



Les micropiles à combustible

Depuis la fin de l'année 2000, le CEA développe une filière micropile à combustible pour objets nomades et communicants avec deux variantes pour le conditionnement du combustible : la voie méthanol direct et une voie plus innovante basée sur la génération d'hydrogène à partir de matériaux solides, les hydrures chimiques. Pour l'élaboration de ces sources d'énergie miniatures, fort de ses compétences en microélectronique, le CEA a mis au point un nouveau concept en appliquant aux piles à combustible les techniques de fabrication des puces en silicium.

Une nouvelle génération de microgénérateurs électrochimiques

Des piles à combustible miniatures pourraient équiper les téléphones mobiles et les ordinateurs portables d'ici les prochaines années. Elles possèdent de nombreux atouts : autonomie (dix heures au lieu des deux ou trois fournies par les batteries au lithium), simplicité et rapidité de recharge.

Évolution de la technologie des micropiles à combustible : du disque de silicium vierge, puis avec les piles élaborées par des techniques couches minces... aux piles découpées et intégrées, et enfin associées à un petit réservoir de combustible précurseur d'hydrogène.



D. Michon-Artechnique/CEA

Le développement des équipements électroniques portables, et plus particulièrement des téléphones, des agendas électroniques et des ordinateurs, pose de manière cruciale le problème de la fourniture d'énergie. L'évolution prévisible des fonctionnalités et des usages des appareils électroniques portables ainsi que l'introduction de composants électroniques nouveaux modifient considérablement les besoins en termes de puissance consommée et d'autonomie.

De nombreuses recherches s'orientent à la fois vers l'optimisation des composants et la mise au point de sources d'énergie miniatures alternatives aux **accumulateurs Li-ion** actuels, dont les progrès sont constants (voir *Nouvelles voies dans les accumulateurs lithium et les électrolytes de batteries*, p. 130). Il faut également noter que l'Asie (Japon, Corée, Chine) se taille la part du lion dans le domaine de la source d'énergie portable avec plus de 90 % du marché.

Dans ce contexte, la pile à combustible miniature apparaît comme une solution attractive, car elle constitue une réelle rupture technologique qui pourrait profiter à l'Europe et notamment à l'industrie de la micro-électronique.

Deux filières à l'étude

Une pile à combustible est un générateur électrique qui, en présence de différents **combustibles** (hydrogène, alcool) et d'oxygène, réalise la transformation directe de l'énergie chimique en énergie électrique. Actuellement, deux filières sont principalement étudiées dans le monde pour les applications de faible énergie : les piles PEMFC et DMFC (voir *La pile à combustible en questions*, tableau p. 65).

Ces deux types de pile à combustible diffèrent essentiellement par le combustible employé à l'**anode**, qui

est de l'hydrogène pour les PEMFC et du **méthanol** liquide pour les DMFC. La problématique des piles à combustible miniatures s'articule autour de deux choix technologiques : la nature du combustible utilisé à l'anode et l'architecture de la pile à combustible.

Le choix du combustible pour l'anode

Ce choix est fondamental. En effet, l'énergie stockée dans un volume donné de méthanol liquide est nettement plus élevée que dans le même volume d'hydrogène gazeux. Toutefois, la conversion de cette énergie chimique en énergie électrique (efficacité de la pile à combustible) est beaucoup plus aisée dans le cas de l'hydrogène gazeux. La faible efficacité des piles de type méthanol est essentiellement due à des problèmes de **catalyse** au sein de la pile à combustible, qui ne pourront être surmontés qu'après de nombreuses années de recherches. Il faut également noter la nécessité de développer un système susceptible de recycler l'eau formée à la **cathode** pour diluer le méthanol à l'anode et ainsi éviter d'embarquer de l'eau dans la cartouche, ce qui rendrait caduque cette technologie. Le problème des piles à hydrogène réside plutôt dans le stockage et la production de l'hydrogène pour des dispositifs miniatures.

Dans le domaine des sources d'énergie miniatures, la plupart des équipes de recherche dans le monde ont décidé de plutôt développer la filière DMFC, principalement en raison de l'énergie théoriquement disponible au sein d'une cartouche de méthanol pur. Malgré des progrès continus, les performances restent faibles, autour de **20 mW/cm²** à température ambiante.

L'architecture de la pile

Outre le choix du combustible, l'architecture de la pile à combustible est un paramètre clé dans le succès et l'émergence de cette technologie. Le CEA a opté pour une structure de type *couches minces* obtenue par des techniques dérivées de la microélectronique. Il ne s'agit pas simplement d'une réduction d'échelle d'une pile à combustible classique mais plutôt d'une véritable rupture technologique basée sur la mise en œuvre de différents procédés appliqués à la microélectronique (**PVD**, **CVD**, **sérigraphie**, jet d'encre, **lithographie**).

Cette technologie, protégée par une vingtaine de brevets, repose sur l'emploi d'un substrat de **silicium** sur lequel des piles à combustible, véritables microgénérateurs électriques, sont élaborées. Elle est cohérente avec les outils industriels existants et les objectifs de coût fixés actuellement par la technologie concurrente, les accumulateurs Li-ion, qui demeure la référence dans le domaine de l'énergie nomade. Après une série de tests électrochimiques, les différentes "puces de pile à combustible" fabriquées en grand nombre sur le disque de silicium sont séparées, triées et connectées pour former un véritable générateur électrique fonctionnant avec de l'hydrogène et l'oxygène de l'air.

Cette technologie est maintenant bien maîtrisée par les équipes du CEA. Les performances de la pile alimentée en hydrogène sont voisines des **300 mW/cm²** avec, le plus souvent, une stabilisation autour de **150 mW/cm²** sur plusieurs centaines d'heures (**figure 1**). L'équipe s'est fixée comme objectif d'atteindre sous quatre ans environ **1 W/cm²**; cela signifie qu'il suffira d'**1 cm²** de silicium pour alimenter un téléphone portable.



D. Michon-Artechnique/CEA

Après une série de tests électrochimiques, les micropiles à combustible sont découpées, triées et intégrées en boîtier pour former des microgénérateurs électriques.

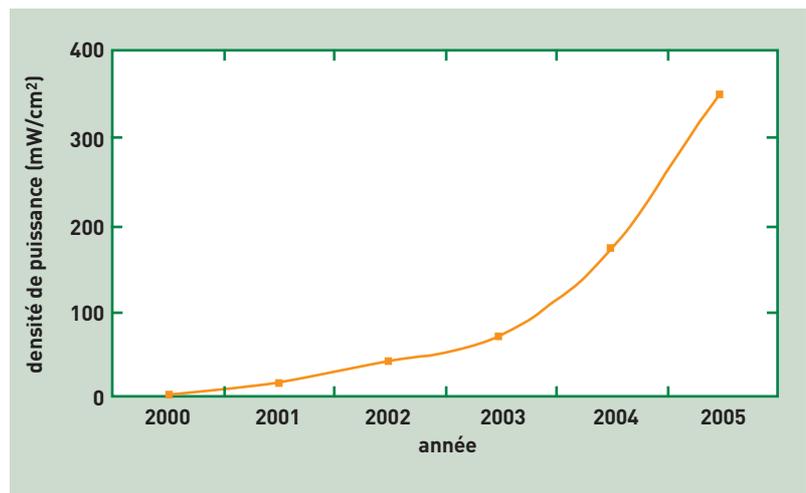


Figure 1. Évolution des performances des micropiles à combustible sur silicium avec de l'hydrogène comme combustible depuis le début du programme.

Parallèlement aux travaux sur le cœur de pile, des progrès récents concernant le dispositif de stockage et la production de l'hydrogène à partir d'**hydrure chimique** ont été obtenus dans les laboratoires du CEA. Une cartouche jetable d'une densité d'énergie massique et volumique proche de **800 Wh/kg – 800 Wh/L** est en cours de réalisation.

Les technologies "cartouche jetable", "cœur de pile sur silicium" sont en cours d'intégration sous la forme de démonstrateurs technologiques. Un consortium industriel impliquant un fondeur pour le cœur de pile sur silicium, un fabricant d'objets jetables pour la cartouche et enfin un fabricant de téléphones mobiles est en cours de montage. Il permettra d'amorcer la phase de transfert technologique dès la fin de l'année 2004 pour être en mesure d'entamer l'industrialisation fin 2008, début 2009.

➤ **Didier Marsacq**

Direction de la recherche technologique
CEA centre de Grenoble

E Accumulateurs, piles et batteries: des performances en constante amélioration

Les **accumulateurs** et les **piles** sont des systèmes électrochimiques servant à stocker de l'énergie. Ceux-ci restituent sous forme d'énergie électrique, exprimée en wattheure (**Wh**), l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques. Ces réactions sont activées au sein d'une cellule élémentaire entre deux **électrodes** baignant dans un **électrolyte** lorsqu'une charge, un moteur électrique par exemple, est branchée à ses bornes. L'accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible. Il est rechargeable par opposition à une pile qui ne l'est pas. Le terme **batterie** est alors utilisé pour caractériser un assemblage de cellules élémentaires (en général rechargeables).

Un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée, est pour l'essentiel défini par trois grandeurs. Sa **densité d'énergie massique** (ou **volumique**), en wattheure par kilogramme, Wh/kg (ou en wattheure par litre, Wh/l), correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (ou de volume) d'accumulateur. Sa **densité de puissance massique**, en watt par kilogramme (W/kg), représente la puissance (énergie électrique fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur. Sa **cyclabilité**, exprimée en nombre de cycles⁽¹⁾, caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80 % de son énergie nominale, cette valeur étant la valeur la plus souvent demandée pour les applications portables.

Jusqu'à la fin des années quatre-vingt, les deux principales technologies répandues sur le marché étaient les accumulateurs au **plomb** (pour le démarrage de véhicules, l'alimentation de secours de centraux téléphoniques...) et les accumulateurs **nickel-cadmium** (outillage portable, jouets, éclairage de secours...). La technologie au plomb, connue plus communément sous

le nom de batterie au plomb, est également qualifiée de système au plomb-acide. En effet, les réactions chimiques mises en jeu impliquent l'oxyde de plomb constituant l'électrode positive (improprement appelée cathode) et le plomb de l'électrode négative (anode), toutes deux plongées dans une solution d'acide sulfurique qui constitue l'électrolyte. Ces réactions tendent à convertir le plomb et l'oxyde de plomb en sulfate de plomb, avec formation d'eau. Pour recharger la batterie, ces réactions doivent être inversées par la circulation d'un courant électrique imposé. Les inconvénients relevés sur la technologie au plomb (poids, fragilité, utilisation d'un liquide corrosif) ont conduit au développement d'accumulateurs alcalins, de plus grande capacité (quantité d'électricité restituée à la décharge) mais développant une force électromotrice moindre (différence de potentiel aux bornes du système en circuit ouvert). Leurs électrodes sont soit à base de nickel et de cadmium (accumulateur nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (accumulateur zinc-nickel), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer (accumulateurs à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de potasse comme électrolyte. Les technologies au plomb, comme les accumulateurs alcalins, se caractérisent par une grande fiabilité, mais leurs densités d'énergie massiques restent relativement faibles (30 Wh/kg pour le plomb, 50 Wh/kg pour le nickel-cadmium).

Au début des années quatre-vingt-dix, avec la croissance du marché des équipements portables, deux filières technologiques nouvelles ont émergé: les accumulateurs **nickel-métal hydrure** et les accumulateurs au **lithium** (voir l'encadré *Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium*, p. 131). La première filière, mettant en jeu une électrode positive à base de nickel et une électrode négative – constituée d'un alliage absorbant l'hydrogène – plongeant dans une

solution de potasse concentrée, a permis d'atteindre une densité d'énergie massique de 70 à 80 Wh/kg. La seconde filière avait déjà fait l'objet de travaux vers la fin des années soixante-dix, dans la perspective de trouver des couples électrochimiques présentant de meilleures performances que les accumulateurs au plomb ou au nickel-cadmium employés jusque-là. Les premiers modèles ont ainsi été conçus avec une électrode négative à base de lithium métallique (filiale **lithium-métal**). Cependant, cette technologie s'est heurtée à des problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode négative de lithium au cours des charges successives. C'est pourquoi, vers le début des années quatre-vingt, des recherches ont été entreprises sur un nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé d'insertion du lithium. La filière **lithium-ion** était née. Les industriels japonais se sont rapidement imposés en tant que *leaders* dans le domaine. Déjà fabricants d'équipements portables, ils ont considéré la source d'énergie comme faisant partie des composants stratégiques de ces équipements. C'est ainsi que Sony, qui n'était pas à l'origine fabricant d'accumulateurs, a décidé de mobiliser au cours des années quatre-vingt des ressources considérables afin de faire progresser la technologie et de la rendre industrialisable. En février 1992, Sony annonçait à la surprise générale le lancement immédiat de la fabrication industrielle d'accumulateurs lithium-ion. Ces premiers accumulateurs offraient des performances limitées (90 Wh/kg). Depuis, celles-ci se sont notablement améliorées (de 160 à plus de 180 Wh/kg en 2004), grâce d'une part aux progrès technologiques réalisés (diminution de la part inutile dans le poids et le volume des accumulateurs) et d'autre part à l'optimisation des performances des matériaux. Des densités d'énergie massiques de plus de 200 Wh/kg sont escomptées vers 2005.

(1) Un cycle correspond à une charge et une décharge.

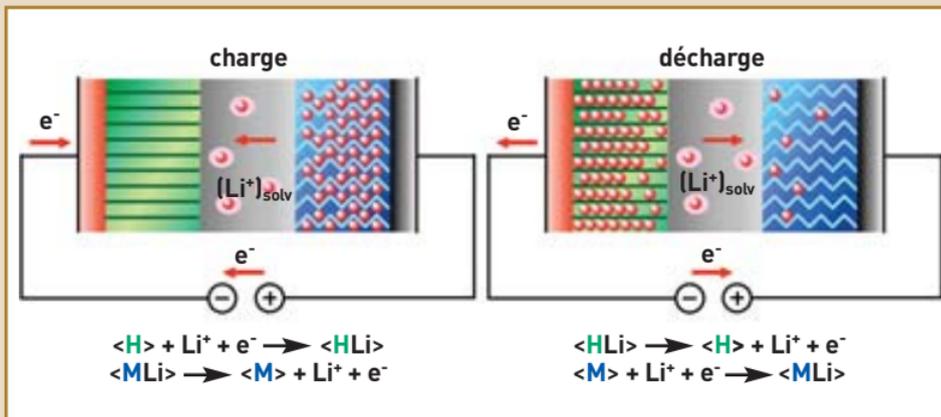
type de pile	anode (catalyseur)	électrolyte	cathode (catalyseur)	température	applications
membrane échangeuse de protons (PEMFC)	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ (Pt)	polymère perfluoré (SO ₃ H ⁺) H⁺ →	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60-90 °C	portable transport stationnaire
méthanol direct (DMFC)	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$ (Pt)	polymère perfluoré (SO ₃ H ⁺) H⁺ →	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60-90 °C	portable transport
acide phosphorique (PAFC)	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ (Pt)	PO ₄ H ₃ (85-100 %) H⁺ →	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	160-220 °C	stationnaire
alcaline (AFC)	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$ (Pt, Ni)	KOH (8-12 N) ← OH⁻	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$ (Pt-Au, Ag)	50-250 °C	spatial transport
carbonate fondu (MCFC)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$ (Ni + 10 % Cr)	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ ← CO₃²⁻	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (NiO _x + Li)	650 °C	stationnaire
oxyde solide (SOFC)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$ (cermet Ni-ZrO₂)	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ ← O²⁻	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$ (perovskites La _x Sr _{1-x} MnO ₃)	750-1050 °C	stationnaire APU

Tableau 1.
Les différents types de piles à combustible.

Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

1

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'**accumulateur**, le lithium relâché par l'**électrode négative** (matériau d'intercalation hôte <H>) sous forme **ionique** Li^+ migre à travers l'**électrolyte** conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'**électrode positive** (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique <Mli>). Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un **électron** dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La **densité d'énergie massique** libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium qui se sera intercalé dans le matériau d'insertion. Elle est également inversement proportionnelle à la masse totale du système. Or le lithium est en même temps le plus léger (avec une masse molaire atomique de 6,94 g) et le plus **réducteur** des métaux : les systèmes électrochimiques qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4 V, contre 1,5 V pour les autres systèmes. Il permet ainsi aux batteries au lithium d'offrir les plus importantes densités d'énergie massique et volumique (typiquement plus de



160 Wh/kg et 400 Wh/l), supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des batteries conventionnelles.

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même selon qu'est utilisée une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone. Dans ce deuxième cas, la filière technologique est appelée *lithium-ion*, car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur, et fait "yo-yo" entre les deux composés d'insertion du lithium contenus dans les électrodes positive et négative à chaque charge ou décharge de l'accumulateur.