de zinc). L'association des deux électrodes à travers un électrolyte polymère bipolaire devrait conduire à une batterie très compétitive, surtout avec la mise en forme de films minces que permet ce type d'électrolyte.

La prise en compte des avancées obtenues sur la maîtrise de ces matériaux d'électrodes abondants, peu chers et non polluants que sont MnO<sub>2</sub> et Zn, dans la réalisation de batteries utilisant les innovations technologiques récentes, doit conduire à des systèmes performants et bon marché envisageables comme source d'énergie pour des applications variées.

# Matériaux pour la transformation électrochimique de l'énergie : Piles à combustible

Christiane Poinsignon<sup>1</sup>, Michel Pouchard<sup>2</sup> et Jean-Yves Sanchez<sup>1</sup>

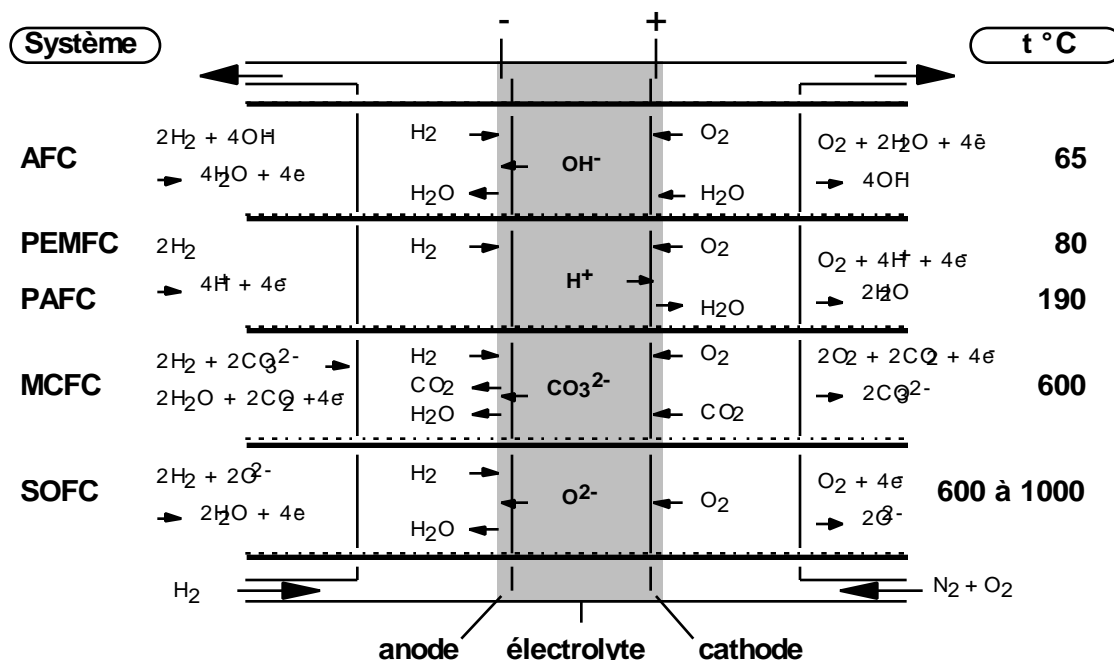
<sup>1</sup>Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces  
Institut National Polytechnique de Grenoble

<sup>2</sup>Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

Les piles à combustible sont des générateurs électrochimiques qui convertissent de façon continue sans combustion directe des gaz (hydrogène, gaz naturel, gaz de charbon ou méthanol et oxygène atmosphérique) en électricité, chaleur, eau et gaz carbonique, grâce aux réactions électrochimiques intervenant sur l'anode et la cathode, séparées par l'électrolyte qui donne son nom à la pile. Les cinq principaux types de PAC utilisés dans le monde :

- piles alcalines (AFC - Alkaline Fuel Cells),
- piles à électrolyte polymère (PEMFC - Proton Exchanger Membrane Fuel Cells)
- piles à acide phosphorique (PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cells)
- piles à carbonate fondu (MCFC - Molten Carbonate Fuel Cells)
- piles à électrolyte solide oxyde (SOFC - Solid Oxide Fuel Cells)

ont des températures de fonctionnement qui s'étagent de 65°C à 1000°C . (fig.)



Ces systèmes sont caractérisés par la puissance délivrée par unité de surface d'électrode, ou par unité de volume ou de masse et non pas comme les batteries par la quantité d'électricité volumique ou massique stockée. Ils rejettent des effluents gazeux

(H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> si le carburant est un dérivé hydrogéné carboné), de la chaleur qui implique un environnement de pompes à circulation, d'échangeurs thermiques dont le poids et l'encombrement doivent être pris en compte dans le bilan énergétique.

Initialement conçues pour le véhicule électrique et les vols spatiaux, au niveau de la dizaine de kW (AFC et PEMFC), les piles à combustible (PAFC, MCFC et SOFC) voient leur champ d'application s'élargir à l'échelle des MW, comme stations fixes de production d'électricité évitant la pollution chimique et sonore, dans des endroits d'accès difficile ou à protéger, ou pour la cogénération de chaleur et d'électricité.

## 1. ENJEUX ECONOMIQUES

Les différentes piles à combustible : AFC (65°C), PEMFC (80°C), PAFC (190°C), MCFC (600°C) et SOFC (de 600 à 1000°C) ont des vocations spécifiques du fait de leur gamme de température de fonctionnement, quoique les trois dernières puissent être considérées comme potentiellement concurrentes. Elles le sont également avec les dispositifs classiques de production d'électricité que sont les turbines à gaz et les diesels. Le développement des piles à combustible de puissance reposera donc sur des facteurs de performances et de coûts malgré des spécifications environnementales de plus en plus favorables. L'augmentation des rendements et de la longévité des turbomachines (informatisation, traitement de surface des matériaux) rend cette compétition de plus en plus sévère.

En 1996, on peut considérer que la dimension minimale des turbines à gaz est d'environ 200 kW. Entre 200 kW et 50 MW, leur rendement croît régulièrement de 20 à 40 % environ ; celui des moteurs diesels dans la gamme des MW frôle les 50 %. Aussi la compétitivité des piles à combustible de large puissance devra-t-elle s'exprimer en coût de kW installé et du kWh produit.

Par contre, la possibilité pour les SOFC, d'associer production directe d'électricité et indirecte par récupération de la chaleur produite pour entraîner une turbine à gaz, permettrait d'atteindre des rendements proches de 70 %. Le fonctionnement des SOFC à température modérée : 600°C au lieu de 1000°C, pour des problèmes de fiabilité de matériaux, permettrait le reformage direct du gaz naturel utilisé ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) dans le coeur de pile évitant ainsi l'unité de reformage annexe. La croissance de la demande mondiale en énergie électrique, évaluée à près de 3 % par an, met les PAC en bonne place comme source d'électricité propre.

La souplesse de fonctionnement des AFC (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) issues du spatial et surtout les PEMFC en font actuellement la source d'électricité autonome pour le véhicule électrique : les PEMFC(H<sub>2</sub>/air) sont l'objet principal de recherches et de prédéveloppement (véhicules de démonstration) bien qu'un bus utilisant une PAFC alimentée au méthanol ait été récemment présenté à San Diego (1995). La motivation environnementale est essentielle et son développement dépendra essentiellement de la volonté politique. L'utilisation de l'hydrogène comme carburant (rejets limités à H<sub>2</sub>O), lui est directement associée. La diminution de volume observée depuis les 10 dernières années pour passer des véhicules lourds (tracteurs, bus) aux véhicules légers (camionnettes, voitures) associée aux diminutions de coût sont de bon augure pour leur avenir.

## 2. DOMAINE ET CONTEXTE INDUSTRIEL

La filière de PAC la plus avancée faisant l'objet d'une importante commercialisation est la filière à acide phosphorique (PAFC) dont les objectifs essentiels sont la réalisation de centrales dispersées - typiquement 5 à 20 MW - et la cogénération chaleur-électricité *in situ* pour des ensembles immobiliers - typiquement 50 à 1000 kW -. Travaillant généralement sous quelques bars, elles offrent des rendements électrique et thermique de l'ordre de 40 %. Développées initialement aux USA par Westinghouse et United Technologies Corporation, elles ont conduit dès les années 80 à des centrales de démonstration d'environ 5 MW (Tokyo-Bay), pour passer dans la deuxième génération à des puissances dépassant les 10 MW (Goï) grâce à la collaboration nippon-américaine (Toshiba et International Fuel Cell Technology (IFC)). Au Japon, dans le cadre du projet Moonlight, d'autres sociétés industrielles (soutenues par le EDO) se sont engagées dans de telles démonstrations (Kansai Electric Power Co, Technology Research Association, Fuji Electric...). Pour les installations de plus petite puissance (on-site), on note l'implication, outre IFC, de sociétés comme Mitsubishi Electric Corporation (MELCO) avec une réalisation de 200 kW à l'Hôtel Plaza à Osaka.

La filière carbonate fondu (MCFC) devrait entrer au stade de la commercialisation avec quelques années de retard sur la précédente. Elle est cependant promise à un avenir important dans la mesure où sa température de fonctionnement lui permettra un reformage *in situ* du gaz naturel, ou l'utilisation de gaz de charbon épuré. Là encore, les sociétés japonaises et américaines, parfois associées (IFC), sont proches de la commercialisation d'unités de l'ordre du MW après des tests sur des unités de plus faible puissance. Citons par exemple, Energy Research Co (ERC) ou MC Power Corporation, soutenus par le D.O.E. aux USA, Hitachi, Ishikawajima-Harima Heavy Industry (IHI), MELCO, Sanyo et Toshiba, impliqués entre autres dans les problèmes de récupération de chaleur. En Europe, Ansaldo et deux compagnies néerlandaises (Stork et Royal Schelde) disposent (ou vont disposer prochainement) de prototypes de 50, 100 et 200 kW.

Les piles alcalines (AFC) ont été développées initialement par Pratt et Wittney (devenu IFC) puis par Air Craft Division de United Technology (UTC) et par le Joint-Venture avec Toshiba, pour équiper notamment les vols Appolo et le Space Shuttle Orbiter. Des tentatives de développement ont été engagées avec l'utilisation de matériaux de faible coût (polypropylène-graphite moulé) et grâce à de nouveaux concepts (circulation de l'électrolyte) issus de recherche entre Alsthom Peugeot et EXXON. La Société belge ELENCO a fabriqué jusqu'en 1995 quelques éléments de 1,5 à 15 kW. Actuellement, la société anglaise ZEVCO reprend l'étude de ce développement. Au Canada, le programme ASTRID poursuit la mise au point de tels dispositifs. Son handicap par rapport à la PEMFC est l'obligation d'utiliser de l'air décarbonaté comme comburant pour éviter tout risque de carbonatation.

Les piles à combustible à électrolyte polymère acide (PEMFC) semblent avoir le vent en poupe, comme source d'énergie pour le véhicule électrique. En Amérique, les prototypes de PEMFC de 200 kW actuellement utilisés sur des bus électriques et de 250 kW comme groupe électrogène, sont réalisés par Ballard (Vancouver Canada), qui est le leader mondial pour ces PEMFC. Au Japon, il ne semble pas y avoir une activité très

développée sur les PEM, par comparaison aux PAFC. En Europe, les progrès réalisés durant les cinq dernières années pour l'amélioration des performances et la diminution de l'encombrement permettent à Daimler-Benz de produire des systèmes de PAC sous licence Ballard pour équiper un minibus (Neckar 2). DeNora, grâce à leur compétence dans le domaine des électrolyseurs, réalisent des petites unités de 10 kW que dans le cadre du programme Européen FEVER Renault intègre en assemblage de 30 kW dans sa Laguna. Néanmoins aucun industriel français ne produit en série et n'assemble des éléments de piles à combustible.

A notre connaissance, les piles à combustible à oxydes (SOFC) ne font pas encore l'objet de développements aussi avancés que les filières PAFC ou MCFC, bien que Westinghouse, qui travaille depuis quarante ans sur la technologie " tubulaire " ait récemment développé (1990) avec Osaka Gas (Japon) et Kansai Electric Power Company, un générateur de 25 kW (un autre de 100 kW est en cours de test). Elles suscitent plutôt des recherches de pré-développement, voire même plus amont, dans le but de sélectionner la gamme de température et les matériaux les plus appropriés. La technologie planaire, apparaît très prometteuse dans la mesure où elle permet des réductions de poids et donc de quantités de matériaux. En Europe, Daimler-Benz, Siemens-MetallwerkPlantsee, ECN aux Pays-Bas, Risø au Danemark, Imperial College en Grande-Bretagne, Sulzer en Suisse et au Japon Mitsubishi Heavy Industries, Osaka Gas, Fuji Electric Company, Saibu Gas, Mitsui Engineering se sont engagés dans cette voie. Aux USA, quatre développeurs (Ceramatec, Allied Signal, Zteck et Technology Management Incorp.) sont concernés par la filière "planaire" qui ne semble pas cependant être celle soutenue par l'US Department of Energy (DOE).

### 3. CONTRATS EUROPEENS

C'est grâce aux programmes lancés par la Communauté Européenne en 1985-87 que l'Union Européenne a vu un développement rapide de ces systèmes face aux projets américains et japonais. En Europe, les piles à combustible à oxydes (SOFC) sont à nouveau envisagées comme source autonome d'électricité et de chaleur, en particulier par EDF, après un ralentissement de l'activité de Dornier dans le domaine en 1980, qu'il relance actuellement avec Ceramatec. L'activité sur les piles à combustible à carbonates fondus est importante aux Pays-Bas où le gouvernement a initié en 1980 un programme national. Il lance actuellement avec des partenaires industriels un programme de 10 à 25 unités de 250 kW alimentées en gaz naturel et gaz de charbon dont la commercialisation est prévue. Quant aux PAFC, les Italiens avec Ansaldo se sont associés à International Fuel Cell Corporation (IFC) pour construire des stations de 200 kW dont actuellement 10 unités ont été installées. Il est prévu d'installer deux unités formant une station de 1 MW à Milan. Des unités de 25 kW fabriquées par Fuji sont opérationnelles au Centre de Recherche d'ENEA à Rome.

Concernant les PEMFC, les premiers programmes JOULE de la Communauté Européenne ont encouragé la recherche sur les électrolytes solides en remplacement des polymères perfluorés pour des piles à méthanol direct (JOULE I et II). Plusieurs programmes sont encore en cours : Joule II (FEVER) avec Renault, Volvo, Denora-Ansaldo et Air liquide pour le stockage cryogénique de l'hydrogène et qui a abouti à une PEMFC de 30 kW pour la Laguna de Renault. Dans le programme JOULE III il faut citer le projet Hydro-Gen



Renault et Solvay, un projet sur le méthanol direct avec Siemens, l'Université de Poitiers et Thomson SRTI et un projet regroupant Denora, Fumatec (DE), Sorapec (FR), ISRIM (It) Universités de Pérouges (It) de Strathclyde (UK) et Université de Montpellier (LAMMI) (Fr).

D'autres projets regroupant des partenaires espagnols et portugais se mettent en place.

#### 4. CONTEXTE SCIENTIFIQUE NATIONAL

En France, un club "piles à combustible", animé par EDF, PSA et Renault, rassemble biennuellement les industriels et quelques chercheurs publics ou privés concernés. CEA-SORAPEC, CNES, GDF et Rhône-Poulenc sont les industriels les plus concernés. Des sociétés comme Bertin, Atochem, SEP, Alcatel-Alsthom Recherches, Pharmacie centrale, Alcatel Alsthom Recherche... y ont une présence de veille.

Malgré l'activité scientifique reconnue d'équipes nationales en chimie du solide, chimie des matériaux et électrochimie, il ne semble pas y avoir eu dans ce secteur d'action volontariste et coordonnée des pouvoirs publics sur le thème piles à combustible. Cette carence explique sans doute que la France se situe loin derrière ses partenaires européens tels que la Grande-Bretagne, les Pays-Bas, l'Allemagne et l'Italie, eux-mêmes dépassés par le Japon, qui sont arrivés à la maîtrise et à la commercialisation des PAFC et MCFC.

Néanmoins, l'action récente engagée par le GIE Peugeot-Renault, le CNRS, le CEA, l'ADEME et le Ministère de l'Industrie dans le cadre du programme PREDIT VPE-PAC que nous détaillerons plus loin à propos des PEMFC, doit être mentionnée. Associée à l'action de recherche et de développement sur les SOFC pour la cogénération qu'encourage GDF et EDF avec des laboratoires du CNRS, elle explique l'attention portée ici à ces deux systèmes.

##### 4.1 Les SOFC

La technologie SOFC n'a pas encore atteint le stade de la commercialisation et dépend essentiellement du choix et de la mise en forme des matériaux.

Examinons le cœur de pile PEN : Positive/Electrolyte/Négative.

##### *a) L'électrolyte solide*

Il s'agit essentiellement de conducteurs ioniques de l'oxygène. La chute ohmique dont ils sont le siège lorsque la pile débite un courant impose que le produit conductivité ( $\sigma$ ) x épaisseur ( $e$ ) de la membrane ne dépasse pas une valeur limite. La conductivité variant notablement avec la température impose donc une relation entre ces 3 paramètres : ( $\sigma$ ,  $T$ ,  $e$ ). Par ailleurs, la membrane conductrice doit être isolant électronique et stable dans des gradients de potentiel chimique de l'oxygène élevés (typiquement de 0,2 atm à  $10^{-15}$  atm environ). Cette spécificité sera également requise pour les plaques bipolaires dont les deux faces sont au contact du carburant et de l'air. La formation de taux variable de lacunes d'oxygène, entraînant des variations de volume des oxydes équivaut du point de vue des tensions mécaniques à un gradient supplémentaire de température.

Actuellement, le matériau de base est la zircone stabilisée à l'yttrium YSZ (pour une utilisation entre 900 et 1000°C). Elle est produite en fines plaques d'environ 250 mm d'épaisseur dans la technologie planaire. Si la membrane est supportée (sur anode ou

peuvent être atteintes. Des technologies appropriées comme le dépôt électrochimique en phase vapeur sont nécessaires. De nouveaux types de stabilisants de la zirconite sont cependant encore étudiés (mixtes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (Bosch),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  (NIT Japon)).

La zirconite tétragonale, partiellement stabilisée (PSZ) semble présenter également un intérêt notable à plus basse température ( $800^\circ\text{C}$ ) (ECN). La zirconite dopée gadolinium est environ cinq fois plus conductrice à  $800^\circ\text{C}$  que la zirconite stabilisée. Elle présente cependant l'inconvénient d'une faible conductivité électronique du côté anodique ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ). Cet inconvénient semble moins limitatif dans la gamme de température qu'elle ouvre ( $600\text{-}700^\circ\text{C}$ ).

Des conducteurs à base de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$  par exemple) sont étudiés au Japon (Nagoya), mais aussi en France (Lille). Leur réductibilité du côté anodique imposerait comme dans le cas précédent une protection du côté de la négative par une fine pellicule d'YSZ.

Depuis peu, on note également un regain d'intérêt pour des pérovskites lacunaires en oxygène tels que  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$  dont les performances égalent celles de la zirconite à basse température (LSGM).

### ***b) Electrode positive***

La cathode doit assurer la réduction de l'oxygène en ions  $\text{O}^{2-}$ . Celle-ci nécessite donc un triple contact au sein d'une électrode où les 3 espèces ( $\text{O}_2(\text{g})$  au sein de la porosité ouverte,  $\text{O}^{2-}$  au sein de l'électrolyte et  $e^-$  de l'électrode) doivent percoler. La cathode est donc une électrode poreuse au sein de laquelle les diverses interfaces doivent être optimisées. Dans la technologie " tubulaire " de Westinghouse, l'électrode est formée de manganite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (conducteur électronique par son état de valence mixte  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ). Elle est formée par extrusion-frittage ( $1150$  à  $1300^\circ\text{C}$ ) et sert de support après masquage à l'électrolyte puis à l'anode (pâte de poudres de nickel et de YSZ).

Dans la gamme la plus élevée de température de fonctionnement des SOFC ( $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ ), le manganite de lanthane dopé est pratiquement le seul matériau de cathode utilisé. Il faut cependant craindre la diffusion du lanthane dans la zirconite au-delà de  $950^\circ\text{C}$  ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). L'interposition d'une fine couche de  $\text{LaCoO}_3$  (Siemens) semble améliorer les performances. Un dopage par Al et Ni diminue également la diffusion. La tendance actuelle de diminuer la température de fonctionnement des SOFC ouvre la voie à de nouveaux matériaux, essentiellement des oxydes pérovskites non stoechiométriques, à valence mixte ( $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ,...) (LSCF) dont le caractère de conducteur mixte ( $e^-/\text{O}^{2-}$ ) semble essentiel : il permettrait, une fois obtenues des conductivités électronique et ionique du même ordre de grandeur, de remplacer les électrodes poreuses à triple contact par des électrodes denses, peu épaisses et à double interface : gaz/électrode + électrode/électrolyte. Il s'agit d'une voie très prometteuse.

L'utilisation de cermets poreux ( $\text{Ag}/\text{YSZ}$ ) semble également envisagée, les 3 fonctions de la cathode étant alors bien séparées.

### ***c) Electrode négative***

Les travaux concernant cette électrode ont été moins nombreux, sans doute parce que la solution initiale (cermet poreux  $\text{Ni}/\text{YSZ}$ ) semblait assez performante et bien maîtrisée. Des ajouts de zirconite, voire d'oxyde de ruthénium  $\text{RuO}_2$  ont été proposés (Dernier

Osaka gas, INP Grenoble). L'utilisation d'oxydes binaires tels que  $\text{PrO}_{2-x}$  est également envisagée en tant que conducteur mixte.

Un problème important concerne le reformage interne du gaz naturel à l'anode. Il est bien adapté à la technologie SOFC puisque :

- les pertes (effet joule de la membrane, irréversibilités diverses) génèrent de la chaleur, qui peut être partiellement absorbée par l'endothermicité de la réaction de reformage ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 - Q$ ), mais le contrôle thermique en est cependant délicat,
- avec un électrolyte solide conducteur  $\text{O}^{2-}$ , l'eau se forme à l'anode et se trouve donc disponible pour la réaction de reformage, évitant ainsi de trop humidifier le fuel introduit.

Cependant, le nickel étant un catalyseur de cracking du méthane, il génère parfois le dépôt de carbone à l'anode qui bloque son fonctionnement. Il est donc opportun de bien déterminer les rapports Ni/YSZ du cermet.

#### ***d) Plaque bipolaire (interface conducteur électronique entre positive et négative)***

Dans la technologie bipolaire, chaque PEN (positive, électrolyte, négative) est connecté en série par des plaques dites bipolaires dont la fonction est triple :

- amener le courant aux deux électrodes adjacentes (cathode et anode),
- amener les gaz carburant et comburant par des systèmes de rainurages (parallèles ou perpendiculaires (cross-flow)) au contact des électrodes,
- évacuer la chaleur dissipée par les pertes.

Ces plaques doivent donc être à la fois bon conducteur électronique et thermique, isolant ionique (en effet, s'ils étaient conducteurs mixtes  $e^-/\text{O}^{2-}$ , ils constitueraient de véritables membranes perméables à l'oxygène, la réaction  $1/2 \text{O}_2(\text{g}) + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  s'effectuant en sens inverse sur des faces opposées soumises à un très fort gradient de  $P_{\text{O}_2}$ ).

Cette dernière spécificité montre que leur tenue chimique (non-stoechiométrie en oxygène) et donc mécanique, constitue un critère très sévère de fonctionnement, sans oublier bien sûr la réactivité chimique avec les matériaux d'anode et de cathode en contact. On considère que ces pièces d'interconnexion constituent une part importante du coût des SOFC.

A hautes températures (900-1000°C), les plaques bipolaires sont constituées de céramiques de type chromite de lanthane ( $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ) dopées Ca(LCC), Mg ou Sr, dont le frittage requiert des températures très élevées. Des méthodes de dépôt plasma sont parfois utilisées (Saibu Gas, Fuji Electric Company). On note quelquefois des dopages sur le métal de transition (Cr/Co), voire l'utilisation de mélanges d'oxydes tels que  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{LCC}$ . Une perte de performance réside également dans la résistance de contact entre plaque bipolaire et cathode.

Toutes ces difficultés militent pour un abaissement de la température de fonctionnement des SOFC : 800 voire 700-600°C ! Ces températures permettent en effet l'utilisation de plaques bipolaires métalliques. Une solution intermédiaire concerne le cermet dense Cr, Fe/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  (1%).

Des alliages généralement à base de nickel (avec Fe, Cr, W, Al...) sont étudiés actuellement par Siemens en collaboration avec Metallwerk Plantsee GmbH. Il convient là aussi d'éviter les résistances de contact entre plaque bipolaire et électrodes.

Les autres types de matériaux concernés par les SOFC sont des joints de type verres d'oxydes base  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  (Dornier) ou  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  (Sanyo).

### **e) Conclusion**

En conclusion, on peut dire que le développement, les performances, la fiabilité et les coûts des SOFC dépendent essentiellement du choix et de la mise en oeuvre des matériaux constitutifs. A des températures, dont on peut penser qu'à terme elles évolueront de 900 à 1000°C vers 600°C environ, c'est-à-dire vers une gamme proche de celles des MCFC, les problèmes soulevés sont de nature :

- chimique, c'est-à-dire la stabilité dans des gammes de pression partielle d'oxygène très étendues (contact avec  $\text{H}_2$ , contact avec  $\text{O}_2$ ), impliquant la thermodynamique des défauts (Vo), la cristalochimie (association des défauts, microstructures, intercroissances...) et la cinétique (diffusion des espèces, réactivité, corrosion),
- mécanique, c'est-à-dire la compatibilité des coefficients de dilatation des pièces, la tenue mécanique de membranes (quelques  $\mu\text{m}$ ), les gradients de défauts,
- physique, avec l'optimisation de la conductivité électronique, (amenées de courant) et de la conductivité ionique, voire des deux pour les matériaux d'électrodes,
- technologique : l'élaboration, avec le choix soit d'électrodes poreuses de porosités contrôlées, soit de couches denses (électrolytes) d'épaisseur micrométrique (voire d'électrodes double interface).

Actuellement, l'effort se situe à quatre niveaux :

- optimiser la mise en forme et la tenue des matériaux actuels pour une technologie 900-1000°C basée sur la zircone stabilisée bien connue,
- rechercher et optimiser les performances d'électrolytes solides ( $\text{O}^{2-}$ ) permettant un fonctionnement à plus basse température, soit monocouches, soit multicouches pour tenir compte de leur tenue à des pressions partielles d'oxygène aussi différentes à l'anode et à la cathode,
- rechercher et optimiser des matériaux d'électrodes denses et minces, privilégiant le double interface (DI), au triple contact (TC), éventuellement pour l'anode,
- rechercher les conditions d'utilisation d'autres fuels que l'hydrogène comme le gaz naturel et le méthanol, dont on sait qu'il est très populaire aux USA, mais dont la toxicité reconnue limitera peut-être l'utilisation.

### **4.2 Les PEMFC**

Pour les PEMFC, les matériaux d'électrodes sont à base de carbone platiné, le carburant et le comburant sont en général des gaz :  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2/\text{air}$ , l'électrolyte est un ionomère, fonctionnant actuellement à 80°C. L'unité élémentaire est formée de l'ensemble EME : électrode-membrane-électrode, dont l'association en "stack" grâce à l'interposition de plaques bipolaires entre chaque unité conduit à des générateurs de puissance variant de 1 à 250 kW.

Leurs performances sont contrôlées par :

- la qualité des catalyseurs (jusqu'à présent du platine et ses alliages),
- la conception des électrodes (elles doivent offrir la plus grande surface d'échange possible avec les gaz),
- la conductivité de l'électrolyte polymère (équivalente à celle de l'acide sulfurique 3M) et sa longévité.
- la gestion des gaz (pression, humidification), de la chaleur, la qualité des séparateurs dans l'association bipolaire des cellules élémentaires en "stack" de quelques dizaines d'éléments.

Malgré l'engouement affiché Outre-Atlantique pour les PEMFC à méthanol, les difficultés considérables rencontrées pour diminuer les surtensions aux électrodes, contrôler l'oxydation du méthanol en évitant l'empoisonnement des électrodes et assurer un rendement énergétique convenable expliquent le faible engagement de la recherche française dans ce domaine, essentiellement représentée à l'université de Poitiers par le groupe de Cl. Lamy.

#### **a) Les nouvelles membranes**

L'élaboration de membranes alternatives aux coûteuses membranes perfluorées est un thème de recherche très actif pour minimiser le coût des PEMFC. Ces membranes ont en commun des fonctions arylsulfoniques obtenues par sulfonation des matrices polymères ou par greffage de groupes arylsulfoniques. Cette activité concerne actuellement :

- le greffage de groupes styrène sulfonique sur des polymères fluorés de type PVDF après irradiation préalable de la matrice polymère par des rayons  $\gamma$  (Paul Scherrer Institut), ou des ions lourds (CENG),
- la synthèse de polymères de formulation originale comme les polyimides sulfonées (d'abord par le CEMOTA puis par son successeur le LMPS (CNRS) en collaboration avec le CENG en France), les polyéther éther cétones sulfonées : PEEK (MPI Stuttgart et HOECHST),
- la fonctionnalisation de polymères commerciaux thermostables de type polyarylène sulfoné (Fraunhofer Institut de Freiburg),
- la réalisation de membranes ionomères chargées obtenues par la dispersion d'un superconducteur protonique minéral dans une matrice polymère thermostable sulfonée (CNRS-INPG-IMN),
- les membranes Balard de la nouvelle génération (BAM3) obtenues par copolymérisation de chaînon TFE et de groupes benzène sulfonés et fluorés.
- les membranes composites développées par GORE par imprégnation d'un tissu de téflon par une suspension de Nafion.
- les membranes de polybenzimidazole (PBI) chargées en acide phosphorique proposées par le groupe de Savinell (USA-Cleveland) et de PBI greffées de groupes benzyl sulfoniques proposées par LAMMI de l'université de Montpellier.

Les performances de ces nouveaux matériaux doivent être comparables à celles des membranes perfluorées en terme de conductivité, stabilité électrochimique et tenue dans le temps, mais de prix beaucoup plus faible. Leur stabilité en température, dans les conditions redox imposées par les électrodes devrait permettre une température de fonctionnement

supérieure à 80°C de façon à accélérer les réactions aux électrodes et à diminuer les risques d'empoisonnement des catalyseurs. Leur stabilité mécanique implique un gonflement limité avec l'eau. Ce gonflement limité doit toutefois rester compatible avec une conductivité protonique de l'ordre de  $10^{-1} \text{S.cm}^{-1}$  à 80°C en pile, puisque l'eau est le véhicule indispensable de protons acides assurant le transfert de charge électrique à travers la membrane.

L'association membrane-électrodes volumiques se fait par l'intermédiaire d'une couche de diffusion réalisée à partir du polymère solubilisé (actuellement du Nafion solubilisé) qui imprègne la porosité de l'électrode et assure la qualité de l'interface. La réalisation d'un bon interface est contrôlée par la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère qui doit se plastifier au cours du pressage à chaud des électrodes contre la membrane et se recombinaison avec la fraction solubilisée imprégnant l'électrode volumique pour assurer un bon transfert ionique et minimiser ainsi la résistance d'interface. Ce  $T_g$  doit donc être compris entre inférieur à 170°C pour éviter l'élimination des groupes sulfoniques greffés sur le squelette polymère. Si le polymère synthétisé a un  $T_g$  plus élevé, un polymère de remplacement compatible avec celui de la membrane sera à définir.

### ***b) Les électrodes***

Les électrodes à gaz doivent présenter un contact triple entre le conducteur électronique, le conducteur ionique et la phase gazeuse. C'est pourquoi les couches actives des électrodes volumiques font intervenir quatre types de matériaux :

- le carbone, conducteur électronique et support du catalyseur, qui doit permettre une bonne dispersion du catalyseur et résister à la corrosion ; le choix du matériau carboné est important (noirs de carbone, poudre de graphite) pour la réalisation de l'électrode volumique,
- les particules de catalyseurs (platine ou autre métal) de taille nanométrique dont l'utilisation doit être rendue maximale par une géométrie de couche active optimisée (épaisseur minimale pour un taux massique  $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{C})$  élevé) ; leur dépôt doit être tel qu'ils réalisent automatiquement la percolation ionique et électronique,
- le PTFE qui permet de jouer sur l'hydrophobicité et la création indispensable de pores à gaz,
- l'électrolyte qui est le polymère échangeur d'ions de la membrane. Ce polymère est déposé à l'intérieur de la couche active à partir d'une solution de la membrane.

L'objectif est de minimiser le chargement total en platine actuellement de  $0.4 \text{ mg.cm}^{-2}$  ( $< 0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$  au total), tout en préservant les performances en puissance du coeur de pile et la résistance à l'empoisonnement par CO présent dans l'hydrogène produit par le réformage du méthanol ou la conversion d'hydrocarbures. La tendance est orientée vers l'utilisation d'hydrogène provenant du réformage du méthanol ou d'autres hydrocarbures, qui est une solution proposée pour le stockage de l'hydrogène. Sa teneur en CO devient alors supérieure à 100 ppm et implique une température de fonctionnement de la pile supérieure à 100°C pour augmenter la cinétique de réaction aux électrodes et diminuer l'empoisonnement des catalyseurs. Il faut alors une membrane stable chimiquement et mécaniquement à cette température et conservant d'excellentes propriétés électrochimiques, ce que n'offrent plus les membranes perfluorées qui fluent au delà de 120°C. Par contre d'autres membranes à base de polymère thermostable, sont capables de fonctionner à des

températures plus élevées si les conditions d'hydratation nécessaires à une bonne conductivité protonique sont maintenues.

Les plaques bipolaires assurent le transfert électronique, la séparation des gaz ainsi que l'isolation "ionique" entre chaque élément du coeur de pile et la dissipation de la chaleur. Une bonne conductivité électrique et thermique, une bonne stabilité chimique, légèreté et stabilité mécanique permettant une épaisseur la plus faible possible ( $< 0,5$  mm), associées à un prix bas sont les qualités demandées au matériau de plaque bipolaire. Le choix du matériau reste à définir. Les solutions déjà éprouvées vont de la plaque de Mg, ou d'Al recouverte d'Ag ou d'Au au polymère métallisé ou chargé en graphite. Une recherche de nouveaux matériaux est à entreprendre sur des alliages légers et résistants, des polymères ou des composites répondant à ce cahier des charges, l'objectif étant de réduire à la fois le coût, le poids et l'encombrement des composants.

### ***c) Conclusion***

Pour ce type de pile, l'amélioration des performances des matériaux d'électrodes, des électrolytes, de leur tenue en température ( $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ) et dans le temps, de leur mise en forme de film mince, la réalisation de bonnes interfaces entre électrodes et électrolytes, la minimisation des quantités de catalyseurs en platine donc la diminution du coût des piles, sont les points essentiels sur lesquels porte l'action de développement déjà engagée par le GIE Peugeot-Renault et le CNRS (ECOTECH) pour les PEM dans le cadre du programme PREDIT VPE-PAC (Véhicule Propre Electrique - Pile A Combustible).

## **5. CONCLUSION ET RECOMMANDATION**

Les piles à combustible connaîtront tôt ou tard un développement considérable sous la poussée des besoins nouveaux en énergie et des spécifications environnementales de plus en plus sévères.

On constate donc que la première exigence est de rassembler des équipes de recherche complémentaires. C'est la mission du CNRS et d'Etablissements comme l'ADEME.

Notre communauté scientifique dispose dans tous ces domaines d'excellentes équipes créatives et expérimentées dont peu actuellement sont sensibilisées à ce type de dispositifs.

## ANNEXE

### MATERIAUX POUR SUPERCONDENSATEURS (SUPERCAPACITES)

expert : R. DURAND (LEPMI)

À la différence des batteries et piles à combustible le potentiel universitaire français engagé sur les supercondensateurs (en anglais *supercapacitors*, *ultracapacitors* ou *electrochemical capacitors*) est très restreint et la majorité des compétences est d'origine industrielle, notamment (AAR), (EDF), (CNAM et SORAPEC) ; quelques chercheurs sont cependant impliqués dans ce domaine de recherche (LEPMI en liaison avec Sophia-Antipolis).

#### 1. LES SYSTEMES ACTUELS

##### *a) État du marché*

80 millions de \$ en 1994 (70 % de la production est due à des sociétés japonaises), il est en croissance continue (800 millions de \$ prévus en 2000).

##### *b) Type d'applications*

Électronique de puissance ; remplacement partiel ou total des batteries d'accumulateurs dans les systèmes de sécurité, remplacement envisagé pour le démarrage des véhicules et la récupération d'énergie au freinage (pointes de puissance).

##### *c) Principe du système*

L'utilisation de matériaux d'électrodes de très grande aire spécifique (100 à 1 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) permet d'obtenir des capacités électrochimiques (charge de double couche et phénomènes d'adsorption ou redox superficiels) élevées, avec des temps de charge ou décharge très courts, des densités d'énergie (1 à 10 Wh kg<sup>-1</sup>) relativement faibles par rapport à celles des accumulateurs (dans lesquels le matériau d'électrode est transformé en profondeur), mais des densités de puissance (jusqu'à 1 ou 2 kW kg<sup>-1</sup>) plus élevées.

##### *d) Les différents types de supercondensateurs*

Les trois types de supercondensateurs se distinguent par leurs matériaux d'électrodes. Les principaux matériaux d'électrodes sont des carbones poreux ou divisés, peu coûteux (usages grand public), et certains oxydes du type de RuO<sub>2</sub>, coûteux (usages militaires) mais très stables et présentant des grandes capacités spécifiques en milieu sulfurique (réactions redox en plus de charge de double couche) ; l'emploi de polymères conducteurs électroniques est aussi envisagé. Les électrolytes organiques permettent de dépasser 3 volts de tension de cellule (au lieu de 1 volt avec les électrolytes aqueux), mais les capacités spécifiques sont alors plus faibles (100 F g<sup>-1</sup> au lieu de 200), tandis que les durées de charge-décharge sont voisines (quelques secondes).



## 2. TYPE DE PERFORMANCES A AMELIORER

De bonnes cyclabilité (> 100000) et efficacité de charge-décharge (> 0.9) sont déjà obtenues ; les densités d'énergie et de puissance peuvent être encore améliorées, ainsi que la stabilité en cas d'emploi d'électrolyte ou de matériaux organiques.

Le retard dans l'utilisation des supercondensateurs, notamment en France, semble dû, plutôt qu'au niveau déjà élevé de leurs performances actuelles, au temps d'adaptation des utilisateurs potentiels.

## 3. LES MATERIAUX

### 3.1 Matériaux d'électrodes

Les différents types de carbone utilisés diffèrent par leur structure (poudre, mousse, tissu, monolithe poreux), leur aire spécifique et leur conductivité ; les très grandes aires spécifiques, si elles correspondent à des pores nanométriques dans lesquels l'électrolyte pénètre difficilement, et les carbones non mouillables ne sont pas utiles. La conductivité moyenne des électrodes, qui intervient dans les temps de charge-décharge, peut être améliorée par l'ajout de particules de métal ou de graphite et par l'emploi de grilles métalliques comme amenées de courant ; l'utilisation d'aérogels de carbone sous forme de monolithes est actuellement l'objet de diverses études. L'activation des carbones et l'emploi de mélanges de charbon actif et de matériaux polymères sont aussi étudiés pour augmenter les capacités spécifiques.

Parmi les oxydes métalliques c'est l'oxyde de ruthénium  $RuO_x$  (avec  $x$  voisin de 2) qui est surtout considéré soit sous forme "sèche" en couche très mince, soit sous forme hydratée en couche moins mince (avec des phénomènes d'insertion, qui augmentent la capacité spécifique, mais aussi les constantes de temps) ; cependant le ruthénium, bien que moins coûteux actuellement que d'autres métaux nobles, est un métal rare : on devra chercher à l'utiliser en général en couches minces et poreuses ou trouver d'autres oxydes (celui d'iridium, de qualités similaires, est encore plus coûteux).

Le troisième type de matériaux d'électrodes, les polymères à conduction électronique de type polyaniline et polypyrrole deviennent conducteurs électroniques lorsqu'ils sont dopés par des ions. On peut en espérer d'assez fortes densités d'énergie, mais la stabilité en température et en cyclage restent à améliorer.

### 3.2 Electrolytes

Les électrolytes aqueux, principalement des solutions sulfuriques, ne posent pas de problèmes particuliers ; il suffit d'éviter des taux d'impuretés élevés pour limiter les phénomènes d'autodécharge par courants faradiques parasites.

Pour les électrolytes organiques, les plus importants, l'ensemble du solvant (carbonate de propylène, acétonitrile,  $\gamma$  butyrolactone,...) et du sel (en général sel d'ammonium quaternaire, par ex. tétraéthyl ammonium) présente certains problèmes communs avec solvant et sel des batteries au lithium : conductivité qui doit être supérieure à

$10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , coût du sel à diminuer ; d'autres implications sont propres aux supercondensateurs, en particulier la capacité de double couche qui, pour un matériau d'électrode donné, dépend principalement du solvant. L'utilisation d'électrolytes polymères plastifiés ou non se heurte à la difficulté de faire pénétrer des polymères, souvent de poids moléculaire élevé, dans les pores des électrodes pour conserver de grandes capacités interfaciales. Par ailleurs, les supercondensateurs ne présentent pas les problèmes de sécurité de certains accumulateurs au lithium et peuvent s'accommoder d'électrolytes liquides organiques.

### **3.3 Les séparateurs**

Ils posent un problème de coût à résoudre, les séparateurs à base de polyoléfines utilisables en solvant organique risquant de représenter 20 à 30 % du prix du supercondensateur ! Des séparateurs (papiers spéciaux,...) présentant une grande porosité, de bonnes tenues mécanique et électrochimique, ainsi qu'un faible coût doivent être recherchés.

## **4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS**

Parmi les axes de recherche à encourager en ce qui concerne les supercondensateurs on retiendra surtout les carbones pour électrodes, les sels peu coûteux pour les électrolytes organiques et les matériaux pour séparateur, ainsi que l'élargissement du domaine de température (- 30 , + 80°C) imposé par les applications automobiles, qui amène quelques complications (mélanges d'électrolytes,...).