

Aspect thermodynamique : influence de la température sur la fem

Pile alcaline : $\ominus \text{Zn}_{(s)} | \text{ZnO}_{(s)} | \text{KOH}_{(aq)} | \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} | \text{Ag}_{(s)} \oplus$

a) Faire un schéma de cette pile. Indiquer le sens du courant, des e^- , des ions et donner les équations aux électrodes.

b) Montrer que la mesure de e se ramène à $e_{(T)}^0$.

c) À l'aide des tables de thermodynamique, calculer les grandeurs standard de l'équation-bilan de cette pile $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ à 298 K, puis $\Delta_r G_{(T)}^0$ dans le modèle d'Ellingham.

d) En déduire $e_{(T)}^0$ et le coefficient de température de la pile $k = \frac{de^0}{dT}$ dans le modèle précédent. On prendra $F = 96\,500 \text{ C}$.

Données :	$\text{Ag}_{(s)}$	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$	
$\Delta_f H^0$	0	-30,6	0	-348,1	kJ.mol^{-1}
S_m^0	42,7	121,7	41,6	43,9	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Optimisation des paramètres d'une pile

• Que se passe-t-il si on augmente l'intensité du courant ?

– On constate que les surtensions cinétiques augmentent de même que la chute ohmique. La tension U diminue.

– En outre, on peut atteindre le palier de diffusion de Ox_2 ou de Red_1 .

– L'intensité de courant maximale $i_{\max}$ correspond à $E_A = E_C = E_{cc}$, c'est-à-dire au courant de court-circuit (i_{cc} : Fig. 3).

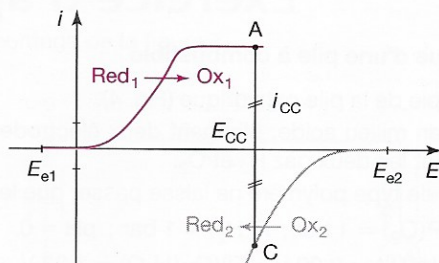


Figure 3

• Un bon générateur suppose donc :

– une f.é.m. d'origine thermodynamique ΔE_e élevée (associer un oxydant fort et un réducteur fort) ;

– des surtensions cinétiques faibles (utiliser des systèmes rapides) ;

– des fortes concentrations pour augmenter la capacité de la pile (charge électrique transférée) et éviter les paliers de diffusion si on augmente l'intensité du courant ;

– une résistance interne la plus faible possible.

• Générateurs en milieu aqueux

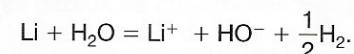
– Du point de vue thermodynamique, la f.é.m. ne peut dépasser 1,23 V puisque toute espèce qui se situe hors du domaine de stabilité de l'eau doit soit oxyder l'eau en dioxygène, soit réduire l'eau en dihydrogène, et de ce fait être détruite.

– Mais la cinétique permet d'augmenter le domaine d'électroactivité de l'eau. Ainsi, dans une pile Leclanché (pile affichant 1,5 V), le pôle (-) correspond au zinc dont le potentiel standard est $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. Le zinc devrait réduire l'eau mais cette cinétique est infiniment lente. Elle explique néanmoins le phénomène dit d'autodécharge.

• Générateurs en milieu non aqueux

– Un milieu non aqueux permet l'utilisation de réducteurs beaucoup plus puissants tel le lithium.

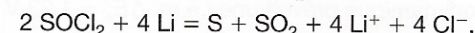
En effet, le potentiel standard du couple Li^+/Li est de $-3,0 \text{ V}$, ce qui justifie que le lithium ne puisse exister dans l'eau :



– On utilise pour solvant le chlorure de thionyle SOCl_2 qui subit lui-même la réduction cathodique (pile Li/SOCl_2 dite à cathode liquide affichant 3,5 V).

Oxydation anodique : $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$

Réduction cathodique : $2 \text{SOCl}_2 + 4 e^- = \text{S} + \text{SO}_2 + 4 \text{Cl}^-$



• Générateurs ouverts

Il s'agit des piles à combustible. La pile à hydrogène est la plus étudiée, car non polluante (hormis la production préalable de H_2).

Une revue rapide sur les piles et accumulateurs

a) Termes commerciaux

• Le terme pile électrique désigne tout convertisseur énergie chimique/énergie électrique non rechargeable.

• Le terme pile à combustible désigne une pile électrique où se produit à l'anode l'oxydation d'un combustible réducteur (H_2 par exemple) couplée à la réduction cathodique du dioxygène de l'air. Le bilan est équivalent à une réaction de combustion.

• Le terme batterie correspond à une association de piles en série pour obtenir la tension souhaitée.

• Le terme accumulateur électrochimique désigne un dispositif fonctionnant soit en récepteur (charge) soit en générateur (décharge) et permettant ainsi de stocker l'énergie électrique pour l'utiliser ultérieurement. On parle de batteries d'accumulateurs lorsqu'ils sont montés en série.

- On caractérise une pile ou un accumulateur électrique par :
 - sa f.é.m. ou tension en circuit ouvert ;
 - sa capacité ou quantité maximale de charge électrique fournie au cours de sa décharge ;
 - l'énergie stockée : elle correspond à la tension moyenne délivrée que multiplie la charge électrique ($W = qU$). On l'exprime en wattheure (1 Wh = 3,6 kJ) ;
 - la densité massique, ou énergie spécifique : elle correspond à la quantité d'énergie (Wh.kg⁻¹) restituée par rapport à sa masse.

b) Les piles électrochimiques

- *Piles polarisables* : la première pile électrique a été mise au point par Alessandro Volta (en 1800), à savoir un empilement de disques de cuivre et de zinc séparés par des feutres imbibés de NaCl en solution aqueuse. Elle a généré ensuite les piles voltaïques (association de deux métaux). Ces piles dites polarisables souffrent du défaut de fonctionnement suivant : la réduction des H⁺, provenant de l'électrolyte, seule possible à la cathode, provoque une polarisation de l'électrode (dégagement de bulles de H₂ qui bloquent le passage du courant).
- *Piles impolarisables* : la pile Daniell (1836), précédemment décrite en 2.2, est la première à assurer une source d'énergie durable avec des systèmes Cu²⁺/Cu et Zn²⁺/Zn séparés. Elle a une durée de vie limitée par l'oxydation de l'anode, et une f.é.m. un peu faible de l'ordre de 1 V.
- *Piles à dépoliarisation* : la pile Leclanché (1867) est la première pile à dépoliariser solide (MnO₂) dont le but est d'éliminer les produits qui se forment à la cathode. Cette pile est sans entretien et constitue l'ancêtre des piles alcalines $\ominus \text{Zn} | \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} | \text{K}^+ + \text{OH}^- | \text{MnO}(\text{OH}) | \text{MnO}_2 | \text{C} \oplus$ ou salines actuelles $\ominus \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} | \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- | \text{MnO}(\text{OH}) | \text{MnO}_2 | \text{C} \oplus$, utilisées dans les horloges, les télécommandes ou les jouets (f.é.m. de l'ordre de 1,5 V).
- *Piles boutons* : citons les piles zinc-argent $\ominus \text{Zn} | \text{ZnO} | \text{KOH} | \text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag} \oplus$ dans les montres par exemple (f.é.m. de l'ordre de 1,6 V), déjà étudiées en 4.3.b), et les piles zinc-mercure $\ominus \text{Zn} | \text{ZnO} | \text{KOH} | \text{HgO} | \text{Hg} \oplus$ désormais interdites (pollution au mercure).
- *Piles au lithium* : elles apparaissent dans les années 1970. Elles remplacent le zinc par un métal plus réducteur, le lithium. On peut ainsi obtenir des f.é.m. bien plus élevées (jusqu'à 3,6 V) et donc un moindre encombrement selon la tension désirée. On les trouve dans les appareils électroniques, les appareils photo portables sous forme lithium-manganèse et dans l'industrie sous forme lithium-chlorure de thionyle. Elles sont très adaptées au courant faible et ont une grande longévité.

c) Les piles à combustible

- *La plus courante est la pile à hydrogène*, réalisant la synthèse de l'eau : $2 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ à partir de dioxygène pur ou de dioxygène de l'air sur un catalyseur tel le platine (cinétique des gaz). L'eau est évacuée sous forme de vapeur.
On distingue :
 - *piles à membrane échangeuse de protons* jouant le rôle d'électrolyte : l'oxydation anodique du dihydrogène donne des protons qui traversent la membrane tandis que les électrons rejoignent la cathode *via* le circuit extérieur, où ils réduisent le dioxygène ;
 - *piles à membrane oxyde solide* : à la cathode, le dioxygène est réduit en ion oxyde O²⁻ qui traverse l'oxyde solide pour former de l'eau au contact des H⁺ créés à l'anode.

Le platine est remplacé plus récemment par des nanosphères de platine et de cuivre (procédé moins polluant et moins coûteux). De nouveaux procédés apparaissent également, supprimant le platine et utilisant des électrolytes polymères. Il s'agit de piles propres mais très coûteuses. Le but est à terme d'alimenter des véhicules propres. On se heurte pour le moment au problème de la création, du transport et du stockage du dihydrogène.

- *Existe également la pile à combustible au méthanol* : le méthanol CH₃OH sert soit directement de combustible, soit il est transformé au préalable en dihydrogène, l'électrolyte étant une membrane polymère :
 - pile DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) : $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$;
 - pile RMFC (*Reformed Methanol Fuel Cell*) : $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2 \text{H}_2$ (réformage), puis $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$.
 Ces piles rejettent du CO₂ ou du CO et ne sont donc pas propres, mais sont moins coûteuses.

d) Les accumulateurs électrochimiques

- *Les batteries au plomb* avec électrolyte eau acidulée (chaque cellule de f.é.m. de 2,1 V) pour véhicule automobile (6 en série) en sont l'exemple le plus ancien. Bien que le plomb soit un polluant, les cycles charge/décharge se font sans dispersion de plomb. Ce qui fait que ce système très robuste, et peu coûteux, est toujours utilisé de nos jours.
- *Les accumulateurs au nickel*. On distingue :
 - les *nickel-cadmium* (f.é.m. de 1,2 V), utilisés dans les domaines de l'aéronautique et du ferroviaire pour leur forte puissance spécifique. Ils ont néanmoins le défaut d'avoir un « effet mémoire », c'est-à-dire une diminution de leur capacité de restitution d'énergie si un certain nombre de décharges successives se sont arrêtés au même endroit. En outre, le cadmium est très polluant ;
 - les *nickel-métal hydrure* (f.é.m. de 1,2 V) et *nickel-zinc* (f.é.m. de 1,65 V) alimentant les appareils portatifs car ils sont plus légers, non polluants, et sans effet mémoire.
- *Les accumulateurs au lithium* présentent de nombreux avantages. Ce sont des techniques plus récentes, prédominantes dans l'électronique portable, car permettant des f.é.m. plus élevées et de plus fortes énergies spécifiques. On distingue trois procédés :
 - *lithium métal* : l'anode est constitué par l'élément métallique ;
 - *lithium ion* : l'anode est désormais en graphite et le lithium reste à l'état ionique ;
 - *lithium polymère* : l'électrolyte est désormais un polymère gélifié. Ces accumulateurs sont moins puissants mais plus sûrs que les deux précédents qui présentent des risques de surchauffe.

e) Les biopiles

Elles font l'objet de recherches actuellement avec des applications potentielles dans le domaine médical ou environnemental.

- *Biopile enzymatique* : l'enzyme glucose oxydase est utilisée dans une biopile où se produit à l'anode l'oxydation du glucose. Des électrodes à base de nanotubes de carbone augmentant fortement la surface réactionnelle permettent d'atteindre des puissances inégalées. On pense les utiliser dans des capteurs médicaux ou pour des appareils électriques portables.
- *Biopile à combustible microbiologique* : des bactéries s'accumulent sur une anode, dégradent les molécules présentes dans le milieu selon un processus équivalent à la respiration, tandis que de l'eau apparaît à la cathode. On associe ainsi dépollution et production d'électricité.

Optimisation des paramètres d'une électrolyse

• Compétition entre plusieurs réactions

- Lorsque l'on augmente progressivement la tension d'électrolyse, c'est la réaction qui demande le moins d'énergie, donc de plus faible tension seuil qui se produit la première.

Points de fonctionnement :

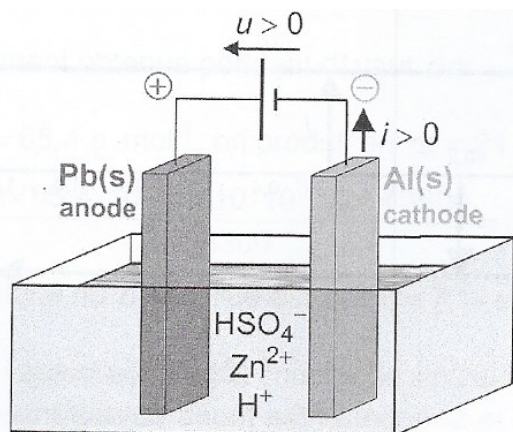
- sur première courbe d'oxydation anodique rencontrée en potentiel croissant ;
- sur première courbe de réduction cathodique rencontrée en potentiel décroissant.

- Le choix de matériaux d'électrode adaptés permet (en jouant sur les surtensions) de modifier la position relative des courbes et de réaliser la réaction souhaitée sous contrôle cinétique.

• Se limiter en ddp

- Si l'on augmente la ddp, on atteint les paliers de diffusion et l'intensité de courant limite d'électrolyse (Fig. 11). Cela n'a pas d'intérêt puisque la dépense augmente sans augmenter la conversion.
- En outre, une forte ddp conduit, suite au palier de diffusion, à se raccorder à une réaction parasite ou au mur du solvant. Le rendement en tension diminue puisqu'une réaction concurrente se produit alors avec une vitesse comparable à la réaction désirée.

Application de l'électrolyse à l'électrosynthèse du zinc



Le lecteur trouvera l'électro-raffinage du cuivre en Résolution type A.

Le lecteur trouvera l'électro-nickelage en Exercice d'entraînement 5.

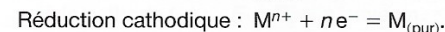
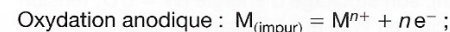
Le lecteur trouvera l'anodisation de l'aluminium en Question de raisonnement 3.

L'électrolyse présente de nombreuses applications dans des buts très variés. Nous en citons quelques-unes.

a) Électrorefinage (électrolyse à anode soluble)

Il s'agit d'un procédé de purification. On utilise une anode constituée par le métal impur ($M_{(s)} + \text{impuretés}$) et une cathode en métal pur $M_{(s)}$, l'électrolyte contenant l'ion M^{n+} en milieu sulfurique.

Une faible tension d'électrolyse permet de réaliser :



L'électrolyse transporte donc le métal de l'anode qui se désagrège à la cathode où il se dépose pur.

Les impuretés métalliques sont soit oxydées par M^{n+} (cas d'un métal plus réducteur), soit déposées en fond de cuve (cas d'un métal moins électropositif), mais ne produisent pas de réaction parasite d'électrolyse.

b) Électrodéposition

- On réalise un dépôt métallique à la surface d'un objet, par *réduction cathodique* des ions de ce métal (méthode dite de *galvanoplastie*). Cette technique permet de contrôler nature et épaisseur du dépôt et a pour but le plus souvent de protéger cet objet de la corrosion.

Les exemples les plus célèbres sont les suivants : électrozingage (industrie automobile, constructions mécaniques), électronickelage (plomberie, pièces automobiles, décoration pour ameublement), électrochromage (pièces mécaniques), électrocuivrage (circuits imprimés en électronique).

- On peut également réaliser un dépôt protecteur par oxydation anodique (méthode dite d'anodisation). La plus célèbre est celle de l'aluminium.

c) Électrodépollution (traitements dépolluants)

- De nombreux procédés d'oxydation ou de réduction spécifiques permettent d'éliminer des composés indésirables. Nous avons donné le principe de l'*électrodialyse* dans le chapitre 6 (Question de raisonnement 5) permettant de déminéraliser ou dépolluer une solution de ses métaux lourds.

- Nous présentons ici succinctement une dépollution par une technique récente dite PAO.

Les pesticides polluent en priorité les eaux de surface et les traitements classiques des eaux usées sont souvent limités, voire inefficaces, vis-à-vis de certains composés organiques. Le *procédé d'oxydation avancée*, dit PAO, est une technique faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs tels les radicaux $HO^{\bullet}$ encore plus oxydants que l'ozone (Fig. 16).

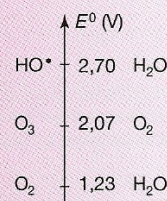
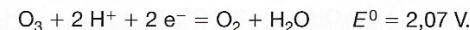
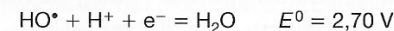


Figure 16

Le lecteur trouvera le procédé électro-Fenton en Résolution type B.



Ces radicaux, produits suite à une électrolyse (*procédé électro-Fenton*), permettent de dégrader les polluants soit en les transformant en sous-produits biodégradables, soit en les minéralisant (CO_2 , H_2O , composés minéraux). Leurs avantages sont d'être non toxiques, peu coûteux et sans pollution secondaire.

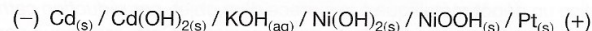
Stockage d'énergie par accumulateur

- Un accumulateur électrochimique fonctionne soit en récepteur (charge), soit en générateur (décharge), et permet ainsi de stocker l'énergie électrique pour l'utiliser ultérieurement. On parle de batteries d'accumulateurs lorsque plusieurs accumulateurs sont montés en série.
- Les grandeurs caractéristiques d'un accumulateur correspondent à sa tension en circuit ouvert, sa capacité ou quantité maximale de charge électrique fournie au cours de sa décharge ($q = I \Delta t$ en A.h), son stockage d'énergie ($W = qU$, tension moyenne délivrée que multiplie capacité, en W.h) et sa résistance interne.

4.2 Description d'un accumulateur

L'exemple le plus ancien des accumulateurs au plomb avec électrolyte eau acidulée (chaque cellule de f.é.m. de 2,1 V, utilisé en batterie dans les automobiles) a été décrit au chapitre 6. La cinétique ne modifiant pas les conclusions, nous n'y reviendrons pas.

Nous allons traiter l'exemple de l'accumulateur nickel-cadmium (f.é.m. de 1,2 V). On peut le schématiser ainsi :



Le pôle (-) est une électrode de cadmium tandis que le pôle (+) est une électrode inerte de platine recouverte de NiOOH_(s). L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de potasse concentrée. On modélisera par pH 14.

a) Étude de la décharge de l'accumulateur

• Aspect thermodynamique

Écrivons les équations aux électrodes lorsque l'accumulateur débite :

oxydation anodique (-) : $\text{Cd}_{(s)} + 2 \text{HO}^- = \text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{e}^-$ $E_{1e} = -0,91 \text{ V}$;

réduction cathodique (+) : $2 \text{NiOOH}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{HO}^-$
 $E_{2e} = 0,38 \text{ V}$.

Bilan : $2 \text{NiOOH}_{(s)} + \text{Cd}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + \text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$

La f.é.m. prévue par la thermodynamique est donc $\Delta E_e = 1,29 \text{ V}$.

• Aspect cinétique

En réalité, la tension de décharge ΔE pour de faibles intensités est de l'ordre de 1,20 V, ce qui traduit de faibles surtensions cinétiques.

b) Étude de la charge de l'accumulateur

• Aspect thermodynamique

Écrivons les équations aux électrodes lorsque l'accumulateur se recharge.

Le courant circule dans le sens inverse et les réactions aux bornes sont inversées :

réduction cathodique (-) : $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{e}^- = \text{Cd}_{(s)} + 2 \text{HO}^-$;

oxydation anodique (+) : $2 \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{HO}^- = 2 \text{NiOOH}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$.

Bilan : $2 \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + \text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} = 2 \text{NiOOH}_{(s)} + \text{Cd}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

La tension minimale d'électrolyse $U_{\min}$ prévue par la thermodynamique doit permettre la réaction chimique dans le sens non spontané : $U_{\min} = \Delta E_e = 1,29 \text{ V}$.

• Aspect cinétique

En fait, la tension appliquée U doit, d'une part, être supérieure à $U_{\min}$ et ne doit pas, d'autre part, dépasser une certaine valeur.

On applique en pratique environ 1,50 V à 1,60 V.

On se propose de le justifier par l'analyse des courbes intensité-potentiel. On adopte les conventions suivantes : pH pris égal à 14, surtensions des couples de l'eau à l'anode et à la cathode de l'ordre de 0,5 V ; couples Cd(II)/Cd et Ni(III)/Ni(II) assimilés à des systèmes presque rapides (surtensions de 0,05 V).

Cherchons les réactions en compétition et les nouveaux potentiels en tenant compte des surtensions :

– à l'anode (+) : $E = E_e + \eta_a$

oxydation de Ni(OH)_{2(s)} telle que $E_2 = 0,38 + 0,05 = 0,43 \text{ V}$,

et oxydation de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

(en fait : $4 \text{HO}^- = \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$) telle que $E_{3e} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,39 \text{ V}$ et $E_3 = 0,39 + 0,5 = 0,89 \text{ V}$;

– à la cathode (-) : $E = E_e + \eta_c$ avec $\eta_c < 0$.

réduction de Cd(OH)_{2(s)} telle que $E_1 = -0,91 - 0,05 = -0,96 \text{ V}$,

et réduction de l'eau : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$

(en fait : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(g)} + 2 \text{HO}^-$) telle que $E_{4e} = 0,00 - 0,06 \text{ pH} = -0,84 \text{ V}$ et $E_4 = -0,84 - 0,5 = -1,34 \text{ V}$.

On obtient la figure 17.

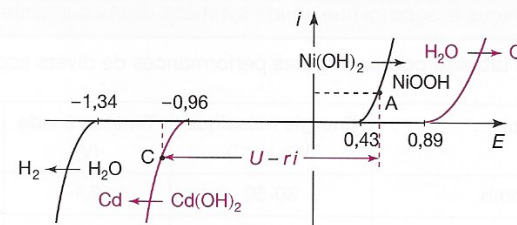


Figure 17

La tension seuil est $\Delta E = E_2 - E_1 = 0,43 - (-0,96) = 1,39 \text{ V}$.

Il faut appliquer, pour un faible courant i de charge, la tension $U - ri = E_A - E_C$, ce qui conduit à la valeur de 1,50 à 1,60 V. En revanche, il ne faut pas trop augmenter U pour éviter la réduction de l'eau :

$$U - ri < E_2 - E_4, \text{ soit ne pas dépasser } 0,43 - (-1,34) = 1,77 \text{ V}.$$

c) Performances techniques

- La température idéale de fonctionnement d'un accumulateur nickel-cadmium est de 10 à 30 °C.

Il a une tension nominale de 1,20 V.

- Ses principales qualités sont sa grande durée de vie (1 500 à 2 000 cycles de charge et décharge), et sa résistance interne très faible.

La résistance interne dépend de la nature des composants chimiques. Elle augmente notamment quand la température diminue et avec le vieillissement, provoquant ainsi une chute de tension.

Celle de l'accumulateur Ni-Cd, de l'ordre de 100 mΩ, supporte très bien les basses températures et le vieillissement.

- Pour conclure, signalons que bien que le cadmium soit polluant et que de ce fait les accumulateurs Ni-Cd soient désormais interdits pour les appareils portables où ils ont été supplantés par les accumulateurs au lithium (de plus forte f.é.m., mais aussi de plus forte résistance interne), ils restent très utilisés en industrie, notamment dans les domaines de l'aéronautique et du ferroviaire pour leur robustesse et leur grande autonomie.



Approche documentaire

À partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickel métalhydruure...), comparer la constitution, le fonctionnement et l'efficacité de tels dispositifs.

Le lecteur pourra télécharger les articles suivants sur ce thème retraçant l'évolution des accumulateurs :

http://fr.wikipedia.org/wiki/Batterie_au_plomb

http://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur_nickel-cadmium

http://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur_nickel-hydrure_m%C3%A9tallique

http://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur_lithium

http://fr.wikipedia.org/wiki/Batterie_redox_vanadium

<http://www.ni-cd.net/accusphp/theorie/lithium/index.php>

www.cea.fr/content/download/3158/15049/file/encadree.pdf

<http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/73406.htm>

www.predit.prdd.fr/predit3/documentFofo?cmd=visualize&inCde

Nous avons développé dans le chapitre 6 l'accumulateur au plomb et dans ce chapitre l'accumulateur nickel cadmium. Nous faisons ici une courte synthèse des accumulateurs plus récents et de leur efficacité.

• Voici un tableau comparatif des performances de divers accumulateurs :

Type	Énergie massique (Wh.kg ⁻¹)	Tension à vide (V)	Durée de vie (nombre recharges)	Autodécharge (% par mois)
Plomb	30-50	2,1	400-800	5
Ni-Cd	45-80	1,2	1 500-2 000	20
Ni-métal-hydrure	60-110	1,2	800-1 000	30
Li-ion	90-180	3,6	500-1 000	2
Li-polymère	100-130	3,7	800	2
Li-air	1 500-2 500	3,4	?	?

– Nous constatons que les accumulateurs au plomb présentent une faible énergie massique (le plomb est trop lourd et, en outre, il est polluant). Leur emploi reste lié à leur faible coût, leur faible autodécharge et leur bonne durée de vie.

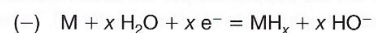
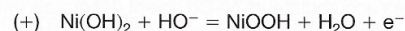
– Les accumulateurs Ni-Cd ont les meilleures durées de vie, mais leurs autres performances sont médiocres et en outre le cadmium est toxique.

C'est pourquoi de nouvelles générations d'accumulateurs ont vu le jour depuis une trentaine d'années.

• **L'accumulateur nickel-métal hydrure** (1990) est une technologie récente qui a remplacé le Ni-Cd avec une meilleure énergie spécifique, une bonne longévité mais une résistance interne plus élevée et une fragilité vis-à-vis de toute surcharge.

Au pôle (+) on retrouve le couple $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ soit $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ comme dans l'accumulateur Ni-Cd décrit en 4.2. L'électrolyte est toujours de la potasse KOH concentrée. On a remplacé au pôle (–) le couple $\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}$ par le couple MH_x/M , c'est-à-dire un métal ou composé intermétallique susceptible d'adsorber un hydrogène (d'où le nom de métal hydrure).

Lors de la charge, les réactions se font dans le sens direct :



Lors de la décharge, les réactions se font dans le sens indirect.

De nos jours, les batteries d'accumulateurs NiMH équipent les voitures hybrides (moteur à combustion + moteur électrique) car elles supportent de forts courants de charge et de décharge.

• **L'accumulateur lithium-ion** (1991) fonctionne sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative en graphite avec insertion de lithium (couple Li^+/Li) et une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition (CoO_2) incorporant des ions lithium. L'électrolyte est un sel (LiPF_6) dissous dans un solvant organique aprotique car le lithium est détruit par tout solvant protique.

Réduction cathodique lors de la décharge au pôle (+) : $\text{Li}^+ + \text{CoO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$.

Oxydation anodique lors de la charge au pôle (+) : $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{CoO}_2 + \text{e}^-$.

L'énorme gain de performance se situe au niveau de la tension (couple Li^+/Li de plus de 3 V) et de l'énergie massique (le lithium est léger) tout en ayant une assez bonne longévité et une faible autodécharge. Le danger reste la surchauffe (voire l'explosion).

• **L'accumulateur lithium-ion polymère** (1999) possède désormais un électrolyte sous forme de polymère gélifié mais le même type de réactions que le lithium-ion. Ses performances sont légèrement inférieures à celles du lithium-ion mais il est plus résistant à la surchauffe et évite les fuites d'électrolyte. Très léger, il est utilisé pour la motorisation des modèles réduits, consoles de jeux et des appareils portables.

• **L'accumulateur lithium-air** (depuis 2010) est à l'état de recherche en laboratoire. Il met en jeu le couple lithium-dioxygène de très forte énergie spécifique puisque le dioxygène n'est pas stocké dans l'accumulateur. Les problèmes à régler concernent la corrosion et la nécessité de filtres pour avoir un air très pur.

Évolution vers les accumulateurs

Il faudra attendre le français Gaston PLANTÉ pour passer des piles qui, une fois usées, ne fonctionnaient plus, au premier accumulateur de l'histoire en 1859 : une batterie rechargeable au plomb et à l'acide sulfurique.

Le suédois Ernst Waldemar JUNGNER va nettement améliorer l'accumulateur en utilisant de nouveaux couples oxydoréducteurs. Il met au point l'accumulateur au nickel-fer puis au nickel-cadmium en 1899.

Il faudra attendre 1972 pour que soient créés les accumulateurs au lithium, 1980 pour la première batterie au lithium-ion et seulement 1991 pour que Sony commercialise la première batterie lithium-ion en grande surface.

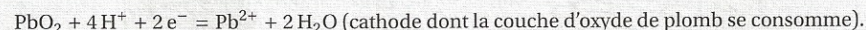
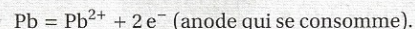
Accumulateur au plomb

Il est constitué de deux électrodes en plomb qui plongent dans une solution d'acide sulfurique : $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Utilisé surtout dans les batteries des voitures de nos jours, une de ses électrodes est recouverte d'oxyde de plomb PbO_2 . Deux couples sont donc mis en jeu dans cet accumulateur :

$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ à la cathode.

Pb^{2+}/Pb à l'anode.

Lors de la décharge de l'accumulateur :



Le fonctionnement spontané est donc : $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 4\text{H}^+ = 2\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (le pH augmente).

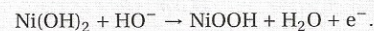
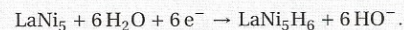
Une fois la voiture démarrée en utilisant l'énergie électrique fournie par l'accumulateur, un système permet de renvoyer de l'électricité pour inverser les réactions par électrolyse. Sur la courbe $i = f(V)$, on a un $\Delta E \approx 2\text{ V}$. L'avantage majeur de l'accumulateur au plomb est son coût faible ($\approx 100\text{ €/kWh}$), l'énergie fournie est cependant faible ($\approx 30\text{ Wh/kg}$) et sa durée de vie, limitée. L'accumulateur au plomb présente donc des avantages mais surtout des défauts, d'autant plus que l'acide sulfurique, comme le plomb, sont des espèces toxiques.

Accumulateur nickel-hydrure métallique

Après l'accumulateur au plomb et l'accumulateur du suédois JUNGNER au nickel-fer qui présentait de gros risques d'explosion (dégagement de dihydrogène) et l'accumulateur au nickel-cadmium qui présente de lourds risques de toxicité pour le corps humain (problèmes rénaux, élévation de la tension) et pour les écosystèmes (dangereux pour de nombreuses espèces animales et végétales, aquatiques et terrestres), il a été mis au point en 1960-1970 et commercialisé en 1990 des accumulateurs nickel-hydrure métallique.

L'électrode positive lors de la décharge est constituée de nickel (forme oxy-hydroxyde Ni(OH)_2).

L'électrode négative est faite d'un hydrure de métal (souvent basé sur le lanthane LaNi_5) qui plonge dans un électrolyte de potasse KOH .



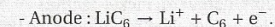
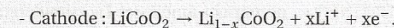
La puissance est un peu plus grande que celle de l'accumulateur au plomb avec $\approx 80\text{ Wh/kg}$ et un coût des matériaux de base très important ($\approx 650\text{ €/kWh}$) mais une durée de vie élevée ($\approx 8\text{ ans}$) grâce à sa grande cyclabilité et une énergie volumique trois fois plus grande que les accumulateurs au plomb.

Accumulateur lithium-ion

Enfin, viennent les accumulateurs lithium-ion. L'intérêt de ce système est que le couple Li^+/Li en jeu, présente un potentiel très bas ($E^\circ = -3,03\text{ V}$). Ainsi couplé à une électrode positive de potentiel E° élevé, l'accumulateur pourra générer une f.e.m. plus élevée que les autres accumulateurs.

Le lithium ayant une densité faible ($d = 0,53$), il permet de créer des accumulateurs portatifs (téléphones portables, ordinateurs, ...) qui conservent une énergie massique élevée ($\approx 150\text{ Wh/kg}$) avec une grande cyclabilité (≈ 1000 cycles contre 600 pour un accumulateur nickel-hydrure métallique).

Lors de la décharge de l'accumulateur :



L'électrolyte ne peut pas être aqueux car le lithium est un métal alcalin qui réagit violemment avec l'eau, c'est donc un milieu organique. L'électrode est à base de graphite dans lequel s'insère le lithium Li métallique (anode) et l'oxyde de cobalt sert de cathode où s'insère les ions lithium Li^+ .

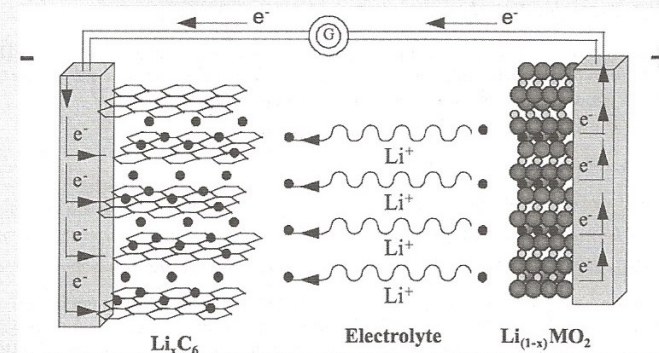


Figure 6.16. Fonctionnement du générateur lithium-ion en charge. Figure d'après Audrey Martinent, 2001.

Le coût d'une batterie lithium-ion est identique à celui des accumulateurs nickel-hydrure de métal, sa durée de vie est moindre cependant (2 à 3 ans). Un des dangers est la non maîtrise de la croissance du lithium qui forme alors des dendrites : des fils métalliques de lithium qui peuvent provoquer un court-circuit et détruire la batterie. Voilà pourquoi le lithium est intégré dans une matrice de carbone, afin d'éviter ce genre de problème.

Pour résumer les informations recueillis dans cette analyse documentaire et pouvoir mieux comparer les batteries entre-elles, on peut lire avec intérêt le graphique suivant d'après NASA/TM 2003 212730 (<http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20040010319.pdf>) :

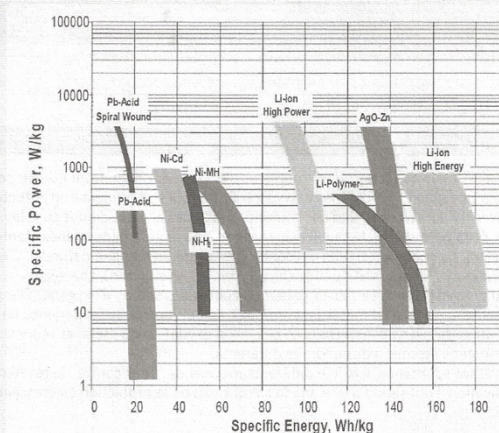


Figure 6.17. Puissance massique en fonction de l'énergie massique.