

Données sur les piles, accumulateurs et piles à combustibles

A. Piles

Appellation		Pile saline Leclanché	Pile alcaline			Pile zinc air	Piles au lithium
Réaction	anode	Zn $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	Zn $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^-$			Zn $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	2 procédés usuels : Li/FeS₂ : $4\text{Li} + \text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$
	cathode	MnO₂ $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2\text{H}$	MnO₂ $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2\text{H} + \text{OH}^-$	HgO $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	Ag₂O $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	O₂ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	ou Li/MnO₂ : $\text{MnO}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{LiMnO}_2$
Electrolyte		Solution gélifiée NH ₄ Cl, ZnCl ₂ . La consommation de l'électrolyte implique une diminution de la puissance avec l'état de charge.	L'électrolyte est une solution basique (alcaline). Solution gélifiée de potasse KOH. La résistance interne est plus faible que pour une pile saline, grâce à la potasse, meilleur conducteur.				Sel de lithium dans un solvant organique.
Température de fonctionnement (°C)		-5 à 55	-18 à 55	-18 à 55	-10 à 55	-10 à 55	-40 à 60
f.e.m. (V)		1,5V	1,5V	1,35V	1,6V	1,4V	1,5 et 3V
Energie massique (Wh.kg ⁻¹)		100	100	123	136	245 à 455	32 à 260
Energie volumique (W.h.cm ⁻³)		0,18	0,24	0,50	0,55	0,5 à 1,45	0,34 à 0,50
Coût		Faible	Moyen	Elevé	Elevé	Elevé	Elevé
Autodécharge par an à 20°C		6%	3%	3%	3%	5% (si scellée)	1%
Remarques		Valeurs à multiplier par 2 ou 3 à 40°C et à diviser par autant à 0°C.				La pile doit être utilisée dans les semaines qui suivent l'ouverture du film qui va permettre à l'air d'arriver à la cathode.	Nécessitent un solvant non aqueux en raison du fort pouvoir réducteur du lithium. Ces piles ont une forte énergie massique et volumique et peuvent fonctionner dans une très large gamme de température (utilisées dans les expéditions polaires).
Utilisation		Jouets, télécommandes, radios, réveils...	Radios, jouets, lampes, appareils photos...	Piles boutons : montres, calculatrices.... Les piles au mercure sont maintenant interdites en Europe et aux USA (depuis Décembre 1998).			Prothèses auditives, pagers...



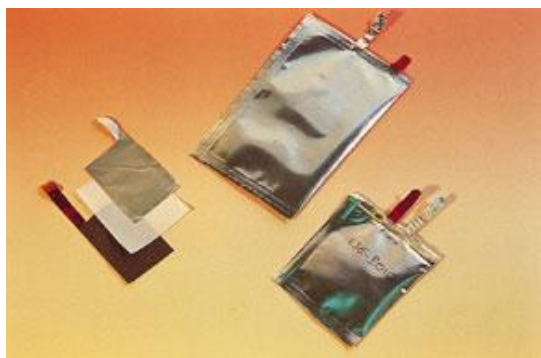
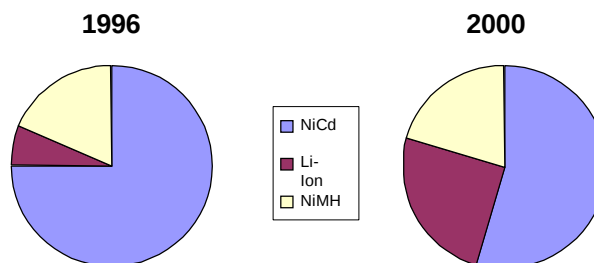
Pile sèche (1893).
Planche gravée extraite
du catalogue de la
société des téléphones.

B. Accumulateurs

Appellation	NiCd Nickel Cadmium	NiMH Ni Hydrure Métal	SLA Acide-Plomb Scellée	Li-Ion	Li-Polymère	Alcalines réutilisables
Réaction lors de la décharge	$\text{Cd} + 2\text{NiO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{NiO}_2\text{H} + \text{MH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{M}$ M : alliage métallique qui permet de stocker l'hydrogène	$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_{1-y}\text{MO}_x + \text{Li}_y\text{C}_n \rightarrow \text{LiMO}_x + \text{C}_n$ Li_yC_n : électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé d'insertion du lithium	Analogue avec membrane électrolytique de type polymère-gel (meilleure sécurité et énergie massique élevée)	Divers types avec électrodes à base de : -oxyde de nickel avec du zinc -oxyde d'argent avec du zinc, du cadmium ou du fer
Energie massique (Wh.kg^{-1})	50	75	30	100 (200 en 2003)	175	80 (initiale)
Cycles de vie	1500	500	200-300	300-500	150	10 (à 65%)
Temps de charge rapide	1 ½ h	2-3 h	8-15 h	3-6 h	8-15h	3-4 h
Tension nominale d'un accumulateur	1,25V	1,25V	2V	3,6V	2,7V	1,5V
Courant de charge	Très élevé	Modéré	Faible	Elevé	Faible	Très faible
Autodécharge	Modérée	Elevée	Faible	Faible	Très faible	Très faible
Coût de la batterie	Bas	Moyen	Très bas	Très élevé	Elevé	Très bas
Coût par cycle (€)	0,04	0,16	0,10	0,25	0,60	0,50
Sur le marché depuis	1950	1970	1970	1990	1997	1990

Actuellement, le marché des accumulateurs portables est toujours dominé par les accumulateurs NiCd. Les accumulateurs NiMH peuvent remplacer les NiCd dans beaucoup d'utilisations. Les accumulateurs Li-Ion ne sont pas toujours directement compatibles du fait de leur f.e.m. élevée. Le développement de composants électroniques fonctionnant sous 3V pour les téléphones mobiles par exemple a permis la percée de ce système (un accumulateur Li-Ion remplace trois NiCd ou NiMH reliés en série). Pour les caméscopes ou les ordinateurs portables, la faible énergie massique est aussi un avantage important.

Evolution des parts de marché des différents procédés (en nombre d'unités) :



Accumulateur au lithium en couches minces développé au CEA. Fin, flexible, idéal pour alimenter en énergie des cartes à puce à écran intégré, rechargeables, cet accumulateur est constitué d'une couche à base d'oxyde de manganèse (électrode positive), d'un film polymère (électrolyte) et d'un film de lithium (électrode négative).



Gamme d'accumulateurs lithium-ion offrant un large éventail de performances comprises entre haute énergie et haute puissance.

C. Piles à combustible

Appellation		Alcaline (AFC : Alkaline Fuel Cell)	Acide polymère (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	Acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell)	Carbonate fondu (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell)	Oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)
réactifs	Anode	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
	Cathode	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Electrolyte		Potasse (liquide)	Polymère (solide)	Acide phosphorique (liquide)	Sels fondus (liquide)	Céramique (solide)
Température (°C)		80	80	200	650	700 à 1000
Domaine d'utilisation et gamme de puissance		Espace, transports 1-100kW	Portable, transports, stationnaire 1W-10MW	Stationnaire, transports 200kW-10MW	Stationnaire 500kW-10MW	Stationnaire, transports 100kW-10MW

Trois grands domaines d'application

Les marchés potentiels des piles à combustible apparaissent aujourd'hui multiples : ils sont généralement classés en trois grandes familles d'applications : "portable", "stationnaire" et "transport".

Les applications "portable"

Cette famille inclut essentiellement le téléphone mobile (qui consomme une puissance moyenne de l'ordre de 400 mW, 50 mW en veille et 1 W en conversation) et l'ordinateur portable (qui consomme en moyenne 10 W). Ces deux applications connaissent une très forte croissance, mais sont de plus en plus handicapées par l'autonomie de leur batterie, même la plus performante comme la batterie lithium-ion. Cette dernière atteint aujourd'hui une énergie spécifique de l'ordre de 160 Wh/kg qui laisse classiquement quelques jours d'autonomie à un téléphone et environ 3 heures à un ordinateur portable. Or les clients demandent aujourd'hui 3 à 5 fois mieux alors que la batterie électrochimique est proche de ses limites. Pour donner une idée de l'enjeu, il suffit de considérer le marché des "portables" : 300 millions d'unités vendues pour les téléphones mobiles fin 1999 dans le monde et 640 millions prévus en 2005 ; 18 millions d'ordinateurs portables vendus en 1999 et 40 millions prévus en 2005.

La solution qui fait l'objet de recherches importantes, essentiellement aux États-Unis, est une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux la fourniture d'énergie lors des pics d'émission. L'autonomie ne sera alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. L'utilisateur rechargera son portable comme il recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes, et chaque recharge donnera 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle... pour le même encombrement !



Téléphone portable à pile à combustible miniaturisée présenté en octobre 2000 par la société américaine Energy Related Devices ; à droite, le réservoir de méthanol amovible.

Les applications "stationnaire"

Compte tenu des nouvelles lois sur la déréglementation du secteur électrique et des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux industriels, en particulier aux États-Unis. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 200 kW – quelques MW) et la production individuelle ou domestique (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 2 à 7 kW).

Les applications "transport"

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteurs thermiques), mature et performante, il faut distinguer deux sous-familles assez différentes dans leurs cahiers des charges, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3 000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou de marchandises) exige une durée de fonctionnement 100 fois plus longue.

Les véhicules légers : une myriade de projets

Malgré l'existence de plusieurs prototypes présentés avec de l'hydrogène stocké à bord (sous forme liquide, gazeuse ou absorbé dans un hydrure), le combustible utilisé dans une première phase sera très probablement – pour des raisons de sûreté, de réglementation et de logistique de distribution – un combustible hydrogéné (méthanol ou gaz naturel) alimentant un reformeur embarqué. Au cours de la période 2005-2010, les constructeurs vendront probablement à perte pour ouvrir le marché et emmagasiner de l'expérience, comme aujourd'hui Toyota avec le véhicule hybride thermique Prius. La technologie ne deviendrait financièrement rentable qu'à partir de 2010. Dans cette période 2005-2010, DaimlerChrysler prévoit de construire entre 50 000 et 100 000 véhicules à pile à combustible. À l'horizon 2030, ce sera le marché mondial qui sera visé, avec une production annuelle supérieure à 50 millions de véhicules, soit 10 % du marché global.

La technologie utilisée dans ces applications sera essentiellement de type PEMFC, même si quelques expériences utilisent l'AFC (par la société anglaise ZeTek) ou la PAFC (Université de Georgetown, USA).

Une solution déjà viable pour les véhicules lourds

Plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir de 1993. À côté de ces applications routières, certains constructeurs pensent à un tramway propre et sans caténaire, utilisant une pile à combustible.

Il faut enfin noter un intérêt croissant de constructeurs de navires pour la pile SOFC, au niveau du MW ou plus, pour une propulsion plus propre, plus efficace et plus discrète, en particulier pour des applications militaires.

D. Références

Clefs CEA n° 44 – "Nouvelles technologies de l'énergie" aussi disponible en ligne :

<http://www.cea.fr/clefs/clefs44/fr-clefs44/clefs4400.html>

<http://www.total.net:8080/~atgbm/lien.htm>

Quelques sites d'industriels (en anglais) :

http://data.energizer.com/batteryinfo/application_manual_table_of_contents.htm

<http://www.varta.com/>

<http://www.duracell.com/>