



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE : Licence

Filière : Chimie
Option : Chimie analytique

THÈME

STOCKAGE DE L'ENERGIE DANS LES PILES ET ACCUMULATEURS

Préparé par :

DRIAI SAMIHA
BELKHIRI KAOUTHER

Soutenu le : 22/6/2013

Devant le jury :

Président: M^{me}.N.MAGHRAOUI
Examineur: Mr.M.KHELLADI
Rapporteur: Pr.N.CHELALI

Université de Bordj Bou Arreridj
Université de Bordj Bou Arreridj
Université de Bordj Bou Arreridj

Dédicace

A mes chers parents

A mes frères & sœurs

Kaouther

Dédicace

A ma mère et mon père

A toute ma famille

A youcef

Samih

REMERCIEMENTS

*Professeur **CHELALI** a suivi ce travail pas à pas jusqu'à son terme. Nous lui sommes reconnaissantes, pour ses conseils avisés et de son sens du discernement.*

*Nous remercions particulièrement **M^{me}. N.MAGHRAOUI**, pour l'honneur qu'elle nous a fait en présidant le jury.*

*Que monsieur, **M.KHELLADI**, trouve ici l'expression de nos reconnaissances pour avoir accepté de juger ce mémoire et de participer à ce jury.*

Un grand merci à nos parents, nos familles pour leurs soutiens constants, leurs présence et la confiance dont ils nous ont fait preuve, et aussi à tous nos collègues et nos amis.

Table des Matières

➤ Introduction générale.....	1
➤ CHAPITRE I : LES PILES	
1. GENERALITES SUR LES PILES.....	4
1.1. DEFINITION.....	4
1.2. LES CONSTITUANTS DE LA PILE.....	4
1.3. LA CATHODE ET L'ANODE.....	5
1.4. THEORIE DE FONCTIONNEMENT.....	5
1.5. CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES.....	6
1.5.1. Capacité.....	6
1.5.2. Tension.....	7
1.5.3. Energie	7
1.5.4. Force électromotrice et résistance interne.....	8
1.5.5. Courbe de décharge.....	9
1.6. LES FORMES DES PILES.....	9
1.7. POLARISATION	10
1.8. DUREE DE VIE D'UNE PILE.....	10
2. EXEMPLES DE PILES.....	10
2.1. PILES AU ZINC.....	10
2.1.1. PILES SALINES (Zn/MnO ₂).....	10
2.1.1.1. Historique.....	10
2.1.1.2. Généralités.....	11
2.1.1.3. Constituants.....	11
2.1.1.4. Réaction globale de décharge.....	13
2.1.1.5. Caractéristiques.....	14
2.1.1.6. Applications et formats.....	16

2.1.1.7. Les avantage.....	16
2.1.1.8. Les inconvenients.....	17
2.1.2. PILES ALCALINES (Zn/MnO ₂).....	17
2.1.2.1. Généralités.....	17
2.1.2.2. Constituants.....	17
2.1.2.3. Réaction globale de décharge.....	18
2.1.2.4. Caractéristiques.....	19
2.1.2.5. Applications et formats.....	20
2.1.3. PILE ZINC- OXYDE D'ARGENT (Zn/Ag ₂ O).....	20
2.1.3.1. Généralités.....	20
2.1.3.2. Constituants.....	21
2.1.3.3. Réaction globale de décharge.....	22
2.1.3.4. Caractéristiques.....	23
2.1.3.5. Applications et formats.....	24
2.1.4. LES PILES ZINC-AIR.....	25
2.1.4.1. Généralités.....	25
2.1.4.3. Réaction globale de décharge.....	27
2.1.4.4. Caractéristiques.....	28
2.1.4.5. Application et formats.....	29
2.2. EXEMPLES DES PILES AU LITHIUM.....	30
2.2.1. PRESENTATION GENERALE.....	30
2.2.2. LES CARACTERISTIQUES DU LITHIUM.....	30
2.2.3. DIFFERENTS COUPLES DE PILES FABRIQUEES.....	31
2.2.4. PILES A CATHODE LIQUIDE.....	32
2.2.5. PILES A CATHODE SOLIDE.....	32
2.2.6. LES AVANTAGES.....	33
2.2.7. LES INCONVENIENTS.....	33

2.2.8. PILES LITHIUM-DIOXYDE DE SOUFRE (Li/SO ₂).....	33
2.2.8.1. Généralités.....	33
2.2.8.2. Constituants.....	34
2.2.8.3. Réaction globale de décharge.....	34
2.2.8.4. Caractéristiques.....	35
2.2.8.5. Applications et formats	36
2.2.9. PILES LITHIUM DOXYDE DE MANGANESE (Li/MnO ₂).....	37
2.2.9.1. Généralités.....	37
2.2.9.2. Constituants.....	37
2.2.9.3. Réaction globale de décharge.....	38
2.2.9.4. Caractéristiques.....	38
2.2.9.5. Applications et formats.....	39
2.2.10. AUTRES PILES AU LITHIUM.....	40
2.2.10.1. PILES LITHIUM CHROMATE D'ARGENT.....	40

➤ **Chapitre II : LES ACCUMULATEURS**

1. GENERALITES SUR LES ACCUMULATEURS.....	42
1.1. DEFINITION.....	42
1.2. CONSTITUANTS D'UN ACCUMULATEUS.....	42
1.3. CONDITIONS POUR QU'UNE PILE SOIT RECHARGEABLE.....	43
1.4. CARACTERISTIQUES.....	44
1.5. DOMAINES D'APPLICATIONS.....	45
2. LES DIFFERENTS ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES.....	47
2.1. L'ACCUMULATEUR AU PLOMB.....	47
2.1.1. Historique.....	47
2.1.2. Principe.....	47
2.1.3. Constituants.....	48
2.1.4. Technologie.....	49
2.1.5. Caractéristiques techniques.....	50
2.1.6. Causes de dégradation.....	50

2.1.6.1. Sulfatation des électrodes.....	51
2.1.6.2. La décharge complète.....	51
2.1.6.3. Le cyclage.....	52
2.1.6.4. Oxydation des cosses.....	52
2.2. L'ACCUMULATEUR AU LITHIUM-ION.....	52
2.2.1. Structure.....	52
2.2.2. Principe.....	53
2.2.3. Constituants.....	54
2.2.4. Mécanisme chimique.....	55
2.2.5. Caractéristique.....	55
2.2.6. Durée de vie.....	55
2.2.7. Avantages.....	55
2.2.8. Inconvénients.....	55
2.3. L'ACCUMULATEUR (Ni/Cd).....	56
2.4. L'ACCUMULATEUR (Ni/MH).....	56
3. PILES A COMBUSTIBLES.....	57
3.1. INTRODUCTION.....	57
3.2. HISTORIQUE.....	57
3.3. DEFINITION DE LA PILE A COMBUSTIBLE.....	59
3.4. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	59
3.5. DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE PILES A COMBUSTIBLE.....	59
3.5.1. La pile à combustible à électrolyte alcalin (AFC).....	60
3.5.2. Pile à combustible à électrolyte polymérique (PEMFC).....	61
3.5.3. La pile à acide phosphorique (PAFC).....	62
3.5.4. La pile à méthanol directe (DMFC).....	63
3.5.5. La pile à oxyde solide (SOFC).....	64
3.5.6. La pile à carbonates fondus (MCFC).....	64
CONCLUSION GENERALE.....	67
Bibliographie.....	68

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Volta présente sa pile au Premier consul Bonaparte.....	3
Figure 2 : Structure d'une pile.....	4
Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'une pile.....	5
Figure 4 : La circulation du courant transforme les deux électrodes.....	6
Figure 5 : Courbe de décharge de pile.....	9
Figure 6 : Schéma des formats des piles.....	9
Figure 7 : Élément de pile cylindrique, type Leclanché.....	13
Figure 8 : Courbes de décharge typique d'une pile zinc/MnO ₂ saline, en fonction de l'utilisation (intermittence du fonctionnement croissante).....	15
Figure 9 : Vue en coupe d'une pile alcaline.....	18
Figure 10 : Pile bouton à l'oxyde d'argent.....	22
Figure 11 : Courbe de décharge typique pour une pile zinc –oxyde d'argent.....	23
Figure 12 : Schéma de base du fonctionnement d'une électrode à air.....	27
Figure 13 : Courbe de décharge typique pour une pile zinc-air.....	28
Figure 14 : Courbes de décharge d'une pile Li/SO ₂	36
Figure 15 : Coupe d'une batterie.....	42
Figure 16 : Charge/Décharge de l'accumulateur.....	43
Figure 17 : Oxydation de l'eau gênant la rechargeabilité de la pile O _{x2} /R ₁	43
Figure 18 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage).....	48
Figure 19 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage.....	49

Figure 20 : Structure d'accumulateur lithium ion.....	53
Figure 21 : Principe de fonctionnement des accumulateurs.....	54
Figure 22 : Décharge d'une batterie lithium-ion.....	54
Figure 23 : La pile à combustible de W.Grove.....	58
Figure 24 : Schéma de principe d'une cellule de pile à combustible.....	59
Figure 25 : Schéma de principe d'une cellule de pile de type PEMFC.....	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Caractéristiques théoriques des piles salines.....	16
Tableau 2 : Caractéristiques théoriques des piles alcalines.....	20
Tableau 3 : Caractéristiques théoriques des piles Zn/ Ag ₂ O.....	24
Tableau 4 : Caractéristiques théoriques des piles Zinc-air.....	29
Tableau 5 : les principales caractéristiques du lithium.....	31
Tableau 6 : Caractéristiques des piles Li / SO ₂	35
Tableau 7 : Caractéristiques théoriques des piles Li/MnO ₂	39
Tableau 8 : Caractéristiques des piles Li/Ag ₂ CrO ₄	41
Tableau 9 : Caractéristiques des batteries au plomb.....	50
Tableau 10 - Caractéristiques de l'accumulateur NiMH.....	57
Tableau 11 – Comparaison des différents types de piles à combustible.....	60
Tableau 12 – Comparaison des piles à combustibles.....	66

INTRODUCTION GENERALE

La production et le stockage d'énergies nouvelles et propres est un des défis majeurs pour l'humanité pour pallier d'une part à l'épuisement rapide des ressources naturelles (pétrole, gaz, charbon) et d'autre part à l'utilisation croissante des appareils électroniques autonomes (appareils électroniques portables: micro-ordinateurs, téléphones, caméscopes, véhicules électriques et hybrides, etc.). Le développement de ce type d'appareillage provoque une demande croissante de générateurs électrochimiques de plus en plus performants avec une taille et une masse toujours plus faibles. Ceci a un impact direct sur les différents marchés qui nécessitent le développement de différents systèmes électrochimiques comme les piles, les accumulateurs et les piles à combustible.

[1]

L'objet de notre étude est de présenter les dispositifs de stockage d'énergie primaires et secondaires.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les généralités sur les piles avec leurs constituants et leurs caractéristiques électriques. Nous détaillerons quelques exemples de différents types de piles.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons le cas des générateurs électrochimiques rechargeables avec des exemples détaillés.

HISTORIQUE DE LA PILE

Il existe des objets archéologiques ressemblant à des piles. C'est par exemple le cas de la pile électrique de Bagdad qui est datée entre -250 et +250 (avant JC). L'hypothèse faisant de ces objets des piles électriques, bien que plausible, reste cependant non prouvée et est donc controversée. Il n'existe par ailleurs aucun lien historique entre ces objets et le développement des piles contemporaines.

En 1786, Luigi Galvani, observe que les muscles d'une cuisse de grenouille se contractent quand elle est mise en contact avec des métaux, de la même manière que lorsqu'on la branche sur une machine électrostatique. Il découvre que la réaction est plus forte quand on utilise un instrument composé de deux métaux différents.

À partir des travaux de Galvani, Alessandro Volta crée en 1800 la première pile à colonne : ces premiers systèmes étaient constitués d'un 'empilement' de disques de deux métaux différents séparés par des disques de feutre, imbibés d'acide, d'où le nom de l'invention. La pression de la colonne sur les disques du bas provoque un assèchement des cylindres de feutre qui finissent par ne plus remplir leur office. Volta invente donc rapidement la pile à couronne, constitués d'empilements plus petits montés en série. Dès 1802 William Cruikshank crée la pile à auge en disposant verticalement les lames de zinc et de cuivre dans un bac à parois isolantes rempli d'eau acidulée. Elle est beaucoup plus simple à produire que la pile de Volta. [2]

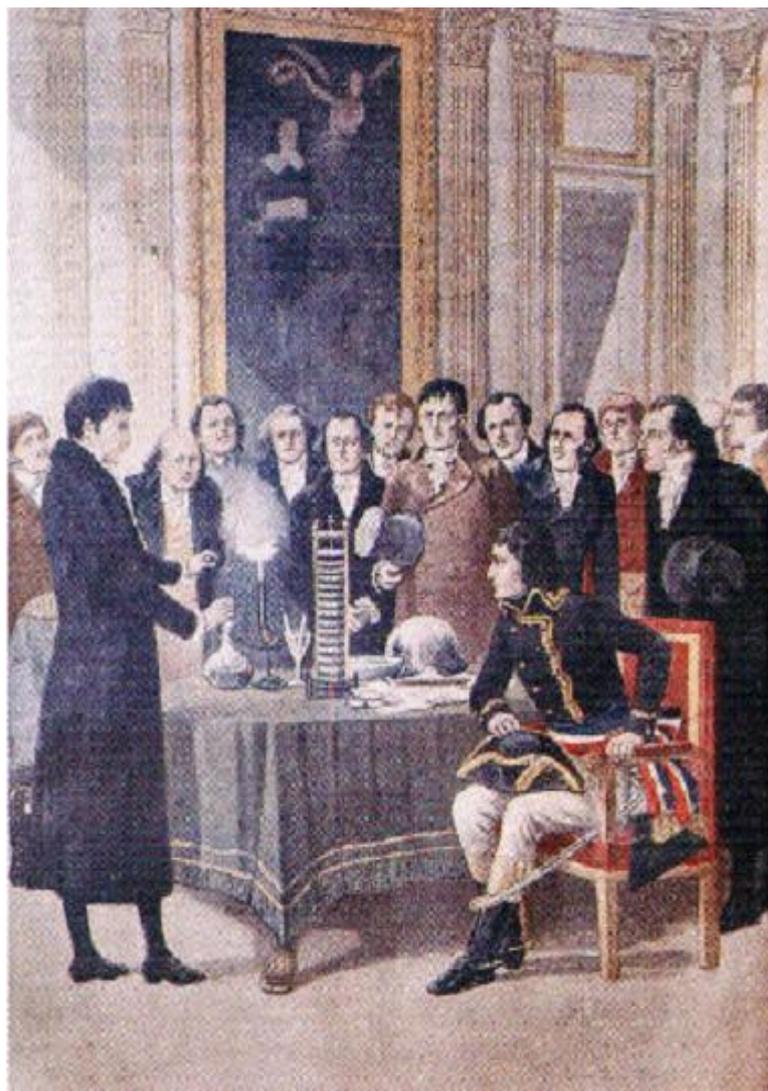


Figure1 : Volta présente sa pile au Premier consul Bonaparte.

CHAPITRE I

LES PILES

1. GENERALITES SUR LES PILES

1.1. DEFINITION

Les piles sont des générateurs d'énergie qui délivrent de l'électricité. En effet, durant le fonctionnement d'une pile, une réaction chimique d'oxydoréduction a lieu au cours de laquelle des électrons s'échangent ; l'énergie chimique de la réaction est alors «récupérée» sous forme électrique par l'intermédiaire d'un circuit métallique extérieur. C'est pourquoi on appelle aussi les piles des «générateurs électriques primaires».

1.2. LES CONSTITUANTS DE LA PILE

Une pile est constituée de deux électrodes différentes baignant dans un électrolyte. L'électrode est un conducteur électrique (métal, semi-conducteur, metalloïde), au contact d'un conducteur ionique (solution, polymère chargé...) appelé électrolyte.

On appelle électrolyte une substance pouvant exister sous forme d'ions mobiles. Le plus souvent, il s'agit d'un soluté qui mis en présence d'un solvant, forme une solution électrolytique, c'est -à-dire une solution contenant des ions.

La caractéristique d'une solution électrolytique est de conduire le courant électrique, grâce au déplacement des ions qui la constituent.

L'ensemble des deux électrodes et de l'électrolyte est inclus dans une enveloppe métallique, constituée de papier ou de plastique. [3]

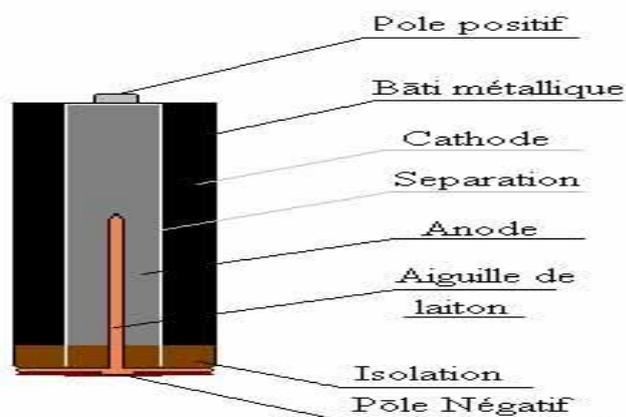


Figure 2 : Structure d'une pile.

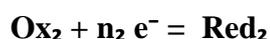
1.3. LA CATHODE ET L'ANODE

A l'une des électrodes, il se produit une oxydation du réducteur (Red1):



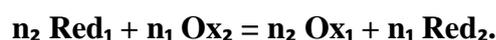
Cette électrode est appelée anode par analogie avec le phénomène d'électrolyse où nous avons vu que l'oxydation se produit à l'anode. Cette électrode constitue Le pôle négatif de la pile puisqu'elle fournit les électrons.

A l'autre électrode, il se produit une réduction de l'oxydant 2, cette réaction peut s'écrire :



Cette électrode est appelée cathode par analogie avec le phénomène d'électrolyse où la réduction se produit à la cathode. Cette électrode constitue Le pôle positif de la pile.

La réaction globale qui se produit dans la pile est une réaction d'oxydoréduction, somme de la réaction d'oxydation à l'anode et de la réaction de réduction à la cathode: [4]



1.4. THEORIE DE FONCTIONNEMENT

Si l'on raccorde une résistance entre les électrodes, un courant électrique s'établit et les ions positifs de la solution se dirigent vers l'électrode positive tandis que les ions négatifs vont vers l'électrode négative.

Lors du contact avec les deux électrodes, les ions positifs captent des électrons alors que les ions négatifs en perdent; c'est précisément cet échange d'électrons qui provoque la circulation d'un courant électrique (**Figure 3**).

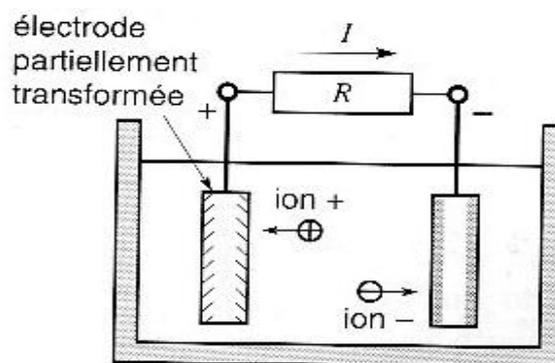


Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'une pile.

L'acquisition ou la perte d'électrons produit en même temps la transformation chimique des électrodes, la partie hachurée des électrodes montre la portion qui a été ainsi transformée. Lorsque

l'une des deux plaques est entièrement transformée (**Figure 4**), le courant cesse de circuler. La pile est alors épuisée ou déchargée.

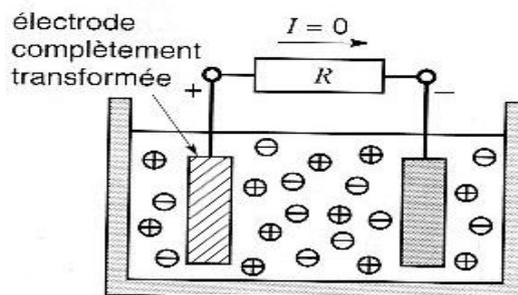


Figure 4 : La circulation du courant transforme les deux électrodes.

Dans le cas des piles primaires, la transformation chimique désagrège progressivement l'une des deux électrodes de sorte que la pile n'est plus utilisable lorsqu'elle est déchargée.

Malgré leurs caractéristiques particulières, les piles ont plusieurs propriétés en commun. Nous étudierons d'abord ces caractéristiques semblables.

1.5. CARACTERISTIQUES ESSENTIELLE

1.5.1. Capacité

La capacité (C) d'une pile est la quantité d'électricité qu'elle peut débiter avant que la tension à ses bornes atteigne la tension finale (E_f). Cette capacité s'exprime généralement en ampères-heures ($A \cdot h$), bien qu'on puisse la donner en coulombs ($1 A \cdot h = 3600 C$). Une pile ayant une capacité de $30 A \cdot h$ peut donc débiter un courant de $1 A$ pendant 30 heures, ou bien $1/10$ d'ampère pendant 300 heures. Cependant, la pile ne pourra pas débiter un courant de $10 A$ pendant 3 heures (même si le produit $3 A \times 10 h$ donne $30 A \cdot h$), car la polarisation de la pile serait excessive et la tension aux bornes tomberait brusquement. La capacité d'une pile n'est donc pas constante, mais dépend de l'intensité du courant débité. Plus le courant est intense, plus sa capacité en ampères-heures diminue. [5]

La capacité massique

C est la quantité d'électricité stockée rapportée à la masse de réactifs :

$$C = nF/M$$

Avec :

M : la masse molaire du réactif.

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction par mole de réactif.

La capacité expérimentale

Peut être évaluée à partir de l'intensité moyenne i_{moy} correspondant au palier de la courbe :

[3]

$$C = i_{\text{moy}} \cdot t_{\text{max}}$$

Ordinairement, la capacité est spécifiée pour un temps de décharge de 8 heures. Parfois on spécifie des périodes de 5 heures, ou de 1 heures. On doit alors se rappeler que si le temps de décharge est court que celui spécifié par le fabricant, on perd de la capacité et que, dans le cas contraire, on en gagne. [5]

1.5.2. Tension

La tension thermodynamique (exprimée en volts) d'une pile dépend des matériaux utilisés pour constituer ses électrodes négative et positive. Elle est directement liée à l'enthalpie libre de la réaction globale qui se produira dans cette pile.

La relation qui permet le calcul de la tension thermodynamique est la suivante:

$$\Delta G = - nFU$$

Avec :

ΔG (en Joule) : variation d'enthalpie libre de la réaction globale en tenant compte de l'état dans lequel trouvent les différents produits avant et après la réaction.

n : nombre d'électrons mis en jeu dans cette réaction globale ;

F : le faraday (96484,5 coulombs) ;

U (en V) : tension délivrée par la pile.

1.5.3. Energie

Ce que l'on calcule principalement pour une pile, c'est habituellement son énergie volumique. Les piles sont en effet des modules destinées à être utilisées dans des équipements portables et doivent donc rester de dimensions modestes. Cependant, pour des raisons de masse leur énergie massique présente également de l'intérêt.

L'énergie massique théorique (en Wh/kg) d'une pile est obtenue en multipliant la tension initiale théorique de cette pile par la capacité massique théorique obtenue à partir de la réaction globale de décharge, quand celle-ci est connue et bien identifiée.

L'énergie massique pratique (en Wh/kg) est obtenue en multipliant la tension moyenne en décharge, laquelle dépend du régime et du type de décharge, par la capacité massique obtenue en fin de décharge de la pile dans les conditions fixées.

De la même façon, on peut définir les énergies volumiques théorique et pratique.

L'énergie volumique théorique (Wh/dm³) d'une pile est obtenue en multipliant la tension thermodynamique de cette pile par la capacité volumique théorique obtenue à partir de la réaction globale de décharge et des densités des matériaux utilisés, lorsque celle-ci est connue et bien identifiée.

L'énergie volumique pratique (Wh/dm^3) est obtenue en multipliant la tension moyenne de décharge, laquelle dépend du régime et du type de décharge, par la capacité volumique récupérée jusqu'à la fin de la décharge. [6]

1.5.4. Force électromotrice et résistance interne

La force électromotrice (**f.e.m**) d'une pile ou tension en circuit ouvert, est La tension aux bornes de la pile lorsqu'aucun courant ne débite. [3]

$$\text{f.e.m} = \Delta E = E(+) - E(-)$$

Pour la mesurer, on branche un voltmètre aux bornes de la pile hors circuit, ΔE est la valeur absolue de la mesure. [7]

Résistance interne

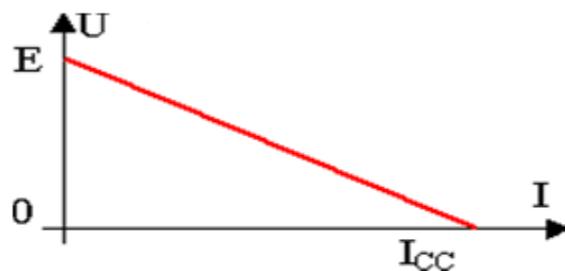
Au moment où l'on raccorde une résistance extérieure aux bornes d'une pile, on constate que la différence de potentiel diminue. Ce résultat provient du fait que la pile possède une résistance interne provoquant une chute de tension à l'intérieure de la pile. La résistance interne dépend de la capacité de la pile de son état de décharge, de son âge, de sa température et de sa constitution chimique. [5]

La caractéristique intensité-tension d'une pile est donné par l'équation suivante :

$$U = E - r I.$$

r : est la résistance interne de la pile, mesurée en ohm (Ω).

ICC : est le courant de court-circuit. [7]



Variation de la force électromotrice d'une pile avec la température

L'expression de la variation de l'enthalpie libre est donnée par l'expression suivante:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= -nF\Delta E \\ \Delta_r S &= nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P, \xi} \\ \Delta_r H &= nF \left(-\Delta E + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P, \xi} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$$

Le terme $\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ est appelé coefficient de température de la pile. Ce coefficient est obtenu en traçant la courbe $\Delta E = f(T)$: il s'agit d'une droite dans un intervalle de température restreint (environ 50°C). On en déduit les grandeurs thermodynamiques ΔS et ΔH pour la réaction mise en jeu dans la pile.

1.5.5. Courbe de décharge

Une pile est caractérisée par sa courbe de décharge $U = f(t)$ (**Figure 5**), c'est-à-dire l'évolution de la tension délivrée en fonction du temps. La chute brutale de la tension U et de l'intensité de courant i débitée correspond à la durée de fonctionnement maximale (t_{\max}) de la pile. [3]

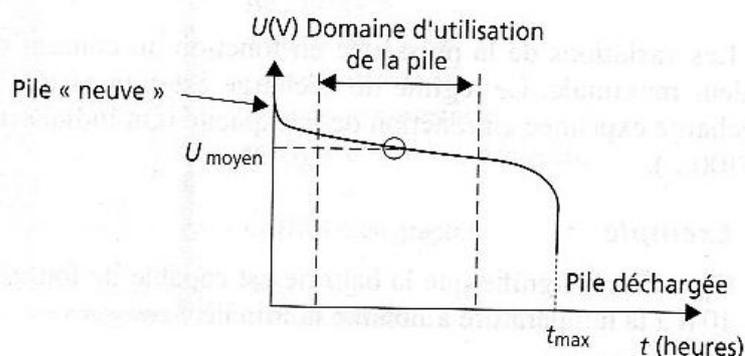


Figure 5 : Courbe de décharge de pile.

1.6. LES FORMES DES PILES

Compte tenu des nombreuses formes pour lesquelles l'utilisation de piles a été envisagée, les technologies qui ont été développées sont également multiples. Afin d'avoir une vue ensemble de ses technologies, nous allons les passer en revue et décrire leurs caractéristiques principales.

Les formats utilisés pour la réalisation des piles sont très variés et ont en effet de forme adaptée à l'équipement auquel elles sont destinées. Cependant, par soucis de rationalisation et d'économie d'échelle, plusieurs de ces formats sont devenus des standards. Pour les microsystemes ce sont des piles «bouton», pour les systèmes portables ce sont des formats cylindriques (R6, R12, R14, R20), alors que pour les plus grosses, les formats sont plutôt à la demande de l'intégrateur : prismatique, empilage de volta, etc. [6]



Figure 6 : Schéma des formats des piles.

1.7. POLARISATION

La polarisation d'une électrode peut être définie comme la différence de tension entre le potentiel de l'électrode lorsque le circuit est ouvert avec la tension à ses bornes lorsqu'elle débite un courant. Elles résultent de la modification de la nature des électrodes et l'accumulation à leur entourage de produits engendrés par les réactions. Cette concentration d'ions de signe inverse des électrodes altèrent l'efficacité des réactions électrochimiques en limitent le nombre d'oxydoréduction conduisant à une diminution du potentiel (application de la formule de NERNST). Cette chute de tension peut rendre la pile inutilisable, elle est dite polarisable. [8]

1.8. DUREE DE VIE D'UNE PILE

À cause de réactions chimiques secondaires, une pile se détériore même si elle n'est pas utilisée. La température a une influence sur la durée de vie d'une pile: une température élevée accélère les réactions chimiques secondaires et diminue sensiblement sa vie utile. [5]

2. EXEMPLES DE PILES

2.1. PILES AU ZINC

La famille des piles à anode en zinc couvre un assez large domaine d'utilisations. Si les piles salines (Zn/MnO_2) sont les mieux adaptées aux applications intermittentes nécessitant peu de puissance, les piles alcalines (Zn/MnO_2) alimentent des petits moteurs. Les piles zinc-oxyde d'argent, qui permettent des régimes de décharge élevés, seront réservées, en raison du coût de l'argent, à la réalisation de piles hautes performances. Les piles zinc-oxyde de mercure, souvent remplacées par les piles à l'argent moins polluantes pour l'environnement, conservent un intérêt particulier dans les applications et les stockages à température élevée (températures tropicales). Les piles zinc-air, qui ont les coûts d'usage les plus bas, sont réservées aux applications demandant de longues durées de décharge à régime plutôt faible.

L'objet de cet article est de présenter les caractéristiques de ces différentes piles. [9]

2.1.1. PILES SALINES (Zn/MnO_2)

2.1.1.1. Historique

En 1866, Georges Leclanché invente une pile électrique portant son nom mais actuellement plus connue sous le nom de pile saline. Cette pile est principalement constituée d'une tige de carbone, d'une coque en zinc, d'oxyde de manganèse et d'une pâte de chlorure d'ammonium. Elle n'est pas très puissante mais c'est bien la plus pratique car elle ne demande aucun entretien et ne s'use que si l'on s'en sert [10].

2.1.1.2. Généralités

Les piles à anode de zinc, cathode de dioxyde de manganèse et électrolyte salin (encore appelées piles salines, piles Leclanché ou piles sèches) ont représenté pendant longtemps la plus grande partie des fabrications industrielles à travers le monde, pour l'alimentation de petits équipements électriques et électroniques autonomes ou portables. Ce type de pile est connu depuis plus d'une centaine d'années et reste encore fabriqué aujourd'hui en très grande quantité du fait de son très faible coût.

La matière active cathodique (pôle positif) est constituée par un mélange, dans des proportions variables suivant les piles et leurs usages, de dioxyde de manganèse et de noir d'acétylène; un agent gélifiant leur est ajouté afin d'obtenir une bonne tenue mécanique au sein de l'électrode.

Le milieu électrolytique, comportant des sels dissous à forte concentration dans l'eau, comprend deux familles:

- l'une à solution très concentrée de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) additionnée ou pas de chlorure de zinc (ZnCl_2) en quantité variable;
- l'autre à solution de chlorure de zinc uniquement.

La matière active anodique (pôle négatif) est constituée par du zinc dont les caractéristiques peuvent varier d'une pile à l'autre.

2.1.1.3. Constituants

Matière active de la cathode

Elle comporte du dioxyde de manganèse dont l'origine est soit naturelle, soit artificielle.

Dans le premier cas, il s'agit de minerais naturels ayant subi des traitements chimiques ou physico-chimiques (AMD Activated Manganese Dioxide) afin de leur conférer une activité électrochimique qui permette des courants et des durées de décharge de la pile les plus grandes possibles. Des procédés chimiques permettent également de préparer de telles matières actives (CMD Chemical Manganese Dioxide). Par ailleurs, l'utilisation de minerais naturels nécessite l'élimination d'impuretés dont le rôle est néfaste sur les caractéristiques de la pile, comme le nickel, le cobalt, le cuivre, le fer ou l'arsenic.

L'activité de la matière active est liée à la quantité de cette matière active présente dans le mélange de l'électrode, et aussi à la structure de ce composé actif. Des matériaux de composition chimique identique peuvent avoir des activités très différentes vis-à-vis de la réaction que l'on cherche à promouvoir.

Dans le second cas, il s'agit d'une matière active préparée par voie électrolytique, qui conduit à une bien meilleure pureté du matériau (EMD: Electrolytic Manganese Dioxide) ainsi qu'à une très bonne activité électrochimique dans la pile. Les matériaux appelés dioxyde de manganèse ont une structure différente du MnO_2 pur. Ils comportent notamment des groupements hydroxyles de surface qui donnent au « MnO_2 » l'activité souhaitée. Les composés actifs recherchés ont une structure dite de type γ ou ρ dont le titre en MnO_2 , mesuré par des analyses chimiques, est de 75 à 95 %.

L'ordre croissant de réactivité des dioxydes de manganèse selon Jean Brenet est le suivant: minerais naturels, minerais activés, puis les matériaux préparés chimiquement et enfin ceux qui sont préparés par voie électrochimique; ces deux derniers sont maintenant les plus utilisés.

Selon le MnO_2 et l'électrolyte utilisés, les piles salines ont une tension d'élément qui peut varier de 1,55 à 1,80 V. Bien que la tension de ces piles soit rarement de 1,5 V, même lors de la décharge pendant laquelle la tension est plus basse que cette valeur, l'usage veut que ces piles (comme les piles alcalines d'ailleurs) soient appelées des piles 1,5 V lorsqu'il s'agit des piles aux formats cylindriques usuels: R6, R14, R20.

Masse cathodique

Elle est constituée d'un mélange de la matière active cathodique et des autres constituants (conducteur carboné et liant) qui comporte un composé carboné dont le rôle est d'assurer une bonne conductivité électronique au sein de la matière active cathodique. Il s'agit de graphite naturel pur (bonne conductivité) et/ou de « noirs linéaires » de structure moins organisée, comme le noir d'acétylène, qui assure une conductivité électronique suffisante, une bonne tenue mécanique de la matière ainsi qu'une bonne imprégnation de la masse cathodique par l'électrolyte. Les proportions de carbone utilisées varient en fonction des objectifs de puissance visés; le rapport carbone utilisé sur matière active (MnO_2) peut aller de 1/10 à 1/1 environ.

Matière active anodique

Le zinc, utilisé dans les piles Leclanché pour constituer les anodes, comporte différents additifs afin de lui conférer de bonnes propriétés mécaniques, d'une part (réalisation des godets de zinc ou de l'électrode de zinc par déformation mécanique ou emboutissage) et de déplacer le potentiel de dégagement de l'hydrogène sur le zinc afin d'en réduire la corrosion, d'autre part. Les additifs utilisés ont été le cadmium, le mercure et le plomb en faible quantité (0,01 à 0,06 % en masse) ; cependant, ces piles sont quasiment ou même totalement sans mercure actuellement.

Les études effectuées pour remplacer les métaux lourds utilisés et réputés toxiques ont permis d'identifier de nouveaux additifs ne présentant pas le caractère polluant de ces métaux lourds que sont le plomb, le cadmium ou le mercure; ces additifs permettent de conserver une surtension de dégagement d'hydrogène sur le zinc, qui soit aussi bonne qu'auparavant. Cependant, la suppression du mercure dans le zinc implique l'utilisation d'un zinc plus pur. Notamment, le zinc ne doit pas comporter d'impureté métallique pouvant provoquer sa corrosion.

Milieu électrolytique

C'est généralement une solution concentrée de chlorure d'ammonium NH_4Cl pouvant comporter du chlorure de zinc. Ce sel dissous dans l'eau est dissocié en NH_4^+ et Cl^- , formant ainsi un milieu conducteur ionique. Il permet alors les échanges d'ions entre les deux électrodes et joue donc un rôle important dans le fonctionnement de la pile. S'il permet les échanges ioniques nécessaires au fonctionnement de la pile, il peut également permettre les échanges ioniques se produisant lors des phénomènes de corrosion de l'électrode négative (autodécharge) ou de certaines parties inactives de la pile (collecteurs, connexions internes et boîtier par exemple).

De la même façon, l'utilisation de chlorure de zinc $ZnCl_2$ pur répond aux mêmes soucis d'échange des espèces ioniques; il permet cependant de meilleures caractéristiques de décharge en régime continu.

Les compositions des solutions électrolytiques utilisées sont en général de 60 à 80 % en masse d'eau pour 40 à 20 % en masse de sel (NH_4Cl et/ou $ZnCl_2$) ou de mélange de ces sels.

Lors de la décharge de la pile, le sel est consommé pendant la décharge. Les chlorures (Cl^-) sont fixés par le zinc à l'anode pour former un sel dérivé du chlorure de zinc dont la composition peut varier avec les conditions de la décharge (lente ou rapide). À la cathode, les protons libérés par les cations ammonium (NH_4^+) sont fixés par les ions O_2^- de la structure du dioxyde de manganèse; ils conduisent à la formation de composés de type $MnOOH$, dans lequel le métal de transition est à un niveau d'oxydation plus faible (III au lieu de IV). Ces protons doivent donc pouvoir diffuser dans la structure des grains de dioxyde de manganèse afin d'accéder aux sites réactifs. Du fait de la lenteur des phénomènes de diffusion dans le solide, et afin d'obtenir de bonnes caractéristiques lors de la décharge de la pile, la granulométrie de la poudre de ce dioxyde de manganèse doit donc être adaptée, afin de pouvoir accéder à la totalité des sites réactifs du matériau et obtenir la capacité la plus grande.

Séparateur

Il évite tout contact physique entre les deux électrodes. C'est en général un papier imprégné d'un gel à base de méthylcellulose, qui permet d'obtenir une bonne rétention de l'électrolyte qui l'imprègne.

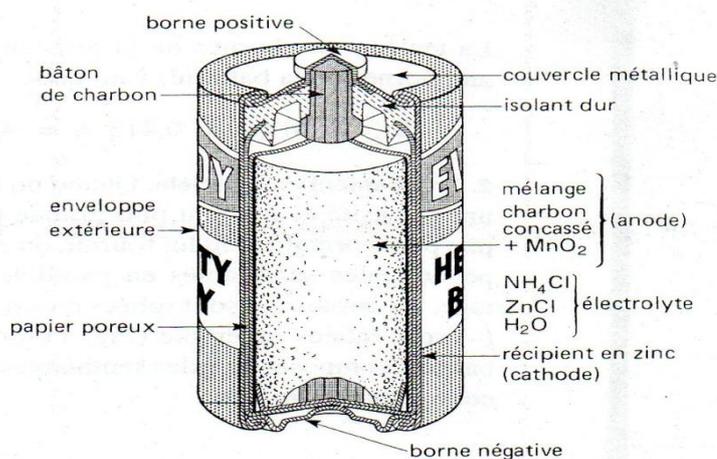


Figure 7 : Élément de pile cylindrique, type Leclanché.

2.1.1.4. Réaction globale de décharge

Selon l'électrolyte utilisé et les conditions de décharge, la réaction globale qui se produit dans la pile peut varier et a fait l'objet de nombreuses études. Ces études ont montré notamment que la nature des produits de la réaction et leur composition varient (sels de zinc formés).

L'utilisation d'un électrolyte à base de chlorure d'ammonium, principalement pour les applications ayant des demandes intermittentes de courant, ou fonctionnant avec un faible courant de décharge, conduirait aux réactions globales de décharge suivantes :

En décharge lente:



En décharge rapide, s'ajoute la réaction:

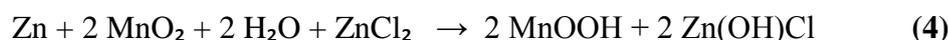


Et en prolongeant la décharge:



Dans les cas de l'utilisation d'un électrolyte à base de chlorure de zinc, électrolyte principalement utilisé pour les applications demandant plus de puissance et d'énergie (meilleur rendement), la réaction globale de la pile serait alors la suivante:

En décharge lente et rapide :



En prolongeant la décharge:



La réaction de décharge des piles sèches dépend en fait de conditions comme la concentration de l'électrolyte, la géométrie de la pile, la vitesse de décharge, la profondeur de décharge et le type de MnO_2 utilisé. De plus, les oxydes de manganèse sont des oxydes non stœchiométriques dont les compositions peuvent varier en fonction de la provenance et de leur mode de préparation. Les réactions de décharge données ci-dessus sont donc toujours controversées et continuent à faire l'objet de travaux de base.

2.1.1.5. Caractéristiques

Capacité et force électromotrice

Les capacités pratiques de ces piles peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 85 Ah /kg aux faibles régimes et baisser jusqu'à des valeurs d'environ 35 Ah / kg pour des régimes élevés. [9]

La force électromotrice ΔE est de 1,5 V. [3]

La tension

La tension des piles salines en circuit ouvert dépend de la qualité du dioxyde de manganèse et de la composition d'électrolyte utilisée. Elle peut aller de 1,60 V à plus de 1,75 V par élément en circuit ouvert et avant toute décharge. Le potentiel le plus haut est obtenu en utilisant du dioxyde de manganèse de type électrochimique pur (EMD). La comparaison des deux catégories montre que les piles de type Leclanché ont une tension quasiment équivalente (+ 3 à + 4 mV) à celle des piles utilisant l'électrolyte au chlorure de zinc et le même dioxyde de manganèse comme composé cathodique (EMD).

Dans le cas des réactions (1) et (2) pour lesquelles les enthalpies libres de formation des composés sont disponibles, ces variations sont respectivement de $-336,51$ kJ (soit une tension thermodynamique de 1,744 V si $(\text{ZnCl}_2, 2\text{NH}_3)$ est solide; s'il est soluble: 1,441 V - régime lent) et de $-246,78$ kJ (soit une tension thermodynamique de 1,279 V). Dans le cas de la décharge prolongée, elle est de $-184,89$ J (soit une tension thermodynamique de 0,96 V).

Energie

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles salines est d'environ 70 Wh/kg (valeurs recueillies entre 65 à 90 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 110 Wh/dm³ (valeurs recueillies entre 100 à 170 Wh/dm³ suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire correspondant à une masse volumique moyenne de 1,6 g/cm³.

Courbe de décharge

La caractéristique de décharge (**Figure 8**) d'une pile est obtenue généralement en effectuant cette décharge sur une résistance de valeur constante. La capacité retenue est celle qui est obtenue jusqu'à la tension d'arrêt, ou tension de coupure choisie pour l'application. Cette tension de coupure est habituellement de 0,9 V par élément pour les applications de type lampe, mais peut descendre plus bas dans le cas des applications de type radio, qui demande moins de puissance.

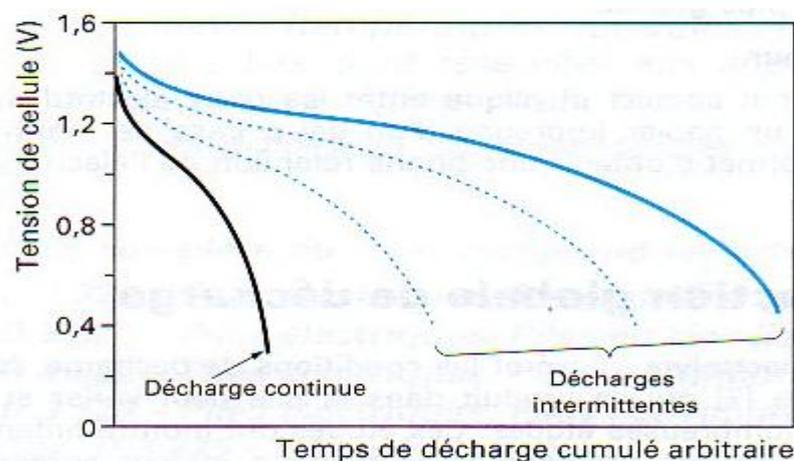


Figure 8 : Courbes de décharge typique d'une pile zinc/MnO₂ saline, en fonction de l'utilisation (intermittence du fonctionnement croissante).

Les réactions que nous avons détaillées selon les catégories de piles, permettent de calculer les énergies spécifiques théoriques lors des réactions de décharge. Nous avons reporté dans le **tableau 1** les capacités massiques théoriques calculées à partir des réactions citées, ainsi que les tensions et les énergies massiques correspondant aux deux types d'électrolyte.

Tableau 1 : Caractéristiques théoriques des piles salines		
Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Électrolyte NH₄Cl : 154 + 90 (décharge prolongée)	1,61 minimum 1,72 maximum	248 ,145 = 393 265 ,155 = 420
Électrolyte ZnCl₂ : 130 + 65 (décharge prolongée)	1,64 minimum 1,76 maximum	213,107 = 320 229,114 = 343

Le rendement

Les piles salines ont pour particularité un rendement très dépendant du régime de décharge; ainsi à des régimes très faibles, la capacité restituée est très supérieure à celle obtenue à des régimes de décharge élevés. Le rapport entre les régimes les plus faibles et les régimes les plus élevés peut atteindre un facteur 10 dans les capacités restituées; ces capacités dépendent d'ailleurs, de façon importante, de la tension d'arrêt de la décharge, fonction de l'utilisation de la pile.

2.1.1.6. Applications et formats

Les applications pour lesquelles les piles salines sont les mieux adaptées sont celles qui nécessitent peu de puissance ou ont un fonctionnement intermittent.

Elles sont multiples : lampes de poche, postes de radio à transistors, télécommandes, certains jouets, pendules, caméras super 8, appareils photographiques, flashes électroniques, allume- gaz, certaines calculatrices, télécommandes diverses, etc.

Les formats fabriqués en très grande quantité sont les formats cylindriques correspondant à la norme ANSI (American National Standards Institute): AA, C, D, qui sont équivalents aux formats R6, R14 et R20. [9]

2.1.1.7. Les avantage

Le premier avantage de cette pile est de posséder un électrolyte gélifié (gel à base d'amidon de faible résistance interne) permettant un emploi plus aisé.

Le deuxième avantage de cette pile réside donc en la présence du dioxyde de manganèse qui va diminuer la polarisation (si polarisation signifie présence de réactions gênantes empêchant le bon fonctionnement des électrodes) la rendant de ce point de vue est efficace. [8]

2.1.1.8. Les inconvénients

La cinétique de formation de l'hydroxyde de manganèse est assez lent ; dans le cas de forts débit, il peut y avoir formation intermédiaire d'hydrogène gazeux (présence d'une chambre de suppression). D'autre part, le dioxyde de manganèse est en défaut, enfin qu'il disparaisse en totalité avant le zinc évitant ainsi le percement du boîtier ; en conséquence, la capacité de cette pile n'est par optimisée.

L'énergie massique de cette pile se situe aux environs de 80 Wh/Kg. [10]

2.1.2. PILES ALCALINES (Zn/MnO₂)

2.1.2.1. Généralités

En parallèle à l'utilisation des piles salines, les recherches effectuées afin d'améliorer les systèmes de fourniture d'énergie électrique autonome ont conduit à la mise au point des piles alcalines dont la chimie de base est à peu près la même. À la différence des piles salines, les piles alcalines utilisent un électrolyte à base de potasse très concentrée (d'où le terme de pile alcaline), qui modifie les réactions électrochimiques se produisant à chaque électrode au bénéfice des performances de la pile.

Ces piles ont donc, comme pour les piles salines, une anode de zinc et une cathode de dioxyde de manganèse; elles ont été développées à la fin des années 1950 et ont été commercialisées au début des années 1960. Leurs caractéristiques électriques sont meilleures que celles des piles salines lors de leur utilisation dans des équipements demandant plus de puissance. Compte tenu du développement de beaucoup d'équipements comportant un moteur électrique pendant les dernières décennies, ces « nouvelles » piles ont eu un essor important. Elles sont maintenant fabriquées en plus grande quantité que les piles salines malgré leur coût supérieur.

2.1.2.2. Constituants

Dans le cas des piles alcalines, le zinc utilisé doit être de haute pureté (99,9 % en masse). Il est obtenu par électrodéposition ou encore par distillation. Ces piles comportent différents additifs afin de leur conférer de bonnes propriétés mécaniques d'une part (réalisation des godets de zinc ou de l'électrode de zinc par déformation mécanique ou emboutissage) et, d'autre part, de déplacer le potentiel de dégagement de l'hydrogène sur le zinc afin d'en réduire la corrosion. Comme dans le cas des piles salines, les additifs utilisés ont été le cadmium, le mercure et le plomb en faible quantité (0,01 à 0,06 % en masse).

Les études effectuées pour remplacer ces métaux lourds réputés plus ou moins toxiques ont permis d'augmenter la surtension de dégagement d'hydrogène sur le zinc et donc de réduire, voire

de supprimer, les phénomènes de corrosion par l'utilisation de nouveaux additifs ne présentant pas le caractère polluant des métaux lourds comme le plomb, le cadmium ou le mercure. Cependant, la suppression du mercure dans le zinc implique l'utilisation d'un zinc plus pur. Notamment, le zinc ne doit pas comporter d'impureté métallique pouvant provoquer une corrosion; par exemple le cuivre, le nickel, le fer, etc.

En ce qui concerne le dioxyde de manganèse, seul celui qui a été préparé par voie électrolytique est utilisé (EMD : Electrolytic Manganese Dioxide) pour la préparation de la masse active cathodique. Il est préparé à partir de carbonate de manganèse dissous dans de l'acide sulfurique; une électrolyse est alors effectuée dans des conditions précises de température, de concentration et de densité de courant. Le dioxyde de manganèse actif est déposé sur des électrodes de titane ou bien des alliages de plomb ; le niveau de pureté atteint doit être élevé afin d'assurer à la pile un fonctionnement correct.

Comme dans le cas des piles salines, le matériau actif est alors mélangé à un carbone approprié (maintenant principalement du noir d'acétylène), afin de lui conférer une bonne conductivité électronique et une bonne absorption d'électrolyte. Une composition massique classiquement utilisée est la suivante :

- 70 % de MnO_2 EMD ;
- 10 % de graphite;
- 1 à 2 % de noir d'acétylène;
- le reste en liant et électrolyte.

Le séparateur est en général un papier imprégné d'un gel qui peut être à base de méthylcellulose, lequel permet d'obtenir une bonne rétention de l'électrolyte qui l'imprègne.

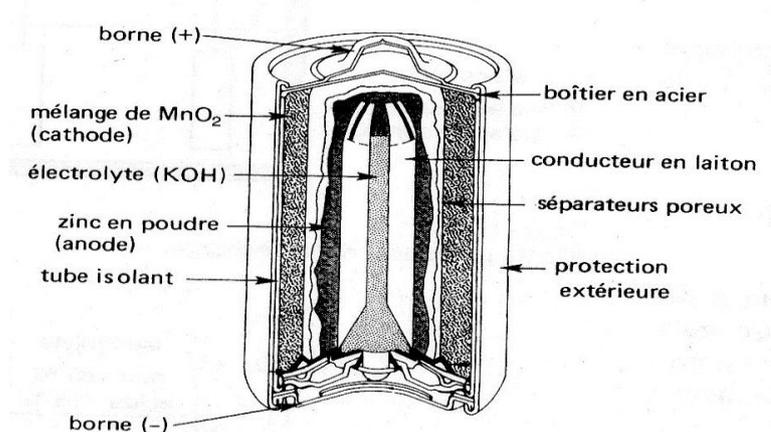
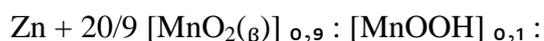


Figure 9 : Vue en coupe d'une pile alcaline.

2.1.2.3. Réaction globale de décharge

L'électrolyte est composé de potasse très concentrée (solutions aqueuses comportant 30 % à 50 % en masse de potasse; soit des concentrations 7 à 14 fois molaire environ).

La réaction globale de décharge de la pile est la même en décharge rapide ou lente et s'écrit, en utilisant la structure du dioxyde de manganèse gamma, déterminée par M. Jean Brenet :



2.1.2.4. Caractéristiques

Capacité et force électromotrice

Leur capacité, celle-ci est obtenue généralement en effectuant une décharge sur résistance de valeur constante, et la capacité retenue est celle qui correspond à la valeur de la tension d'arrêt choisie, Cette tension d'arrêt est habituellement de 0,9V par élément pour les applications de type lampe, éventuellement plus basse dans le cas des applications de type radio qui demandent moins de puissance. [9]

La force électromotrice varie de 1,5 V à 1,4 V suivant la cathode utilisée. [3]

La tension

Les piles alcalines utilisent pratiquement toujours du dioxyde de manganèse électrochimique. Leur tension en circuit ouvert est d'un peu plus de 1,50 V par élément. La comparaison des piles alcalines avec les piles salines montre que les tensions de fonctionnement pendant leurs décharges sont assez proches en moyenne : de l'ordre de 1,5 à 1,2 V suivant les régimes de décharge. Ces deux types de piles sont cependant appelées piles 1,5 V du fait que leur tension moyenne de fonctionnement est à peu près de 1,5 V lors de décharges à régime faible.

Sur la base de la réaction globale (6), il est possible de calculer la tension thermodynamique du couple qui correspond à une variation d'énergie libre de - 292 460 J, soit une tension de 1,516 V.

Energie

La réaction globale (6) permet de calculer l'énergie massique théorique lors de la réaction de décharge. Nous avons reporté sur le tableau 2 les capacités massiques théoriques suivant les réactions mentionnées ainsi que les tensions et les énergies massiques correspondant aux deux types d'électrolyte.

Tableau 2 : Caractéristiques théoriques des piles alcalines.		
Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Électrolyte KOH : 207 224,0 (1)	1,516 1,50 (1)	316 336 (1)
(1) Valeurs retenues pour la réaction : $Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_3$		

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles alcalines est d'environ 100 Wh/kg (valeurs recueillies entre 70 à 120 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 250 Wh/dm³ (valeurs recueillies entre 220 à 330 Wh / dm³ suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire pour une masse volumique moyenne de 2,5 g/cm³.

Ces piles alcalines ont donc une énergie massique théorique du même ordre de grandeur que celle des piles salines; cependant, leur rendement peut se révéler très supérieur à celui des piles salines, notamment à des régimes de décharge élevés ou dans des conditions d'utilisation plus sévères, Dans ces conditions, en pratique, l'énergie massique des piles alcalines se révélera donc supérieure à celle des piles salines.

2.1.2.5. Applications et formats

Les applications des piles alcalines sont multiples et les conditions d'utilisation sont plus larges que dans le cas des piles salines, sans modification notable de leurs performances. Notamment, la gamme de température peut aller de - 20 à + 70 °C.

Les applications pour lesquelles les piles alcalines sont les mieux adaptées sont celles qui nécessitent de la puissance, comme dans les appareils mettant en œuvre des petits moteurs électriques : rasoirs, magnétophones portables, appareils photo, jouets, tournebroche, etc.

Les formats fabriqués en grande quantité sont les mêmes que ceux utilisés pour les piles salines.

2.1.3. PILE ZINC- OXYDE D'ARGENT (Zn/Ag₂O)

2.1.3.1. Généralités

Les piles à anode de zinc, cathode d'oxyde d'argent et électrolyte alcalin (encore appelées piles à l'argent) ont été étudiées et mises au point du fait des fortes énergies massiques qu'elles permettent, associées, à une aptitude à fournir des courants de décharge importants. Leur fonctionnement aux basses températures (-20°C et moins) permet leur utilisation dans ce domaine.

L'aptitude à fournir des énergies massiques élevées, alliée au coût élevé de l'argent métal, ont fait que ce système a été principalement développé:

- Pour la réalisation de piles «bouton» (faible quantité d'argent);
- Dans la réalisation de piles à hautes performances utilisées dans certaines applications militaires : propulsion des torpilles électriques notamment (elles sont dans ce cas amorçables, éventuellement rechargeables quelques (10 à 30 suivant l'usage fait) dizaines de cycles).

Ces piles, comme les autres piles à anode de zinc, sont connues depuis plus d'une centaine d'années. Elles sont encore fabriquées en faible quantité du fait de leur prix, et leurs marchés habituels ont maintenant souvent été conquis par les piles au lithium- dioxyde de manganèse notamment.

La matière active cathodique (pôle positif) est constituée par un mélange d'oxyde d'argent à l'état d'oxydation (I), composé stable dans des conditions variées de température.

Le milieu électrolytique est une solution alcaline de potasse ou de soude.

La matière active anodique (pôle négatif) est composée de zinc amalgamé ou de poudre de zinc gélifiée.

2.1.3.2. Constituants

La masse cathodique comporte de l'oxyde d'argent à l'état d'oxydation (I) auquel est ajouté du graphite (moins de 10 % généralement), afin d'assurer dans cette masse active une conductivité électronique suffisante dans les conditions de décharge envisagées dans l'application, et limiter les pertes d'énergie par chute ohmique. Lorsque la décharge progresse, de l'argent métallique se forme et la conductivité de la masse active devient alors très bonne.

L'oxyde d'argent à l'état d'oxydation (II) n'est généralement pas utilisé, car il conduit à deux "plateaux de tension lors de la décharge, et de plus la stabilité de l'oxyde d'argent dans cet état d'oxydation n'est pas bonne en milieu alcalin. Le premier plateau de décharge est à plus de 1,8 V alors que le second est de tension identique à celle de l'oxyde d'argent monovalent, c'est-à-dire environ 1,6 V; ces deux plateaux de tension observés lors de la décharge correspondent à la réduction successive des deux valences de l'argent.

La matière active anodique est de la poudre de zinc, amalgamé ou non, de haute surface spécifique et gélifiée par des agents comme la CMC (carboxyméthylcellulose) ou d'autres liants de type polymère. Comme dans le cas des piles Leclanché, les additifs classiques d'augmentation de la surtension de dégagement d'hydrogène ont été utilisés afin de déplacer son potentiel de dégagement et ainsi de réduire la corrosion du zinc (généralement, la quantité maximale utilisée ne dépassait pas 10 % en masse).

Une variante du système argent-zinc a également été fabriquée en remplaçant le zinc par du cadmium, notamment dans certaines applications militaires comme les bouées, les missiles, les torpilles et les équipements portables. Si les performances sont un peu réduites, le nombre de cycles qu'il est alors possible d'obtenir est bien plus important.

Le milieu électrolytique est habituellement une solution concentrée de potasse, mais celle-ci est parfois remplacée par de la soude (30 à 45 % en masse). Afin d'éviter la génération d'hydrogène, de l'oxyde de zinc est ajouté à des teneurs de moins de 10% en masse. Lors de la

décharge ni le solvant, ni l'électrolyte n'est consommé au niveau de la réaction globale de décharge. Les ions hydroxyles formés à la cathode sont transportés vers l'anode lors de cette décharge.

Le séparateur, qui évite tout contact physique entre les deux électrodes, est en général choisi parmi les matériaux polymères comme les dérivés cellulosiques, l'alcool polyvinylique, le polyéthylène, etc., matériaux qui permettent un bon maintien de la matière active sur l'électrode. Celui-ci est imbibé par l'électrolyte.

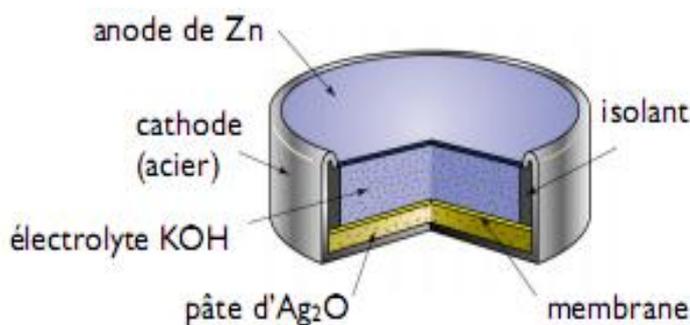
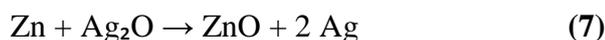


Figure 10 : Pile bouton à l'oxyde d'argent.

2.1.3.3. Réaction globale de décharge

La réaction globale de la décharge de cette pile peut s'écrire:



Cette réaction conduit à la formation d'argent métallique qui améliore les caractéristiques de conductivité dans la masse active cathodique au fur et à mesure de la décharge, assurant par là une bonne stabilité de la tension en fonctionnement.

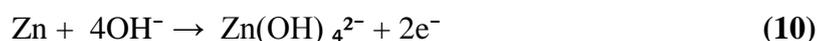
Cette réaction globale est la résultante de deux réactions électrochimiques. La réaction d'oxydation à l'anode comprend une réaction électrochimique:



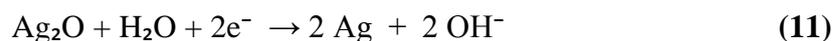
Suivie d'une réaction de dissolution de l'espèce formée selon:



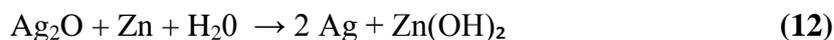
Soit, à l'anode, la réaction globale:



La réaction de réduction à la cathode est:



Ce qui donne la réaction globale de décharge:



L'examen des deux réactions électrochimiques (10) et (11) conduit aux mêmes remarques que lors de la décharge des piles au mercure: il y a consommation d'eau à la cathode pour former des ions hydroxyles et consommation de ces ions hydroxyles à l'anode pour former à nouveau l'eau consommée à la cathode.

2.1.3.4. Caractéristiques

La **tension maximale** des piles zinc-oxyde d'argent en circuit ouvert, calculée à l'aide de la variation d'enthalpie libre dans le cas des réactions globales (7) et (12) qui sont respectivement de -309,3 kJ et -305,2 kJ donne une tension thermodynamique de 1,603 et 1,582 V, valeurs en bon accord avec celles mesurées, proches de 1,6 V par élément (**Figure 11**).

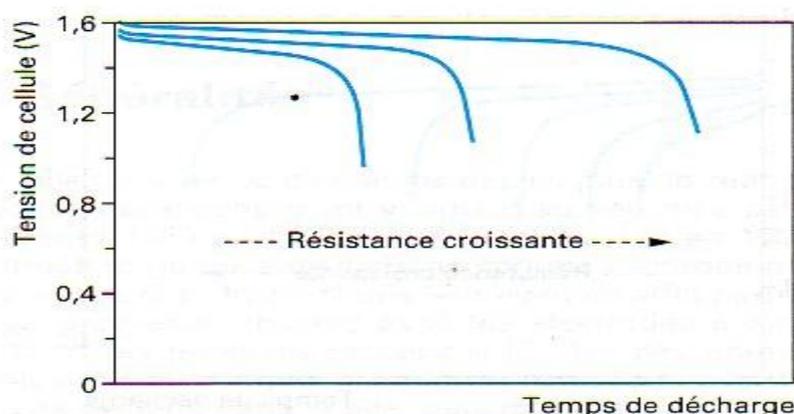


Figure 11 : Courbe de décharge typique pour une pile zinc –oxyde d’argent.

Les réactions que nous avons écrites permettent de calculer l'énergie spécifique théorique de ce type de pile, à partir de la capacité massique théorique selon la réaction globale de décharge et la tension de couple prise égale à 1,60 V (**tableau 3**).

Tableau 3 : Caractéristiques théoriques des piles Zn/ Ag₂O		
Capacité massique (Ah/Kg)	Tension (V)	Energie massique (Wh/Kg)
170,1[réaction(12)]	1,60 V	272
180,4[réaction(7)]		289

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles à l'argent est d'environ 100 Wh/kg (valeurs recueillies entre 50 à 140 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 395 Wh/dm³ (valeurs recueillies entre 300 à 510 Wh/dm³ suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire une masse volumique moyenne de 3,95 g/cm³.

La particularité de cette pile est d'avoir une très bonne stabilité de la tension en circuit ouvert, aussi bien en fonction de la durée de stockage qu'en fonction de la température, ce qui justifie son emploi occasionnel comme pile de référence.

L'autodécharge des piles à l'argent est assez faible. Entre +20°C et 45°C la perte de capacité en stockage est à peine augmentée; elle est de l'ordre de 1 % environ par mois pendant 24 mois.

2.1.3.5. Applications et formats

Les piles à l'argent sont adaptées dans les applications pour lesquelles les régimes de décharge sont élevés. Les grandes énergies massique et volumique que l'on obtient avec ces systèmes en font un système de choix pour la réalisation de boutons ayant de bonnes performances.

Les applications actuelles sont encore multiples : petites lampes de poche, désignateurs lasers de poche, cellules d'appareils photographiques, posemètres, calculatrices, montres, instrumentation. Elles sont aussi utilisées pour des applications militaires spécifiques : la propulsion des torpilles électriques, l'alimentation des intensificateurs de lumière, les bouées actives, les systèmes de secours, les systèmes de surveillance, certains capteurs de sécurité, etc.

Les piles zinc-oxyde d'argent ont été fabriquées en quantités importantes principalement dans les formats « bouton ». En ce qui concerne les applications spéciales, elles ont un format propre, adapté à chaque cas et généralement de type prismatique.

2.1.4. LES PILES ZINC-AIR

2.1.4.1. Généralités

Les piles zinc-air sont connues depuis plus de cent ans, mais les réalisations pratiques n'ont vraiment eu lieu qu'à partir du début des années 1930 quand Heise & Schumacher en 1932 ont utilisé une structure poreuse de carbone comme électrode à air; l'utilisation d'un goudron hydrophobe leur avait en effet permis d'éviter le noyage progressif observé avec les électrodes à air comportant des structures poreuses carbonées. Un des grands avantages des piles zinc-air est que le composé réactif cathodique, l'oxygène, n'est pas contenu dans la pile mais dans l'air environnant, libérant de la place et de la masse pour mettre une plus grande quantité de composé anodique et aboutir à des énergies massiques élevées. Cependant, la place libérée ne peut être significative que si les régimes de décharge recherchés sont faibles (par exemple lors de décharges en un temps supérieur à 10 heures). La réduction de l'oxygène à la cathode doit en effet avoir lieu sur une structure d'électrode non consommable, mais adaptée à cette réduction, et de surface d'autant plus grande que l'on cherchera à débiter des courants importants.

Il est ainsi possible, avec les systèmes zinc-air fonctionnant à faible régime, d'obtenir des densités d'énergie très élevées, de 150 à 350 Wh/kg (avant décharge). Il faut en effet remarquer que la décharge de ces piles conduit à fixer l'oxygène de l'air, et à stocker les produits de réaction qui alourdissent la pile de façon significative lors de cette décharge; cet alourdissement peut atteindre plus de 20 % entre le début et la fin de la décharge. Il est également nécessaire de prévoir l'augmentation de volume des matières actives du fait de la fixation de l'oxygène.

Ces fortes densités d'énergie, associées aux faibles coûts des matériaux font que le coût du wattheure des piles zinc-air est parmi les plus bas des piles existantes. À cet avantage de forte densité d'énergie s'ajoute l'aptitude des systèmes fonctionnant en milieu alcalin fort, dont la tension de décharge présente un plateau de pente assez faible; cependant, la polarisation de son électrode à air reste élevée. Ce type de pile présente par ailleurs une bonne sécurité de fonctionnement et une faible pollution de l'environnement (oxyde de zinc, potasse et eau) lors de son élimination après usage, si le zinc ne contient pas de mercure.

Les piles zinc-air ont été beaucoup développées après la mise au point de composés polymères fluorocarbonés, dans le cadre des activités de recherche et développement initiées pour la conquête spatiale (années 1960 et début des années 1970). Ces composés fluorocarbonés ont permis de réaliser des électrodes à air dont la stabilité des performances en fonctionnement était suffisante pour conduire à des réalisations industriellement viables.

Les éléments fabriqués à travers le monde ont des capacités qui vont de quelques milliampèreheures (bouton) à plus d'un million d'ampèreheures (prismatique).

La matière active cathodique (pôle positif) est constituée par l'oxygène de l'air environnant; l'oxygène n'est donc pas stocké dans la pile. La pile présente une ouverture pour l'accès de l'oxygène à l'électrode afin de permettre sa réduction.

Le milieu électrolytique est une solution alcaline de potasse concentrée, qui n'est pas consommée par la réaction de décharge de la pile.

La matière active anodique (pôle négatif) est constituée par du zinc, sous la forme soit métallique, soit de poudre de zinc gélifiée dans des conditions habituelles que l'on trouve dans la technologie des piles salines ou alcalines par exemple.

2.1.4.2. Constituants

La masse cathodique (Figure 12) est constituée d'une structure poreuse de carbone (contenant éventuellement un catalyseur de réduction de l'oxygène) comportant un polymère hydrophobe afin de constituer une interface dite à « triple contact ». Afin que la réaction de réduction de l'oxygène de l'air ait lieu, il faut en effet que l'oxygène arrive au contact de la structure poreuse conductrice électronique (apport d'électrons) en même temps que les espèces ioniques formées sont évacuées dans un milieu d'accueil (l'électrolyte). Pour assurer une arrivée d'oxygène en quantité suffisante et rapidement pour des régimes de décharge élevés, il faut éviter que la surface conductrice électronique de la cathode soit complètement noyée dans un électrolyte liquide « massif » ; l'oxygène dissous serait en effet très rapidement épuisé et son apport par diffusion très faible compte tenu des distances à franchir dans ce cas. Le rôle du composé hydrophobe est ainsi d'assurer la stabilité de ces films d'électrolyte aqueux qui se forment dans le milieu poreux carboné; ces films sont responsables du bon fonctionnement de l'électrode à air.

L'électrode à air doit donc avoir une structure à grande surface développée afin de favoriser la formation de films d'électrolyte sur les surfaces conductrices. L'interface entre ces films d'électrolyte et les surfaces conductrices électroniques constitue quasiment la totalité de la zone active pour la réaction de réduction de l'oxygène. La stabilité de ces films d'électrolyte d'épaisseur micrométrique est un point clé qui permet de garantir la stabilité des performances de la pile lors de décharges à courant élevé notamment, ou sur de longues durées.

La matière active anodique est de la poudre de zinc, amalgamé ou non, de haute surface spécifique et gélifié par des agents comme la CMC (carboxy méthyl cellulose) ou d'autres liants de type polymère. Comme dans le cas des piles Leclanché, des additifs ont été utilisés afin de déplacer le potentiel de dégagement de l'hydrogène et de réduire la corrosion, responsable de l'autodécharge de la pile. L'additif principal est le mercure (généralement jusqu'à 10 % en masse au maximum).

Le milieu électrolytique est habituellement une solution concentrée de potasse, mais celle-ci est parfois remplacée par de la soude (30 à 45 % en masse).

Lors de la décharge, ni le solvant (l'eau), ni l'électrolyte n'est consommé au niveau de la réaction globale de décharge. Du fait des ions hydroxydes formés à la cathode, il y a un flux de ces ions qui s'établit de la cathode vers l'anode lors de la décharge.

Certaines piles zinc-air utilisent un électrolyte salin du même type que celui utilisé dans les piles salines Zn/MnO₂.

Du fait de l'accès de l'air environnant à l'intérieur de la pile, qui contient un électrolyte de potasse concentrée, il est nécessaire d'introduire un dispositif de décarbonatation de l'air entrant afin d'éviter que le dioxyde de carbone ne soit fixé par la potasse sous la forme de carbonate de potassium. La carbonatation de l'électrolyte dégrade en effet ses propriétés et, par conséquent, le fonctionnement de la pile. Ce dispositif n'est cependant nécessaire que dans les piles dont le fonctionnement en décharge est prévu sur de longues périodes. Dans le cas de piles utilisées à régime élevé (décharge en un temps court). La carbonatation de l'électrolyte n'a pas le temps d'avoir un effet suffisamment important pour diminuer ses caractéristiques de façon notable.

Enfin, lors du stockage, afin d'éviter la dégradation de l'électrolyte avant utilisation de ces piles zinc-air, un opercule est obturé par un système que l'utilisateur peut ouvrir ou enlever pour « amorcer » fonctionnement de la pile; l'air peut alors pénétrer et permettre l'établissement des réactions électrochimiques de décharge. Parfois même, l'électrolyte est présent sans l'eau nécessaire qui est ajoutée au moment de l'amorçage en vue de son utilisation.

Le séparateur est identique aux précédents.

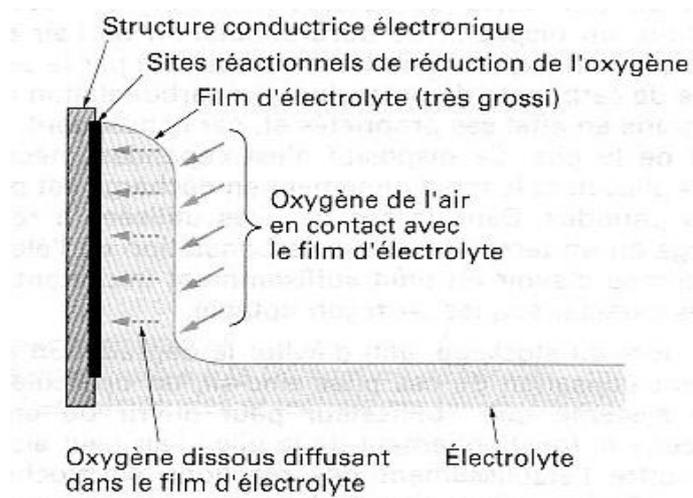
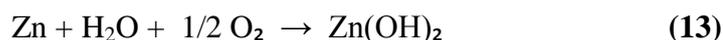


Figure 12 : Schéma de base du fonctionnement d'une électrode à air.

2.1.4.3. Réaction globale de décharge

La réaction globale de la décharge d'une pile zinc-air peut s'écrire:

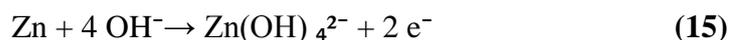


Ou encore:

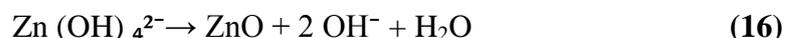


Cette réaction conduit à la formation d'oxyde de zinc partiellement soluble dans l'électrolyte alcalin concentré utilisé.

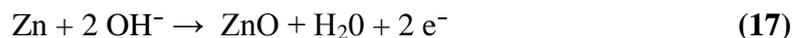
Cette réaction globale est la résultante de deux réactions électrochimiques. La réaction d'oxydation à l'anode comprend une réaction électrochimique :



Suivie d'une réaction de dissociation de l'espèce formée:



Soit à l'anode, la réaction globale:



La réaction de réduction à la cathode est:



L'examen des réactions électrochimiques (17) et (18) montre que, lors de la décharge, il y a consommation d'eau à la cathode pour former des ions hydroxydes et consommation de ces ions hydroxydes à l'anode pour reformer l'eau.

2.1.4.4. Caractéristiques

La tension maximale des piles zinc-air en circuit ouvert, calculée à l'aide de la variation d'enthalpie libre des réactions globales (13) et (14) est respectivement de -316,3 kJ et de -320,5 kJ, soit une tension thermodynamique de 1,62 V [réaction (13)] à 1,64 V [réaction (14)], supérieure aux valeurs mesurées expérimentalement de 1,2 à 1 A V par élément.

La caractéristique de décharge d'une pile de ce type est obtenue sur résistance de valeur constante; l'allure des courbes est représentée sur la (Figure 13).

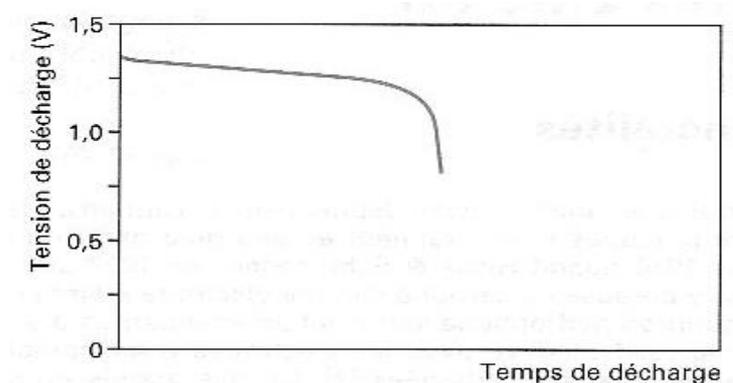


Figure 13 : Courbe de décharge typique pour une pile zinc-air.

Les réactions que nous avons écrites permettent alors de calculer l'énergie spécifique théorique de la pile, à partir de la capacité massique théorique selon la réaction globale de décharge et la tension de couple calculée ci-dessus (**tableau 4**).

Tableau 4 : Caractéristiques théoriques des piles Zinc-air.		
Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
641,6 [réaction (18)]	1,62	1 039
819,8 [réaction (19)]	1,64	1344
L'oxygène n'étant pas contenu dans la Pile, son poids n'est pas pris en compte dans le calcul de l'énergie massique théorique.		

Dans la pratique, en moyenne, **l'énergie massique** des piles zinc-air est d'environ 230 Wh/kg (valeurs recueillies entre 150 à 350 Wh/kg suivant les constructions utilisées pour 400 Wh/dm³ (valeurs recueillies entre 180 à 700 Wh/dm³ suivant les constructions utilisées). c'est-à-dire pour une masse volumique moyenne de 1,74 g/cm³.

2.1.4.5. Application et formats

Les piles zinc-air sont principalement utilisées pour la réalisation de sources d'énergie dans les applications pour lesquelles on recherche de longues durées de décharge (régimes plutôt faibles) ; dans ces conditions elles permettent les coûts d'usage les plus bas.

Ces piles sont encore utilisées maintenant dans des applications industrielles comme la signalisation des chemins de fer et les clôtures électriques pour le bétail, l'alimentation des aides auditives, des petits systèmes électroniques portables comme les calculatrices et les montres.

Peu d'applications militaires semblent faire appel à cette source d'énergie, principalement du fait que, dans la plupart de ces applications, la puissance demandée est généralement importante.

Les piles zinc-air ont été fabriquées en quantités importantes principalement dans deux types de formats: les formats « bouton » et prismatiques, ces derniers principalement pour les applications industrielles. Quelques tentatives de réalisation de prototypes au format cylindrique avaient été tentées, mais ces produits n'ont pas eu d'essor industriel (Wonder en France). [9]

2.2. EXEMPLES DES PILES AU LITHIUM

2.2.1. PRESENTATION GENERALE

Dans les travaux menés pour améliorer les sources d'énergie électrochimiques, les chercheurs et les ingénieurs ont étudié la plupart des éléments et compositions des éléments disponibles. La recherche d'énergies massiques et/ou volumiques importantes est directement liée à l'étude et la sélection des matériaux actifs d'électrode, par le choix de ceux qui permettent de fortes capacités massiques aussi bien qu'un potentiel le plus bas possible pour les matériaux d'anode et le plus haut possible pour les matériaux de cathode.

Sur le plan idéal, il faudrait prendre le lithium qui a le potentiel le plus négatif et la plus forte capacité massique des matériaux d'anode solides d'une part et le fluor qui a le potentielle plus élevé et la capacité massique des matériaux de cathode la plus importante (+ 2,87 V/ENH et 1410,65 Ah/kg). S'il était possible de faire fonctionner une telle pile, l'élément aurait une tension de 5,91 V environ, alors que l'énergie massique théorique serait alors de 6 106Wh/kg. L'énergie massique pratique pourrait atteindre 1500Wh/kg à 2000 Wh/kg. Malheureusement, l'utilisation (ainsi que la manipulation) du fluor est difficile et dangereuse, et relève de technologies sophistiquées, alors qu'au plan électrochimique les fluorures sont généralement bloquants du fait de la formation de couches très isolantes, ionique et électronique.

La recherche de capacités massiques importantes pour les matériaux d'anode a donc tout naturellement conduit les scientifiques à sélectionner le lithium, matériau solide à la température ambiante (température de fusion: 180,5 °C). Ce métal alcalin est le plus électropositif et a, de ce fait, un potentiel d'électrode parmi les plus négatifs.

2.2.2. LES CARACTERISTIQUES DU LITHIUM

À température ambiante, les principales caractéristiques du lithium sont les suivants:

Tableau 5 : les principales caractéristiques du lithium.	
Potentiel d'électrode (calculé sur la base d'une enthalpie libre de $- 293\ 750\ \text{J/mol}$ à 25°C)	- 3,045 V/ENH
Capacité massique	3 861,67 Ah/kg
Capacité volumique	2 062,13 Ah/dm ³
Masse volumique	0,534 g/cm ³
Capacité thermique Massique	3,57 J/g (0,852 cal/g)
Résistivité à $20\ \text{C}^\circ$	9,35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$

Le potentiel très négatif du lithium lui conférant une réactivité élevée, il a été nécessaire d'étudier des électrolytes tel que Les travaux sur les électrolytes utilisables avec le lithium ont ainsi commencés au début des années 1960, alors que les premières piles au lithium étaient commercialisées au début des années 1970, tout d'abord dans certaines applications militaires, puis civiles ensuite.

Depuis le début des travaux, les progrès ont été très importants. Des piles de plusieurs dizaines de milliampères-heures (piles bouton pour les montres et calculatrices par exemple) à la dizaine de milliers d'ampères-heures (source d'énergie de secours dans certaines applications militaires) ont été réalisées et utilisées.

2.2.3. DIFFERENTS COUPLES DE PILES FABRIQUEES

La variété des piles au lithium est grande; les différents couples électrochimiques primaires qui ont été ou sont encore fabriqués sont les suivants:

- Li/CF_x ;
- Li/SO₂ ;
- Li/SOCl₂ et Li/SO₂Cl₂ ;
- Li/Ag₂CrO₄ et Li/Ag Cl ;

- Li/CuO, Li/CuS et Li/Cu₄O(PO₄)₂ ;
- Li/ MnO₂ ;
- Li/FeS₂ et Li/FeS ; LiN₂O₅ ;
- Li/I₂ .

D'autres ont simplement fait l'objet de travaux de base:

- Li-BrF₃ ;
- Li-Bi₂Pb₂O₅ et Li-Bi₂O₅ ;
- Li-CrOx ;
- Li-H₂O et Li-H₂O₂ ;
- Li-PbI₂ et Li-PbS.

La classification des piles au lithium peut être faite selon la nature des matériaux de cathode, en distinguant, par exemple, les piles à cathode solide des piles à cathode liquide (ou soluble) ; il existe également des piles à électrolyte solide telles que les piles lithium-iode utilisées dans les stimulateurs cardiaques (Li-I₂), ainsi que d'autres versions comportant une cathode de composé au plomb (PbI₂, PbS) .

2.2.4. PILES A CATHODE LIQUIDE

Le fonctionnement vient de la particularité du lithium (très réactif) à se recouvrir d'une couche de passivation par réaction directe avec la cathode liquide, lors du remplissage de la pile avec la solution électrolytique comportant donc le matériau de cathode. La mise en contact direct de l'anode et de la cathode dans une pile doit en principe conduire à une autodécharge complète de celle-ci. Cependant, dans le cas présent, la formation d'une fine couche de passivation conductrice ionique non conductrice électronique permet, d'une part, d'arrêter l'autodécharge et, d'autre part, d'effectuer la décharge de la pile lors d'une utilisation du fait de sa conductivité ionique. La cathode liquide sert par ailleurs de solvant de l'électrolyte, qui est généralement du tétrachloroaluminate de lithium LiAlCl₄ dans le cas de la pile au chlorure de thionyle (Li-SOCl₂) ou du bromure de lithium LiBr dans le cas de la pile lithium-dioxyde de soufre (Li-SO₂).

2.2.5. PILES A CATHODE SOLIDE

Leur fonctionnement est plus classique en ce sens qu'il comporte un solvant d'électrolyte de type organique, ou mélange de solvants organiques (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, diméthoxyéthane, gamma-butyrolactone, etc.) dans lequel est dissous un sel de lithium: LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiClO₄, etc.

L'utilisation de ces piles au lithium est sans cesse croissante, notamment dans les applications portables ou portatives, pour lesquelles la compacité de la source d'énergie est un point crucial.

Seules les piles qui ont fait l'objet de fabrications industrielles significatives seront examinées en détail dans cette partie.

2.2.6. LES AVANTAGES

Les avantages des piles au lithium sont d'avoir une énergie massique bien plus élevée que les piles classiques à anode de zinc, mais aussi d'avoir un potentiel d'élément généralement plus élevé (réduction du nombre d'élément dans les packs pour les tensions élevées), une plage de température de fonctionnement qui peut être plus grande (les piles lithium-chlorure de thionyle peuvent fonctionner jusqu'à - 40 °C) et une aptitude au stockage bien meilleure (très faible autodécharge; pour les piles lithium-oxyde de cuivre, la perte de capacité réellement mesurée est de l'ordre du pour-cent sur une période de dix ans).

2.2.7. LES INCONVENIENTS

L'inconvénient majeur des piles au lithium apparaît lors de leur fabrication. La réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau, de l'oxygène en présence d'eau, de l'azote en présence d'eau est telle qu'il est nécessaire de les fabriquer dans des conditions adaptées afin d'obtenir les performances voulues. Notamment, leur fabrication en salle sèche est une quasi-obligation, ce qui conduit à des investissements très supérieurs à ceux effectués pour les piles classiques. La réduction de leur coût de fabrication ne pourra donc être effective que si ces mêmes fabrications atteignent des volumes suffisants pour amortir les investissements supérieurs liés à la mise en œuvre de ces nouveaux systèmes.

2.2.8. PILES LITHIUM-DIOXYDE DE SOUFRE (Li/SO₂)

2.2.8.1. Généralités

Les piles lithium-dioxyde de soufre (Li/SO₂) font partie des piles à cathode liquide; le dioxyde de soufre est en effet liquide sous de faibles pressions (quelques bars à la température ambiante) et est mélangé à de l'acétonitrile pour pouvoir dissoudre, en quantité suffisante, le bromure de lithium qui servira d'électrolyte.

Les premiers brevets décrivant ce type de pile sont américains et datent de 1969 et 1971.

La cathode de cette pile est composée d'un collecteur métallique sur lequel est empâté un mélange de poudre de carbone et de liant afin de former une structure poreuse carbonée pouvant accueillir les produits de la réaction de décharge. Dans la pile Li/SO₂, le dioxyde de soufre est réduit en dithionite de lithium, peu soluble dans le milieu liquide utilisé, qui précipite dans la porosité de cette électrode; l'oxydation de l'anode de lithium métallique pendant la décharge de la pile fournit les ions lithium qui forment le produit de réaction cité.

2.2.8.2. Constituants

La matière active cathodique est constituée par le dioxyde de soufre (SO₂) qui, associé à l'acétonitrile, sert en même temps de solvant de l'électrolyte.

La masse active anodique est constituée d'un feuillard de lithium métallique d'environ 50 µm utilisé tel quel, ou plaqué sur un micro déposé métallique servant de collecteur électronique. La réaction directe du lithium avec le SO₂ lors du remplissage conduit à la formation d'une couche passive de dithionite de lithium qui empêche toute progression de l'autodécharge de la pile ainsi réalisée. Dans le cas des piles développées pour la fourniture de puissances élevées, l'épaisseur du lithium est alors réduite à environ 20 µm.

Le milieu électrolytique utilise le dioxyde de soufre comme solvant (qui est également le composé cathodique). Cependant, la mauvaise solubilité du bromure de lithium dans le dioxyde de soufre a conduit à l'ajout d'acétonitrile et parfois également de carbonate de propylène (de 20 à 40 % en masse). L'ajout de ces cosolvants assure qu'une concentration suffisante du sel soit atteinte (généralement à partir de 1 M) ainsi qu'une conductivité ionique élevée; la variation de la conductivité ionique avec la température est d'ailleurs relativement faible (baisse d'environ 30 % seulement entre + 25 °C et - 25 °C). Du fait de l'utilisation de SO₂ gazeux dans les conditions normales de température et de pression, la pile doit être hermétique car la pression interne atteinte est de l'ordre de quelques bars à 25°C. Ce type de pile n'est cependant pas utilisable aisément lorsque la température dépasse 60 °C, car la pression interne dépasse alors la dizaine de bars et un conteneur approprié doit être utilisé pour assurer des conditions de sécurité acceptable par l'utilisateur.

Le solvant de l'électrolyte (SO₂) est consommé pendant la décharge et l'optimisation des quantités des deux solvants, ainsi que de la concentration en sel, doit être effectuée judicieusement pour l'application envisagée.

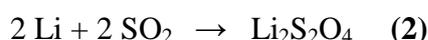
Le séparateur, comme dans la plupart des piles au lithium, est constitué d'un film de polypropylène microporeux ou d'un non-tissé de fibres de verre, lesquels allient solidité et résistance à la perforation ainsi qu'une porosité suffisante pour accueillir l'électrolyte nécessaire au fonctionnement de la pile.

2.2.8.3. Réaction globale de décharge

Dans tous les systèmes comportant une anode de lithium, la réaction d'oxydation est :



La réaction globale qui est généralement acceptée pour la décharge de cette pile peut s'écrire de la façon suivante:

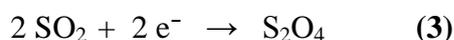


Cette réaction conduit à la formation de dithionite de lithium qui précipite dans la structure poreuse de la masse cathodique, en remplissant petit à petit sa porosité.

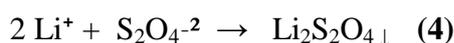
Cette réaction globale est la résultante de deux réactions électrochimiques:

- la réaction d'oxydation à l'anode, et passage en solution des ions lithium formés (réaction (1)) ;

-la réaction électrochimique de réduction à la cathode:



Qui est suivie par une réaction de précipitation du dithionite de lithium dans le poreux de carbone de l'électrode positive:



L'examen de ces deux réactions électrochimiques montre que la pile ne consomme pas les ions de l'électrolyte; il y a un simple transfert d'ions lithium de l'anode vers la cathode où précipite le sel de dithionite de lithium formé.

2.2.8.4. Caractéristiques

La tension des piles lithium-dioxyde de soufre, mesurée en circuit ouvert, a une valeur entre 2,91 et 3,1 V. Nous pouvons déduire de ces valeurs une variation d'enthalpie libre de - 561,54 à - 598,2 kJ au moins, suivant la réaction que l'on considère.

Les réactions que nous avons écrites (2,3) permettent de calculer **la capacité massique théorique** correspondante. Nous avons reporté dans le **tableau 6** cette capacité massique théorique, la tension de couple calculée et l'énergie massique théorique déduite.

Tableau 6 : Caractéristiques des piles Li / SO₂			
Caractéristiques	Capacité massique (Ah /Kg)	Tension (V)	Energie massique (Wh/Kg)
Théorie	377.5	2,91 3,1	1098 1170
Pratique		2,91 ocv (tension en circuit ouvert) 2,9 à 2,6	180 à 310 Suivant les régimes de décharge utilisés

Dans la pratique, en moyenne, **l'énergie massique** des piles lithium-dioxyde de soufre est d'environ 250Wh/kg (valeurs recueillies entre 180 à 310Wh/kg suivant les constructions utilisées)

pour 405 Wh/dm^3 (valeurs recueillies entre 280 à 490 Wh/dm^3 suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire une masse volumique moyenne pour ce type de pile de $1,6 \text{ g/cm}^3$.

La particularité de ces piles est d'avoir une très bonne stabilité de la tension, même à des **courants de décharge** élevés, ainsi qu'une large gamme de courants de décharge possible (**figure 14**).

Leur **autodécharge** est faible du fait de la formation d'une couche de passivation à la surface du lithium en stockage; à $+ 20 \text{ °C}$ cette perte de capacité est de l'ordre de 1% par an. Comme dans le cas de toutes les piles au lithium à cathode liquide, le film de passivation cité peut conduire à un phénomène d'« effet retard » à l'établissement de la tension; son épaisseur croît en effet avec la température.

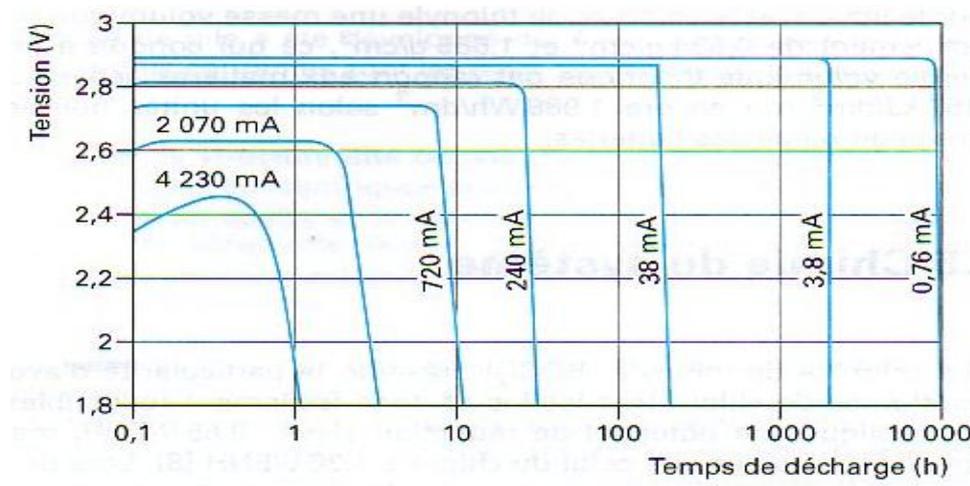


Figure 14 : Courbes de décharge d'une pile Li/SO₂.

Et le temps de stockage, créant une résistance interne d'autant plus grande que l'épaisseur du film formé est importante. Ce retard peut être éliminé en effectuant une prédécharge à fort courant qui, comme dans le cas des piles lithium-chlorure de thionyle, rompt le film formé et permet alors une décharge dans des conditions normales.

2.2.8.5. Applications et formats

Les piles lithium-dioxyde de soufre ne sont fabriquées qu'en format cylindrique à électrodes spiralées, particulièrement dans les formats courants: R6, R14, R20.

Les applications sont surtout militaires car les conditions de sécurité d'utilisation sont assez sévères et apparaissent trop contraignantes à l'utilisateur civil. Cependant, l'évolution des conditions d'utilisation de toutes les piles et accumulateurs ces dernières années font qu'un regain d'intérêt pour cette technologie peut se justifier pour certaines applications dans lesquelles les conditions d'utilisations sont strictes.

Les applications militaires concernent les radiocommunications, les systèmes d'observation de nuit, les détecteurs, les équipements électroniques portables, les systèmes de surveillance, les bouées actives et certains missiles.

2.2.9. PILES LITHIUM DOXYDE DE MANGANESE (Li/MnO₂)

2.2.9.1. Généralités

La pile lithium-dioxyde de manganèse (Li/MnO₂) a été une des premières piles au lithium à cathode solide à être utilisée commercialement, dès 1976, du fait de ses caractéristiques intéressantes en termes de performances, mais aussi de coût. L'oxyde de manganèse conduit à une pile dont la tension est de l'ordre de 3 V en circuit ouvert, et cette tension élevée lui confère d'emblée une forte énergie massique, au moins le double de celle des piles alcalines.

Très approximativement, à format de pile et tension équivalents (deux éléments en série pour les systèmes classiques salins et alcalins), si les piles alcalines ont des temps de décharge environ double de ceux obtenus avec des piles salines, les piles Li/MnO₂ permettent des temps de décharge au moins deux fois supérieurs à ceux des piles alcalines; dans certaines conditions, cette supériorité peut atteindre près de dix fois. De plus, leur tension moyenne de décharge de l'ordre de 2,8V est également supérieure à la tension moyenne de décharge des éléments conventionnels qui est de l'ordre de 2 x 1,2 V (deux éléments en série).

Ce type de pile présente de bonnes caractéristiques de conservation en stockage et permet une large gamme de température d'utilisation. Il apparaît comme un remplaçant de la pile l'oxyde d'argent zinc, notamment dans les applications en photographie.

2.2.9.2. Constituants

La matière active cathodique est constituée par un mélange de dioxyde de manganèse, de noir d'acétylène et d'un polymère comme le Téflon, l'ensemble étant comprimé pour former la cathode. De nombreuses études ont été réalisées afin d'identifier l'oxyde manganèse le plus actif en milieu organique; il a été notamment établi qu'un traitement thermique de déshydratation à au moins 250 °C était nécessaire, si l'on voulait obtenir un matériau de capacité massique élevée pour les utilisations dans des piles au lithium.

Ce traitement thermique fait cependant décroître la tension de cellule en circuit ouvert ainsi que la tension moyenne de décharge mais assure au matériau de cathode une meilleure stabilité en stockage. La tension baisse d'autant plus que la température de traitement utilisée est élevée, mais cette variation n'est cependant que de 200 à 300 mV. Il a ainsi été établi que la structure gamma apparaît comme la structure la plus active en milieu organique, mais les structures bêta et bêta gamma présentent également de l'intérêt par leurs capacités de décharge qui peuvent être supérieures pour des tensions de fin de décharge assez basses.

La matière active anodique est constituée par du lithium métallique sous la forme d'une feuille mince utilisée tel que, ou plaquée sur un micro déposé métallique servant de collecteur électronique. Pour des productions significatives, l'assemblage des électrodes ainsi que leur mise en boîtier sont effectués en salle sèche afin d'éviter une reprise d'eau, néfaste à un bon fonctionnement du système.

Le milieu électrolytique est généralement une solution de perchlorate de lithium dans un mélange de solvants organiques comme le carbonate de propylène avec le 1,2 diméthoxyéthane dont la conductivité est un peu supérieure à 0,01 S/cm pour un mélange 1:1 à la température

ambiante. Cependant d'autres solvants peuvent être utilisés comme la gamma-butyrolactone et le diméthylsulfoxyde, ou alors d'autres sels de lithium comme le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 . Les solvants utilisés sont distillés sous vide afin d'éliminer la plus grande partie de l'eau présente, alors que les sels sont séchés sous vide à température élevée. La préparation des électrolytes est effectuée soit en boîte à gants sous atmosphère contrôlée, soit en salle sèche.

Le séparateur utilisé dans cette pile est un non-tissé de fibres de polypropylène ou un film microporeux.

2.2.9.3. Réaction globale de décharge

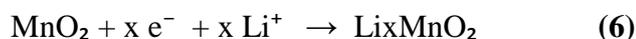
La réaction globale de décharge est une réaction à un seul électron par motif dioxyde de manganèse; elle peut s'écrire:



Cette réaction, dans laquelle le métal de transition, le manganèse, passe de l'état d'oxydation (IV) à l'état d'oxydation (III), conduit à la formation d'un oxyde de manganèse lithié.

Au plan électrochimique, cette réaction globale est la résultante de deux réactions:

- la réaction d'oxydation à l'anode avec passage en solution des ions lithium formés [réaction (1)] ;
- la réaction électrochimique de réduction à la cathode. La réaction d'insertion d'ions lithium dans la structure du matériau de cathode s'écrit généralement:



Avec : $0 \leq x \leq 1$.

2.2.9.4. Caractéristiques

La tension maximale des piles Li/MnO_2 , en circuit ouvert, peut se calculer également à l'aide de la variation d'enthalpie libre de la réaction globale; cependant, elle n'est pas bien identifiée. En s'appuyant sur les valeurs mesurées de tension en circuit ouvert de 3,5 V l'enthalpie libre de formation du composé d'intercalation du lithium dans la structure du dioxyde de manganèse aurait une valeur inférieure ou égale à - 337,7 kJ, à la température ambiante. Les mesures effectuées sur les piles montrent que leur tension d'utilisation est généralement de 2,7 à 2,9V pour des régimes de décharge moyens, et leur tension pratique en circuit ouvert un peu au-dessus de 3 V. Dans le cas d'un dioxyde de manganèse traité thermiquement à 100°C, une tension de 3,5 V a été mesurée à très faible régime, avec cependant une réduction importante de la capacité disponible.

Les réactions que nous avons écrites permettent de calculer **les énergies spécifiques théoriques**. Nous avons reporté dans le (**tableau7**) les capacités massiques théoriques et les tensions de couple calculées, à partir des réactions et des valeurs de variation d'enthalpie libre. Les énergies massiques théoriques déduites sont reportées dans la dernière colonne.

Tableau 7 : Caractéristiques théoriques des piles Li/MnO₂			
Caractéristique	Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Théorie	285.5	3.5	999
Pratique		2.9 ocv (tension en circuit ouvert) 2.7 à 2.8	135 à 330 Suivant la conception et les régimes de décharge utilisés

Dans la pratique, en moyenne, **l'énergie massique** des piles Li/MnO₂ est d'environ 205 Wh/kg (valeurs recueillies entre 135 à 330 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 455 Wh/dm³ (valeurs recueillies entre 305 à 710 Wh/dm³ suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire une masse volumique de 2,2 g/cm³ en moyenne.

La particularité de ces piles est d'avoir une très bonne aptitude à la conservation de la charge; leur **autodécharge** n'est en effet que de l'ordre de quelques pour-cent par an. Cependant, le fonctionnement de cette pile en dessous de la température de - 20 °C conduit à une perte de capacité importante, mais de très faibles courants permettent d'obtenir des capacités encore raisonnables jusque vers - 50 °C. Cette pile serait cependant sensible à de très faibles Courants de

« Recharge » accidentels ou non, qui provoqueraient des dégâts importants sur ses caractéristiques.

2.2.9.5. Applications et formats

Elles sont nombreuses et concernent notamment des applications civiles comme dans les montres, les appareils photo, les calculatrices, le maintien mémoire CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconducteur), les horloges électroniques, la télémétrie, les compteurs de chaleur, les alarmes électroniques, mais aussi des applications industrielles et militaires. Dans les technologies permettant des puissances supérieures, les applications sont alors les lecteurs comportant des moteurs électriques, les flashes photo, les jouets et la petite électronique.

Ces piles ont été fabriquées essentiellement dans des formats bouton, cylindriques et prismatiques, pour des applications à faible ou moyenne puissance. Les capacités réalisées sont plutôt modestes: de l'ordre de quelques centaines de milliampères-heures jusqu'à la dizaine d'ampères-heures. La technologie utilisée pour les éléments cylindriques est généralement de type bobine inversée, mais la technologie à électrodes spiralées est parfois utilisée. Compte tenu de

l'intérêt que peut présenter ce couple électrochimique, des prototypes de pile de plus de 100 Ah ont été réalisés dans des formats prismatiques et testés pour des applications aux transmissions.

2.2.10. AUTRES PILES AU LITHIUM

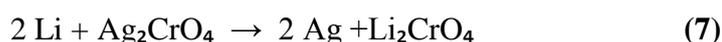
Les paragraphes précédents ont présenté les piles à anode de lithium qui ont été étudiées, développées, et qui sont actuellement fabriquées à travers le monde en quantités significatives. Cependant, beaucoup d'autres couples à anode de lithium ont été étudiés, développés et même fabriqués, même s'ils ne le sont plus actuellement ou le sont encore en très faible quantité pour certains.

2.2.10.1. PILES LITHIUM CHROMATE D'ARGENT

Ce couple a été développé pour les stimulateurs cardiaques ; il a notamment été étudié par la SAFT (Société des Accumulateurs Fixes et de Traction) en France. La faible solubilité des chromates dans les électrolytes organiques ainsi que l'absence de formation de complexes solubles dans ces milieux rend possible le stockage de ces piles ainsi que leur utilisation sur de longues durées, sans perte mesurable de leurs performances électriques. L'électrolyte est constitué de perchlorate de lithium dissous dans du carbonate de propylène à une concentration molaire.

La décharge de telles piles conduit à une courbe commençant avec un potentiel initial d'environ 3,2 V à faible régime et comportant plusieurs plateaux de tension au cours de la décharge; ces différents plateaux correspondent aux divers stades de la réduction du matériau de cathode (2,70 V; 2,45 V; 2,05 V). Le mécanisme de décharge a été étudié de façon détaillée et s'est révélé relativement complexe, car il dépend principalement du régime avec lequel est effectuée la décharge: lente, rapide.

Le schéma réactionnel global lors de la décharge peut s'écrire :



Ces piles ont été fabriquées dans des formats « bouton D, de capacité variable en fonction de l'autonomie souhaitée par l'utilisateur.

Dans une évolution de cette technologie, le remplacement de chromate d'argent par le chromate mixte de bismuth et d'argent a été envisagé. Si la tension de décharge de cette nouvelle pile est très similaire à celle obtenue dans la précédente, la particularité de ce nouveau matériau de cathode est qu'il permet un meilleur fonctionnement à plus haute température (décharges effectuées à 70°C alors équivalentes à celles effectuées à 37 °C) et la pile ne comporte plus que deux plateaux de tension lors de sa décharge: 3,1 et 2,3 V. Le gap plus important entre le premier et le second plateau permet également une meilleure détection de la proximité de fin de décharge de la pile, avertissant de la nécessité de la remplacer. [11]

Tableau 8 : Caractéristiques des piles Li/Ag₂CrO₄			
Caractéristique	Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Théorie	155,06	3,35	496,2
Pratique		3.25 ocv (tension en circuit ouvert) 3,0	Environ 300 (masse volumique du bouton 2,9 à 3,2 g/cm ³)

CHAPITRE II

LES ACCUMULATEURS

1. GENERALITES SUR LES ACCUMULATEURS

1.1. DEFINITION

Un accumulateur (ou générateur électrochimique rechargeable) est un dispositif dont les systèmes redox, notés 1 et 2, doivent être renversables. Il doit pouvoir fonctionner en générateur d'énergie ou pile (temps de décharge) et en récepteur ou électrolyseur (temps de charge). Ces dispositifs sont dénommés générateurs électrochimiques secondaires. Les équations bilan des réactions chimiques d'oxydoréduction qui ont lieu entre les couples 1 et 2 ($E_2 > E_1$) pendant la charge et la décharge sont inverses l'une de l'autre: [3]

Charge : $O_1 + R_2 \rightarrow R_1 + O_2$ (réaction non spontanée)

Décharge : $R_1 + O_2 \rightarrow O_1 + R_2$ (réaction spontanée).

Le terme batterie est alors utilisé pour caractériser un ensemble de cellules élémentaires Rechargeables. Les batteries, représentant le moyen de stockage le plus connu par le grand public, sont très variées et occupent un champ d'applications très vaste. [1]

1.2. CONSTITUANTS D'UN ACCUMULATEUR

L'élément de base d'un accumulateur électrique est constitué d'un électrolyte entourant deux électrodes qui, lors de la charge, sont le siège de deux réactions d'oxydoréduction donnant lieu l'une à une capture et l'autre à une libération d'électrons, le transfert de charge se faisant dans l'électrolyse. Lors de la décharge (production de courant continu), les électrodes sont ramenées à leur état initial. Un accumulateur comprend généralement plusieurs éléments montés en série à l'intérieur d'un bac en plastique, les électrodes (plaques) positives et négatives étant imbriquées. [11]

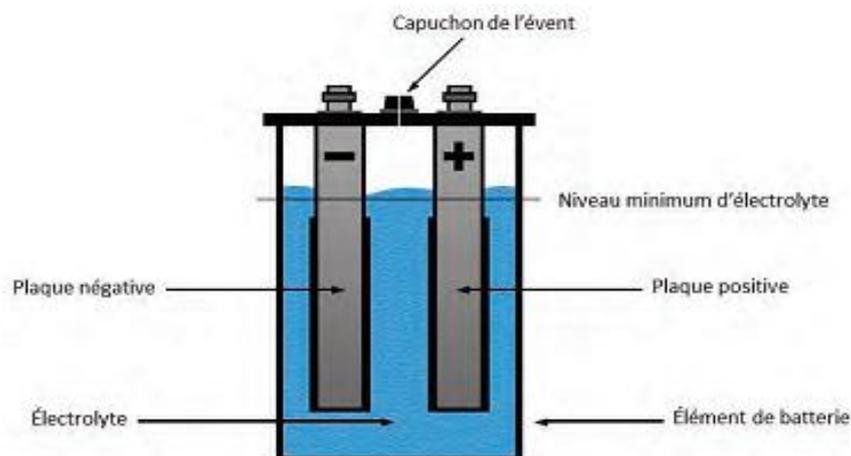


Figure 15 : Coupe d'une batterie.

1.3. CONDITIONS POUR QU'UNE PILE SOIT RECHARGEABLE

La condition de « rechargeabilité » d'un accumulateur est intimement liée à la nature des couples redox mis en jeu. Les produits formés lors du fonctionnement de la pile peuvent être transformés en réactifs de départ par apport d'énergie ($O_1 \rightarrow R_1$ et $R_2 \rightarrow O_2$) si les couples 1 et 2 sont renversables (on dit également parfois réversibles). Les réactions électrochimiques mises en jeu lors de la décharge doivent pouvoir être réalisées en sens inverses pour reformer les matières électroactives de départ, à partir des produits de décharge. On obtient par conséquent la recharge par électrolyse, en imposant entre les électrodes une tension suffisante pour faire fonctionner anodiquement la cathode du générateur et cathodiquement son anode. Cette tension U' est nécessairement supérieure à la f.é.m du générateur car elle doit prendre en compte la chute ohmique dans le dispositif et les surtensions éventuelles (Figure 16 b). On a :

$$U' = E_2 - E_1 + \eta_a + \eta_c + r.i$$

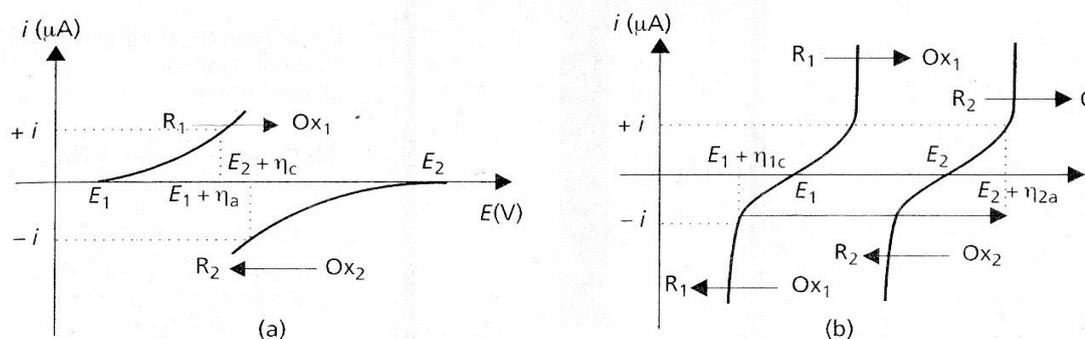


Figure 16a : Charge de l'accumulateur ; 16b : Décharge de l'accumulateur.

Une pile électrochimique (générateur électrochimique primaire) n'est pas rechargeable si un au moins l'un des systèmes électrochimiques mis en jeu n'est pas renversable. Dans la Figure 17, pour la pile Ox_2/R_1 l'oxydation de R_2 est empêchée par l'oxydation du solvant (de l'eau). En réduction, la rechargeabilité peut être gênée par la production d'hydrogène, comme dans le cas des piles au zinc (la réduction de l'eau se produisant à un potentiel proche de celles des ions Zn^{2+} malgré l'importante surtension). [3]

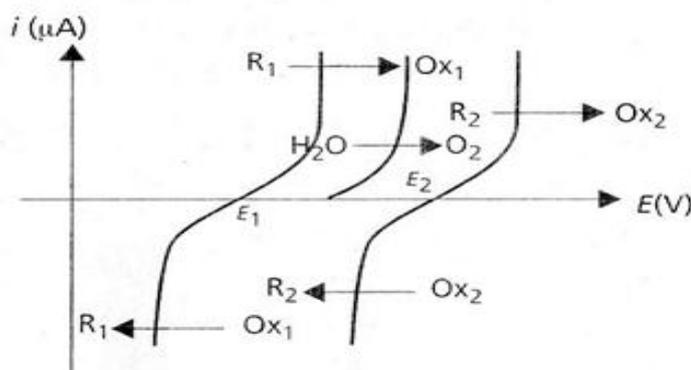


Figure 17 : Oxydation de l'eau gênant la rechargeabilité de la pile Ox_2/R_1 .

1.4. CARACTERISTIQUES

La capacité

La capacité d'une batterie est la quantité d'électricité qu'elle est capable de restituer après avoir reçu une charge complète, pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une température définies. Elle s'exprime usuellement en ampères-heures (Ah), unité qui rappelle la loi de Faraday.

Plus généralement, même si le courant fluctue au cours de la décharge, il est possible de parler de capacité disponible ou restituée, en intégrant le courant de la manière suivante: [12]

$$C = \int_0^t i(t) dt.$$

A la base deux critères permettent de caractériser une batterie:

- L'électrolyte ;
- La nature et la géométrie des plaques.

Nature de l'électrolyte

L'électrolyte est un mélange d'eau et d'acide sulfurique. La notion importante à retenir concerne l'homogénéité de l'électrolyte. Notons qu'il existe une différence de concentration entre les zones au contact direct des électrodes et le volume de la solution. Ceci a pour effet de limiter l'effet réactif (phénomène atténué pour les technologies Gel et AGM (Absorbent Glass Mat). Concernant les technologies liquides ces écarts de concentration engendrent des phénomènes de stratification (non homogénéité de l'électrolyte) puis de sulfatation (dépôt de cristaux de sulfate de plomb sur les électrodes).

Il existe trois grandes familles d'électrolytes

État liquide

Les batteries liquides sont les plus anciennes mais toujours les plus courantes, elles peuvent accepter des décharges profondes mais à la condition de maintenir un niveau de concentration constant par remplissage régulier d'électrolyte (nécessité d'appliquer une phase d'égalisation). Il est nécessaire de mettre ces batteries dans des milieux aérés à cause des émanations gazeuses qu'elles produisent (particulièrement pendant la phase d'égalisation ou lorsqu'on ne respecte pas les tensions et intensités de charge). Dans le cas où il n'y a pas la possibilité d'effectuer le remplissage il est impératif de limiter la profondeur de décharge à 40% ou 50% maximum (pour une durée de vie de 250 cycles).

État gélifié

La silice est rajoutée à l'électrolyte liquide pour former une pâte. Dans ce cas la migration des ions est beaucoup plus uniforme ce qui permet de garder l'homogénéité de l'électrolyte. C'est la raison principale qui permet à ces batteries d'accepter des décharges profondes (jusque 80%). Leur utilisation implique le respect impératif des courbes de charge tant en tension que courant au risque de ne pas réussir à les recharger ou inversement à les détériorer.

État absorbé ou AGM (Utilisation de buvards en fibre de verre imprégnés d'électrolyte et comprimés entre les plaques)

Dans ce cas l'homogénéité est assurée par la facilité de migration des ions mais également par la faible distance entre les électrodes. De plus le montage des plaques par compression assure une très bonne tenue mécanique de tout cet ensemble. Par ce fait elles acceptent également des profondeurs de décharge très importantes (jusque 80%). Le principal intérêt des batteries AGM par rapport aux batteries gel est de profiter de coûts de production inférieurs pour des performances équivalentes.

La géométrie et la nature des plaques à un effet direct sur les performances

Le premier point concerne la quantité de surface en contact avec l'électrolyte, plus elle est importante, plus la batterie pourra délivrer une grande intensité. D'autre part des additifs peuvent être ajoutés dans les électrodes pour assurer une meilleure tenue mécanique (calcium ou antimoine), ces additifs ont comme inconvénient d'augmenter le taux d'auto décharge et la réaction concurrente d'électrolyse de l'eau. Les batteries AGM et Gel assurent une meilleure tenue naturelle des électrodes et par conséquent permettent d'utiliser des électrodes plus pures donc plus performantes.

Il existe deux géométries principales

Plaques planes : On les trouve sous deux formes, les plaques minces (2,5mm) et les plaques épaisses (4,5 mm). Pour une utilisation en servitude il faut éviter les plaques minces conjuguées à un électrolyte liquide (la faible tenue mécanique engendre une détérioration rapide lors de cycle de charge/décharge)

Plaques cylindriques: Souvent cette technologie est appliquée pour les fortes puissances, batterie de traction. [13]

1.5. DOMAINES D'APPLICATIONS

Les utilisateurs ont des demandes générales d'augmentation du service rendu par les accumulateurs qui se traduisent par :

- Une augmentation de l'autonomie en diminuant la masse et le volume des accumulateurs (augmentation de l'énergie)
- Une réduction du coût du service : augmentation de la durée de vie (plus de cycles) et/ou réduction des coûts (matière première et fabrication). On distingue trois types d'applications : le portable (téléphonie, ordinateurs, outillage sans fil ...), les transports (démarrage, traction, ...) et le stationnaire (secours, télécom, stockage d'énergie en association avec les énergies renouvelables, ...). Les besoins dans ces applications sont clairs : accroître l'autonomie, réduire les coûts de service et augmenter la durée de vie.

Le portable

Les principaux marchés des accumulateurs Ni/MH et Li-ion se situent dans les équipements électroniques portables : téléphones, ordinateurs, caméscopes. Après un boom ces dernières années, ces marchés retrouvent un rythme de croissance plus proche de l'économie traditionnelle.

Les marchés comme l'outillage portatif ou la téléphonie sans fil sont également demandeurs d'une augmentation d'énergie et de puissance spécifiques des accumulateurs. Toutefois, le nickel/cadmium reste dominant sur ces applications en raison de sa robustesse. Les conditions d'exploitation des accumulateurs dans l'outillage portable – en particulier professionnel – exigent :

- Une capacité élevée même à froid et à fort régime
- Une bonne aptitude à la charge rapide
- Une durée de vie élevée pour des accumulateurs étanches (500 cycles demandés)
- Un faible vieillissement même à chaud
- Un faible coût ...

Le domaine médical voit également l'émergence d'une demande en accumulateurs très fiables et de haute capacité que le lithium-ion peut satisfaire.

Les transports

Le constat de l'impact environnemental du secteur des transports a conduit au durcissement des normes d'émissions en vigueur. A la fin des années 80, la tentative de relance du véhicule électrique a engendré d'importants développements dans le domaine du stockage électrochimique. Compte tenu des problèmes d'autonomie, les recherches se sont orientées dans un premier temps vers l'augmentation de l'énergie spécifique.

Dans ce domaine, la filière plomb a rapidement montré ses limites pour des applications tout usages, d'autres couples (Ni/Cd, Ni/MH, Li-ion, etc) ont été développés pour les applications de traction. Pour répondre aux objectifs de réduction des émissions, les constructeurs s'orientent aujourd'hui vers l'hybridation des véhicules. La fonction de base de l'accumulateur a donc évolué d'une réserve d'énergie vers une réserve de puissance pour l'assistance des moteurs thermiques ou des piles à combustibles.

La traction lourde (transports en commun, camions, ferroviaire) est aussi concernée par l'électrification. La motorisation électrique apporte un couple important, les moteurs roues permettent la réalisation d'architectures nouvelles (planché bas, articulé...) par suppression de l'arbre de transmission. En autorisant la récupération d'énergie, l'utilisation des batteries améliore le rendement global des chaînes de traction et permet de s'affranchir des lignes aériennes d'alimentation dans les zones sensibles.

Face à ces besoins, les options sont nombreuses : véhicules à traction électrique, véhicules hybrides, piles à combustible ou véhicules à moteur thermique alimentés en 42 V avec électrification de certaines fonctions. Pour assurer ces fonctions, les batteries ont une taille plus ou moins grosse selon les options techniques retenues, mais, dans tous les cas, plus importante que celle des batteries de démarrage d'aujourd'hui.

Les objectifs long-terme du programme américain de recherche sur les batteries pour le véhicule électrique sont les suivants:

- Une énergie spécifique de 200 Wh/kg.
- Une densité d'énergie de 300 Wh/l.
- Une puissance spécifique de 400 W/kg.
- Une durée de vie de 10 ans.

Ces objectifs ambitieux, offriraient aux véhicules électriques un important potentiel de pénétration dans le parc de véhicules conventionnels. Néanmoins, bien qu'elles ne présentent pas des performances aussi idéales, les technologies actuellement disponibles permettent de concevoir des véhicules adaptés de façon satisfaisante à une mission donnée (bus urbain, utilitaires légers, bennes à ordures...). [14]

2. LES DIFFÉRENTS ACCUMULATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Parmi les accumulateurs les plus utilisés on peut citer les suivants :

- Accumulateur au plomb (Pb).
- Accumulateur aux ions de lithium (Li-ion).
- Accumulateur au nickel cadmium (Ni-Cd).
- Accumulateur aux hydrures métalliques de nickel (NiMH).

2.1. L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

2.1.1. Historique

C'est en 1859 que Gaston Planté réalisa l'accumulateur au plomb par formation de feuilles de plomb pur, dans de l'acide sulfurique et sous l'influence d'un courant électrique. Il a fallu cependant attendre l'apparition en 1880 de la dynamo et la réalisation de l'accumulateur à grilles et à oxyde pour que l'industrie de l'accumulateur commence à se développer. [12]

2.1.2. Principe

L'énergie stockée dans l'accumulateur provient de la conversion électrochimique de la matière d'une électrode à l'autre suivant qu'il s'agit de la charge ou de la décharge de l'accumulateur.

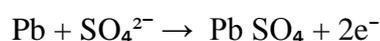
Ces accumulateurs sont constitués de deux électrodes, qui plongent dans un électrolyte acide qui réalise la conduction ionique entre elles et participe à la réaction. Chacune des électrodes est constituée d'un élément apparaissant sous sa forme réduite et sous sa forme oxydée :

Cathode forme oxydée PbO_2 et forme réduite PbSO_4

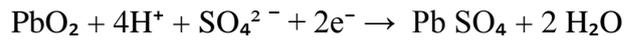
Anode forme oxydée PbSO_4 et forme réduite Pb

Il se produit au cours de la décharge, une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Ces deux réactions sont inversées lors de la recharge. Les réactions d'oxydoréduction entre les deux couples rédox en jeu pour une dissociation totale sont :

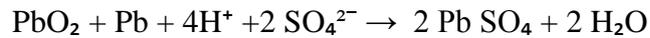
À l'anode :



À la cathode :



Equation globale :



PbO_2 est donc l'électrode positive (pôle +) et Pb l'électrode négative (pôle -), tant en charge qu'en décharge. [15]

2.1.3. Constituants

Un accumulateur de 2V est l'unité de base d'une batterie au plomb. Il se compose notamment d'électrodes positives et négatives, d'un séparateur microporeux et d'un électrolyte.

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") est représenté sur la **figure 18**. Il comprend des plaques planes positives et négatives assemblées en alternance. Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la capacité de l'élément. Par exemple, l'électrode positive comporte ici 4 plaques en parallèle, reliées par un connecteur. Pour éviter les courts-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur micro poreux isolant est placé entre ces plaques lors du montage.

Les plaques positives et négatives sont assemblées en faisceaux et plongées dans une solution d'acide sulfurique et d'eau distillée. Chaque faisceau constitue ainsi un élément.

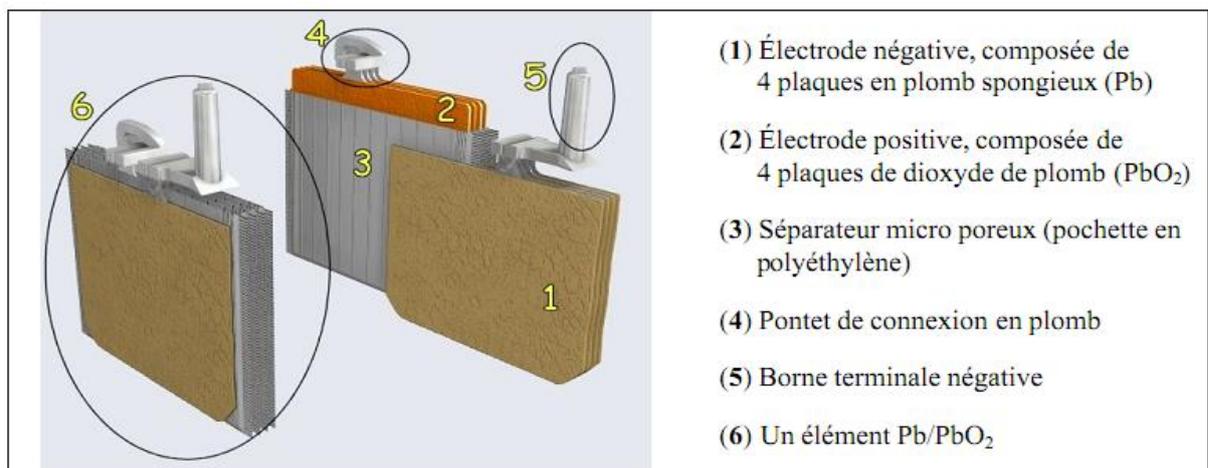


Figure 18 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage).

L'ensemble est contenu dans un bac (en polypropylène, PVC ou ABS) muni d'orifices en partie supérieure pour permettre le remplissage des éléments et les compléments en eau si nécessaire ainsi que pour l'évacuation des gaz produits (**Figure 19**). Les deux bornes en plomb raccordées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur.

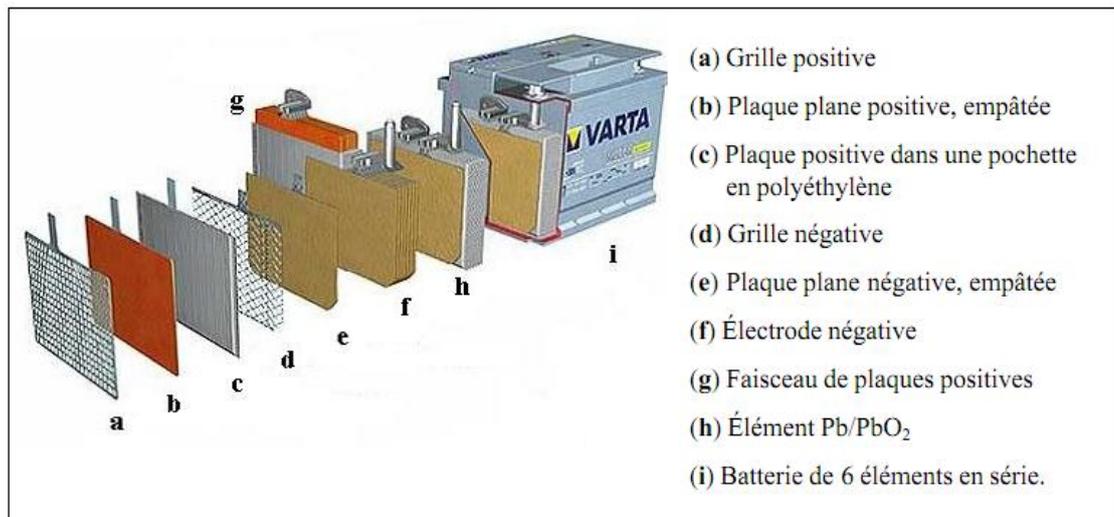


Figure 19 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage.

Les plaques de l'électrode positive peuvent être réalisées selon deux techniques : les plaques planes et les plaques tubulaires. [12]

2.1.4. Technologie

Il existe quatre gammes de batteries stationnaires au plomb. Elles se différencient par le type de construction de l'électrode positive. Il s'agit en particulier des éléments à plaques positives:

A grande surface : la masse active a la même composition que le matériau porteur, grâce à la surface lamellée de la plaque, la surface est multipliée de 8 à 12 fois à celle de la plaque de Pb lisse, la plaque à grande surface a un bon comportement à courant élevé.

La tubulaire : la masse active se trouve entre la tige et le petit tuyau. Les plaques tubulaires sont appropriées aux décharges de plusieurs cuves et ce, grâce à l'optimisation de la masse active. [16]

A grilles : elles sont constituées d'une grille de plomb, dans laquelle est empâtée la masse active. [12]

Dans les quatre cas, l'électrode négative est toujours une plaque à grille.

La matière active des électrodes négatives est du fer pulvérulent réoxydé superficiellement, soit de la magnétite Fe_3O_4 , cette dernière est mélangée à environ 3 % d'oxyde mercurique qui par réduction lors de la première charge, donne du mercure. Celui-ci ne pouvant se rassembler en gouttelettes forme un véritable réseau conducteur au sein de la masse de l'électrode.

Les plaques positives sont des plaques planes à pochettes ou des plaques frittées. Les plaques frittées sont constituées d'un mélange de poudre très fines de magnétite Fe_3O_5 et de cuivre. Ce mélange est étendu en une couche de quelques mm d'épaisseur sur un grillage métallique à mailles fines tendu sur un cadre d'acier, puis l'ensemble est comprimé à forte pression.

Sous l'effet de cette compression, les cristaux microscopiques de cuivre, de forme dendritique ou arborescente s'enchevêtrent avec la poudre de magnétite et donne un solide

cohérent. La plaque est ensuite soumise à un traitement thermique à 600 °C sous atmosphère réductrice d'hydrogène aboutissant au frittage du réseau du cuivre, ce qui améliore la résistance mécanique et la conductivité de la plaque. [16]

2.1.5. Caractéristiques techniques

Une batterie au plomb se définit principalement par :

La tension nominale qui dépend du nombre d'éléments, la tension nominale U est égale au nombre d'éléments multiplié par 2,1 V. Le plus souvent on considère qu'un accumulateur au plomb est déchargé quand il atteint la tension de 1.8 V par élément, par conséquent une batterie de 6 éléments ou 12 V est déchargée, quand elle atteint la tension de 10.8 V.

La capacité de stockage, notée Q , représente la quantité d'énergie disponible. Elle s'exprime en ampère-heure.

Le courant maximal qu'elle peut apporter pendant quelques instants, ou courant de crête en ampères (CCA).

Les valeurs maximales sont données par le constructeur pour une batterie neuve et chargée à 100%, elles fluctuent sensiblement selon l'état de charge, se dégradent selon le temps mais aussi de l'usage qui est fait de la batterie. [17]

Tableau 9 : Caractéristiques des batteries au plomb. [15]

Couple	Pb / PbO ₂	
Température de fonctionnement	-40 à 60	[°C]
Energie massique théorique	170	[Wh/kg]
Densité d'énergie	30 à 40	[Wh/kg]
Puissance massique (à 80% DOD)	60 à 130	[W/kg]
Coefficient de surcharge admissible	5 à 20	[%]
Rendement énergétique	65 à 85	[%]
Tension par cellule chargée	2,1	[V]

2.1.6. Causes de dégradation

Les principales causes de dégradation des batteries sont :

- La sulfatation des électrodes
- La décharge complète
- Le cyclage

-Oxydation des cosses.

2.1.6.1. Sulfatation des électrodes

La sulfatation représente l'accumulation de sulfate de plomb sur les électrodes. Ce phénomène apparaît naturellement à chaque décharge de la batterie, et disparaît lors d'une recharge. Cependant sous certaines conditions (décharge prolongée ou trop profonde, température importante, gazéification de l'électrolyte), des îlots stables de sulfate de plomb apparaissent et ne sont plus dissous lors de la charge. Le sulfate de plomb ainsi généré diminue la capacité de la batterie en empêchant les réactions sur l'électrode et de par sa faible conductivité électrique.

Le processus de sulfatation est interrompu dès que la batterie est remise en charge.

Exemple :

Une batterie sulfatée de 1000 CCA à l'état neuf, mais contrôlée à 12 V et avec une puissance de 500 CCA, reprendra après recharge une tension supérieure ou égale à 12,6 V mais la puissance mesurée de 500 CCA évoluera peu.

Une batterie dans cet état ne permettra pas plusieurs démarrages consécutifs d'un véhicule automobile et pourra provoquer, par exemple, une panne immobilisante dès les premiers froids. Généralement, si le véhicule n'est pas utilisé pendant une longue période, il faut recharger sa batterie régulièrement pour la faire durer.

2.1.6.2. La décharge complète

Pour un véhicule automobile, la décharge complète de la batterie intervient le plus souvent par une faible consommation pendant une durée prolongée (exemple : plafonniers) ou par une consommation importante (exemple : feux de croisement, ventilation), moteur à l'arrêt. La tension est alors particulièrement faible aux limites de la batterie, inférieure à 10 volts pour une batterie dont la tension nominale est de 12 V.

Une batterie de démarrage se décharge aussi toute seule dans le temps. Elle risque par conséquent d'atteindre sa décharge complète si elle n'est pas rechargée régulièrement. Pour cette raison, il existe les «chargeurs d'entretien» de batteries.

La plupart des batteries neuves ne sont que pré-chargées. Une batterie neuve, qui n'est pas rechargée au préalable avec un chargeur adapté, peut être amenée en décharge complète si le véhicule n'est pas utilisé pour recharger la batterie (avec un nombre suffisant de kilomètres).

Exemples :

-Installation de la batterie (sans recharge), démarrage (pour test), suivi d'un long stationnement... décharge complète.

-Installation de la batterie (sans recharge), démarrage suivi d'un nombre de kilomètres limité (la batterie n'est par conséquent pas suffisamment rechargée), stationnement, démarrage suivi de nouveau d'un nombre de kilomètres limité... ainsi de suite jusqu'à décharge complète.

Les batteries en état de décharge complète doivent être rechargées dans un délai maximum de 48 heures : au-delà, les dommages sont irréversibles (sauf par désulfatation).

2.1.6.3. Le cyclage

Les constructeurs de batteries indiquent leur durée de vie sous la forme d'un nombre de cycles normalisés de décharge/recharge.

À l'issue d'un certain temps de fonctionnement dépendant du nombre et de l'amplitude des cycles, la batterie est usée : l'électrolyte présente un aspect noirâtre.

2.1.6.4. Oxydation des cosses

Il arrive qu'une batterie dont les cosses ne sont pas suffisamment serrées, ou qui ne sert que particulièrement peu, voit ses limites s'oxyder, ce qui empêchera le courant de passer et par conséquent, à terme, une décharge complète. [17]

2.2. L'ACCUMULATEUR AU LITHIUM-ION

Des accumulateurs lithium-ion, de type "rocking-chair" dotés d'une électrode négative en carbone ont été développés spécifiquement pour les applications automobiles. En France, aux Etats Unis comme au Japon, des véhicules électriques équipés de telles batteries ont déjà démontré des performances intéressantes.

Contrairement aux couples précédents, les batteries au lithium utilisent un électrolyte non aqueux. Ceci constitue un avantage en éliminant la réaction parasite de décomposition de l'eau. Cependant, la formulation d'un électrolyte est rendue délicate par un compromis difficile à réaliser. Outre une conductivité élevée dans la gamme des températures ambiantes, l'électrolyte constitué d'un sel de lithium en solution dans un solvant organique doit présenter une bonne stabilité chimique et thermique vis à vis des autres composants de la cellule. Principalement pour des raisons de coût, ces accumulateurs sont aujourd'hui encore fort peu répandus. Parallèlement, on observe en Asie (Chine et Japon) un développement assez rapide de cette technologie porté par les marchés du portable et des véhicules légers. [14]

Leur énergie et puissance massique sont très élevées par comparaison au Plomb-Acide, respectivement 150 Wh /kg et 300 W/kg. [15]

2.2.1. Structure

Une batterie Li-Ion conventionnelle est composée d'une anode en graphite, d'une cathode à base d'un composé de lithium [18], et d'un électrolyte, qui est une substance conductrice car contenant des ions mobiles, séparant les deux. Les électrodes sont arrangées sous forme de nombreuses couches fines, et les ions lithium se déplacent de l'anode en graphite vers la cathode en lithium lors du chargement, et dans le sens inverse lors du déchargement. [19]

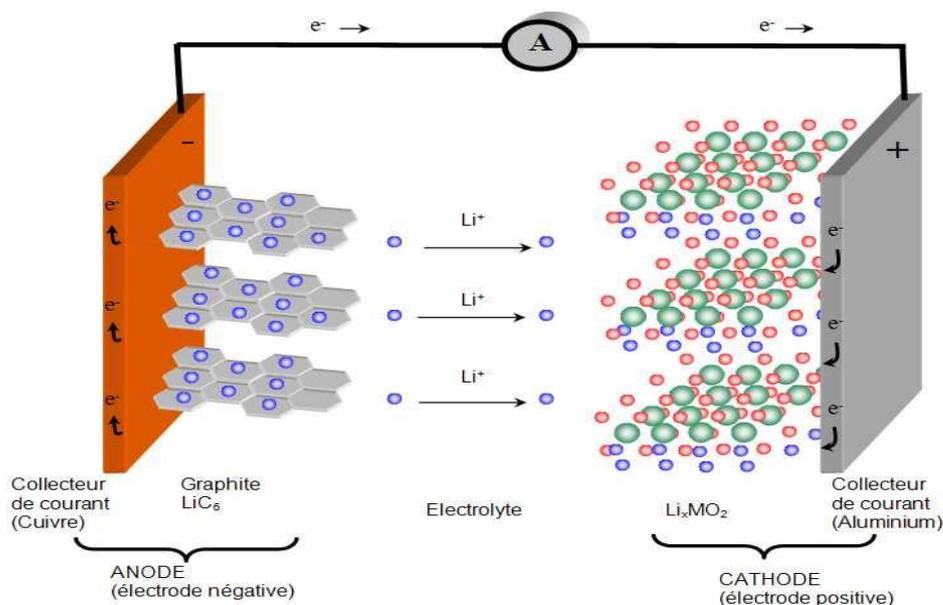


Figure 20 : Structure d'accumulateur lithium ion. [14]

2.2.2. Principe

Il existe deux types d'accumulateur au lithium. Les accumulateurs «Lithium Carbone » ou « Lithium-Ion » et les accumulateurs «Lithium-Métal ». Mais, 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.

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'accumulateur, le lithium relâché par l'électrode négative sous forme ionique Li⁺ migre à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'insérer dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique). 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 **Figure-21a** montre le fonctionnement d'un accumulateur Lithium métal. L'électrode métallique libère un ion qui vient s'insérer dans l'électrode positive. Dans le cas du Lithium-Ion (**Figure-21b**), appelé ainsi car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur, le lithium fait « le va-et-vient » entre les deux composés d'insertion du lithium contenus dans les électrodes positive et négative à chaque charge ou décharge de l'accumulateur. Pendant la recharge, des ions lithium viennent s'insérer dans la structure de l'électrode négative en carbone graphite, d'où le nom donné à ce type d'accumulateurs. Lors de la décharge, la structure en carbone de l'anode libère alors ces ions qui viennent se replacer dans la structure de la cathode. [15]

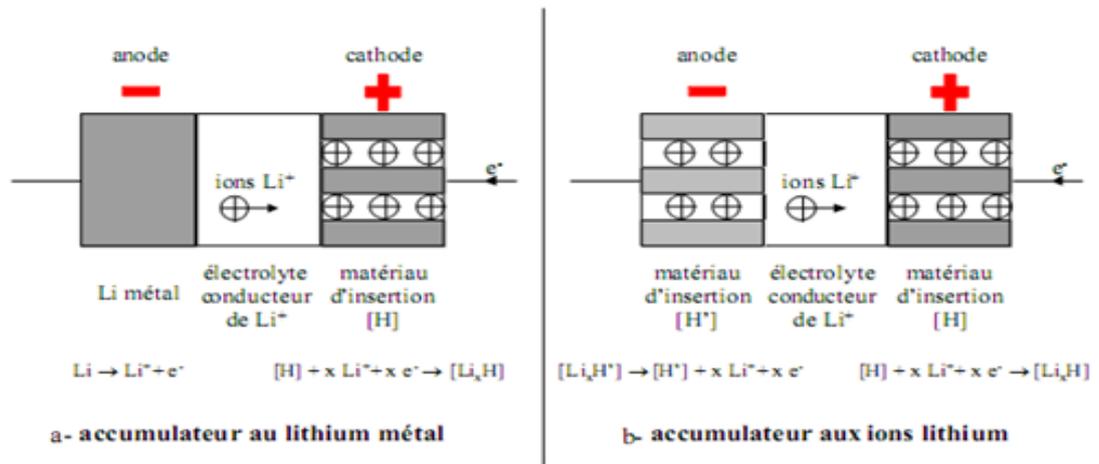


Figure 21 : Principe de fonctionnement des accumulateurs

2.2.3. Constituants

Le schéma ci-dessus (Figure 22) illustre le processus global de la batterie au lithium au cours de la décharge:

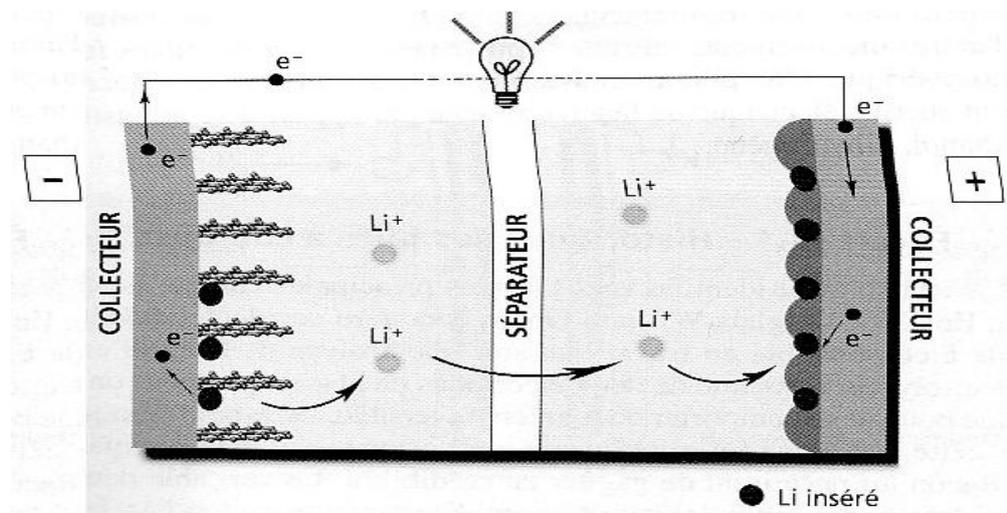


Figure 22 : Décharge d'une batterie lithium-ion.

- Les Li insérés dans l'électrode négative se décomposent en Li^+ et en électrons (e^-).
- Les électrons sont récupérés par le collecteur (en cuivre ou aluminium) et transmis à l'appareil branché.
- Les ions se déplacent dans l'électrolyte puis à travers le séparateur pour rejoindre l'électrode positive.

À l'électrode positive, ils se recombinaient avec un électron ayant circulé dans le circuit pour donner du lithium inséré dans l'oxyde.

Les séparateurs sont des films polymères PE (polyéthylène), PP (polypropylène) ou des céramiques microporeuses. Les capacités massiques pour ce type d'accumulateur sont de l'ordre de 140 Ah/kg pour une tension de l'ordre de 4,0 volt. Les accumulateurs au lithium de type « bouton » ou « aiguille » fonctionnent le plus souvent selon trois types de combinaison d'électrodes: (Li-V₂O₅), (Li-C) ou (Li-Nb/V₂O₅). De par leurs faibles charges, ces accumulateurs visent des applications très spécifiques telles que la sauvegarde de mémoire d'ordinateurs, etc.

Ces batteries présentent le meilleur rapport puissance et autonomie pour le véhicule électrique mais cependant elles sont instables en surcharge avec des risques d'explosion. Le challenge est de sécuriser ces batteries en surcharge, lors des tests aux chocs (accidents de voiture) et d'améliorer leur fonctionnement aux basses températures. Reste aussi le problème de l'approvisionnement en lithium pour des utilisations à grande échelle. [3]

2.2.4. Mécanisme chimique

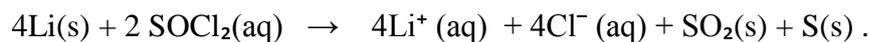
Demi -équation d'oxydation :



Demi -équation de réduction :



Réaction globale: [20]



2.2.5. Caractéristique

La tension d'un élément Li-Ion est de 3,6 V et de 3,7 V. La batterie Li-polymère utilise une chimie semblable aux batteries Li-Ion et a des caractéristiques proches mais possèdent tout de même quelques différences. La tension varie avec l'état de charge de l'élément. Elle est de 4,2V en fin de charge et de 3V déchargé, le seuil limite étant à 2,5V sous peine de destruction irréversible de l'élément.

2.2.6. Durée de vie

Sa durée de vie varie de quelques mois pour les plus mauvaises à plus de 1500 cycles pour les meilleures. [21]

2.2.7. Avantages

- Haute densité d'énergie pour un poids très bas, grâce aux propriétés Physiques du lithium. [22]
- Aucun effet mémoire.
- Faible autodécharge (10% par mois).

2.2.8. Inconvénients

- Danger si fuite de l'électrolyte.
- Manipulation nécessitant une extrême précaution. [28]

2.3. L'ACCUMULATEUR NICKEL –CADMIUM (Ni/Cd)

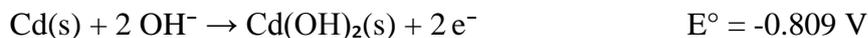
Les accumulateurs au nickel-cadmium ont tendance à remplacer les accumulateurs au plomb pour certaines applications, car ils sont plus robustes et plus puissants. Les électrodes utilisées sont en nickel et en cadmium et l'électrolyte est une solution concentrée de potasse (KOH). La f.é.m de cet accumulateur est de 1,3 V. La toxicité et le coût du cadmium reste cependant là aussi un inconvénient majeur pour ce type d'accumulateur.

La chaîne électrochimique de cet accumulateur peut être symbolisée par:

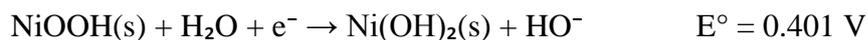


Au cours de la décharge de l'accumulateur, les réactions chimiques ayant lieu au niveau des électrodes sont:

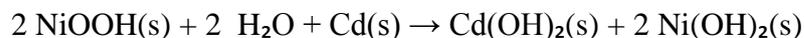
À l'anode (oxydation) :



À la cathode (réduction) :



L'équation bilan de la réaction chimique qui a lieu au cours de la décharge est donc :



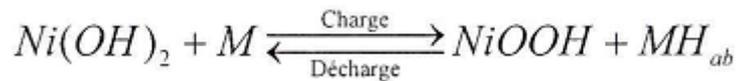
Ces accumulateurs ont été envisagés depuis fort longtemps pour le véhicule électrique (Jungner en 1899, Edison en 1900) car ils sont plus puissants et plus robustes que les accumulateurs au plomb. La capacité massique (théorique) est de 180 Ah/kg et son énergie massique de 35 Wh/kg. [3]

2.4. L'ACCUMULATEUR AUX HYDRURES METALLIQUES DE NICKEL (Ni/MH)

La recherche sur ce type d'accumulateur a commencé dans les années 70. L'accumulateur au nickel hydrure métallique a remplacé progressivement celui du nickel cadmium parce qu'il présente de meilleures performances. Actuellement, cet accumulateur domine le marché des véhicules hybrides comme la Toyota Prius et la Honda Insight. L'avantage majeur de ce type d'accumulateur c'est qu'il présente un bon compromis entre le prix, l'énergie, la puissance et l'environnement.

D'autre part, ce type d'accumulateur n'est pas polluant comme le nickel cadmium, car l'hydrogène, absorbé par le métal hydrure, constituant l'électrode négative n'est pas un élément toxique. En plus, les accumulateurs aux hydrures métalliques de nickel sont très peu sensibles à l'effet mémoire par rapport à ceux au nickel cadmium.

Les deux électrodes du couple chimique sont le siège des réactions globales suivantes:



Hab : absorbed hydrogen

Le tableau ci-dessous présente quelques caractéristiques de l'accumulateur NiMH. [23]

Tableau 10 - Caractéristiques de l'accumulateur NiMH	
Tension nominale par cellule [volt]	1,2
Résistance interne	~ 0,06 ohm par cellule de 1 Ah
Température de fonctionnement [°C]	Ambiante
Autodécharge	Faible, jusqu'à 5% par jour
Temps de charge [h]	1 heure, charge rapide jusqu'à 60% de la capacité dans les 20 premières minutes.
Nombre de cycles de vie	Jusqu'à 1000.

3. PILES A COMBUSTIBLES

3.1. INTRODUCTION

Les combustibles fossiles constituent une importante source d'énergie, mais leur conversion en énergie électrique présente un rendement très faible. Pour générer de l'électricité, on utilise la chaleur produite par la réaction de combustion d'hydrocarbures pour convertir l'eau en vapeur qui fait tourner une turbine qui à son tour, entraîne une génératrice. Au cours du processus, une grande quantité de l'énergie libérée sous forme de chaleur se perd dans l'environnement. De plus cette conversion indirecte de l'énergie présente d'autres inconvénients tels que l'épuisement des combustibles fossiles et la pollution atmosphérique. Une pile à combustible vise à transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique de façon continue par apport de combustibles (hydrocarbures, méthanol, dihydrogène...). [3]

3.2. HISTORIQUE

Sir William Grove est souvent considéré comme l'inventeur de la pile à combustible en 1839. Cependant d'autres chercheurs travaillaient déjà autour de ce sujet avant lui: en 1806, Sir Humphry Davy réalisait l'électrolyse de l'eau (distillée) obtenant hydrogène et oxygène. Mais ce fut Christian Friedrich Schönbein qui, en 1838, le premier observa le principe des piles. Dans son expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine. Grâce à un courant électrique, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène: c'est ce que l'on appelle l'Electrolyse. Mais en coupant ce courant, il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier.

William Robert Grove n'aurait sans doute pas découvert les piles à combustible s'il n'avait pas rencontré Schönbein lors d'un meeting à Birmingham en 1839. A cette époque, il travaillait

plutôt sur les batteries électriques et exerçait la profession de juge. Les deux hommes sympathisèrent, dans leurs correspondances ils se mirent au courant de leurs recherches. En 1839, Grove réalisa sa célèbre expérience avec une pile à combustible: il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Ce fut donc Grove, et non Schönbein, qui revendiqua la découverte en 1845. Il est aussi le concepteur d'une batterie de 50 cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène à partir de courant et d'eau.

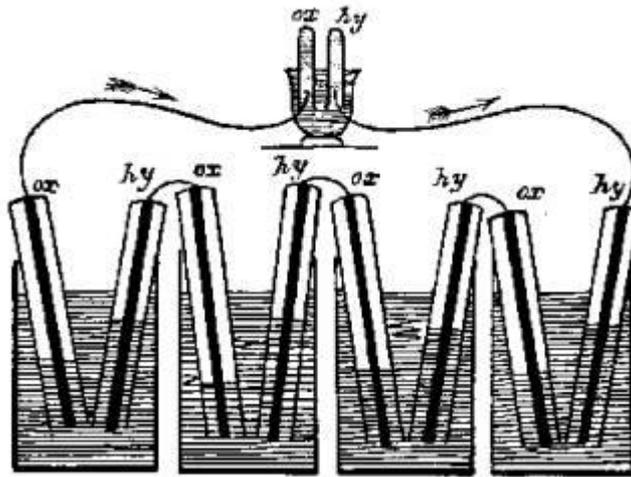


Figure 23 : La pile à combustible de W. Grove.

Cependant, cette technique resta ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques, les accumulateurs et les piles électriques. Pourtant des chercheurs continuèrent de s'intéresser à cette technologie:

- en 1889, L. Mond et C. Langer introduisent les catalyseurs (platine) et perfectionnent l'électrolyte,

- en 1921, E. Baur découvrant l'importance de la cinétique et construit une cellule fonctionnant à haute température (1000°C),

- au début du siècle, l'électrolyte est amélioré: introduction de nouveaux matériaux: carbonates fondus, oxydes solides, acide phosphorique qui seront la base des différents types de piles d'aujourd'hui.

Mais c'est vraiment Francis T. Bacon qui réalisa des progrès essentiels: en 1953, il construit une pile hydrogène-oxygène ayant un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel. Elle fonctionnait entre 80 et 200°C pour une pression de quelques à 40 atmosphères. Ce prototype mènera aux piles utilisées dans les programmes spatiaux par la suite.

[24]

3.3. DEFINITION DE LA PILE A COMBUSTIBLE

Une pile à combustible est un système électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique d'une réaction d'oxydation d'un combustible en présence d'un comburant en énergie électrique. [3]

3.4. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et courant voulues.

Une cellule élémentaire forme le noyau de la pile à combustible. Cette cellule est responsable de la conversion électrochimique de l'énergie chimique (combustible) en une énergie électrique. La structure de base d'une cellule est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun par les gaz réactifs. Les deux électrodes, séparées par un milieu conducteur ionique appelé électrolyte, complètent le dispositif formé. La (**Figure 24**) en donne une illustration schématique.

Pour les piles de haut rendement fonctionnant à basse température, le combustible le plus employé est l'hydrogène sous forme gazeuse. Suivant la nature de l'électrolyte, acide ou basique, l'eau formée par oxydation de l'hydrogène est produite à la cathode (dans le premier cas) et à l'anode (dans le second cas). Dans les deux cas, le réacteur produit donc, de l'eau, de l'électricité et de la chaleur.

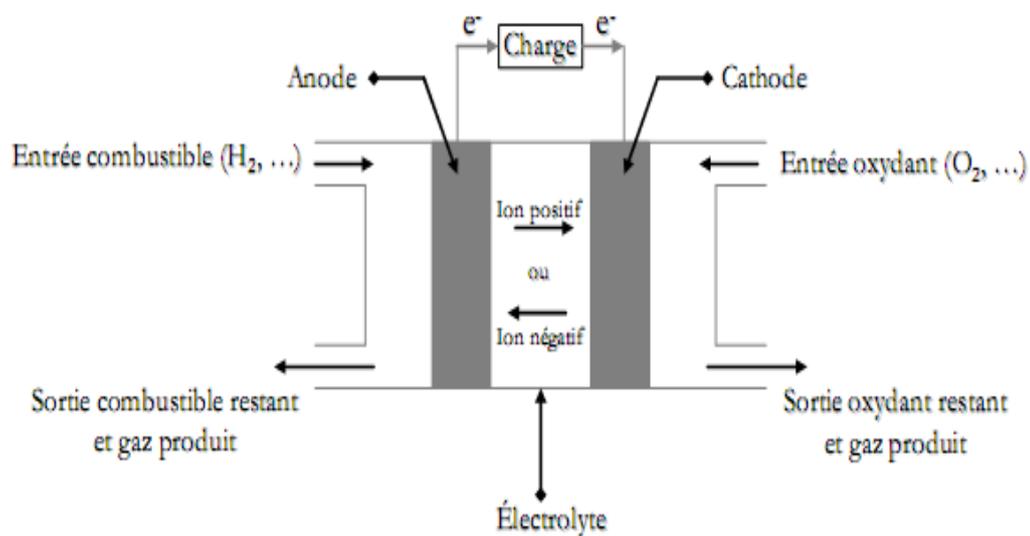


Figure 24 : Schéma de principe d'une cellule de pile à combustible.

3.5. DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE PILES A COMBUSTIBLE

Depuis le début des programmes spatiaux américains sur les piles à combustible, plusieurs types de classifications ont été utilisés, basés sur des critères tels que le combustible, la température d'utilisation, la nature de l'électrolyte, la géométrie des systèmes, etc. À présent la

communauté scientifique a adopté une classification par type d'électrolyte. Ainsi, selon le choix de l'électrolyte et du combustible utilisé déterminant ainsi les réactions aux électrodes et le type d'ions qui traversent l'électrolyte et conditionne de plus la température de fonctionnement de la pile. [25]

Le **tableau 11** récapitule les différents types de piles avec leurs caractéristiques respectives.

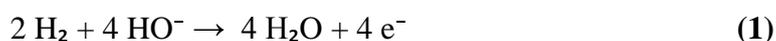
Tableau 11 – Comparaison des différents types de piles à combustible						
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Électrolyte	Solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à échange de protons	Acide Phosphorique	Mélange de Li_2CO_3 et de KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	Oxyde de zircon stabilisé ZrO_2 et yttrium Y_2O_3
Type de charge transférée	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{-2}	O_2
Température de fonctionnement (en °C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	600-1 000
Combustible	H_2	H_2	Méthanol	H_2	H_2 produit à partir d'hydrocarbures	H_2 et CO produit à partir d'hydrocarbures
Oxydant	O_2	Air	Air	Air	Air	Air

3.5.1. La pile à combustible à électrolyte alcalin (AFC)

Les piles AFC ont l'avantage d'avoir le meilleur rendement de toutes les piles à combustible, mais elles travaillent correctement seulement en utilisant des gaz très purs ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications.

Utilisée depuis le début des années 1940, cette pile se retrouve également à bord des vaisseaux spatiaux habités de la NASA depuis les trente dernières années. Fonctionnant à des températures variant de 120 à 150°C, les réactions mises en jeu sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au nickel ou au platine-palladium, on a la réaction:



Et à la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a la réaction:



Dans ce cas, l'électrolyte utilisé est une solution de KOH (généralement en concentration de 30 à 40%), qui est un électrolyte conducteur d'hydroxyde (OH^-). Comparé aux piles à électrolyte acide, cet électrolyte a l'avantage, d'accélérer la réduction de l'oxygène, ce qui en fait un système intéressant pour certaines applications spécifiques.

Les catalyseurs sont habituellement une combinaison de nickel et d'un métal inactif, comme l'aluminium, permettant ainsi de réduire le coût global du système. Le magnésium métallique ou des composés de graphite sont utilisés pour les plaques bipolaires qui sont les connecteurs permettant de construire un assemblage (ou stack) en reliant plusieurs piles en série. [26]

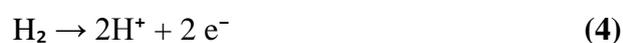
3.5.2. Pile à combustible à électrolyte polymérique (PEMFC)

La pile de type PEMFC concentre une part importante de l'effort mondial de recherche et développement sur les nouvelles technologies d'énergie. Comme déjà évoqué, cette technologie semble quasi mature et prometteuse pour de nombreuses applications, particulièrement celles exigeant une compacité importante, une souplesse de fonctionnement (en terme de dynamique et de rapidité d'évolution) ou un temps de mise en service court (démarrage rapide). La traction automobile est un exemple représentatif de ce genre de cahier des charges. Par conséquent, il nous a semblé judicieux, pour valider nos approches, de prendre comme exemple illustratif, l'utilisation de ce type de pile pour une application automobile.

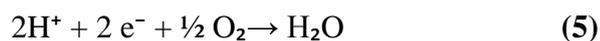
Dans les PEMFC, une cellule élémentaire est généralement constituée de plaques bipolaires de graphite, conductrices de l'électricité, qui sont pressées contre l'assemblage membrane-électrodes AME. L'assemblage membrane-électrode AME forme le cœur électrochimique du système. L'électrolyte utilisé est une membrane polymère à conduction protonique assurée par des fonctions sulfoniques. En outre, afin que les réactions électrochimiques se déroulent avec un rendement intéressant, elles doivent être catalysées en déposant un catalyseur sur les parties de l'électrode en contact avec la membrane. À ce jour, le platine s'est avéré être le meilleur catalyseur pour les réactions en jeu et est utilisé aux deux électrodes. Les gaz sont fournis, à l'anode pour l'hydrogène et à la cathode pour l'oxygène par des canaux dessinés dans les plaques bipolaires puis des diffuseurs de gaz permettant d'homogénéiser les concentrations de réactifs au niveau des électrodes.

De façon générale, le principe de fonctionnement électrochimique d'une cellule unitaire est décrit par une double réaction chimique. A l'anode, l'hydrogène est oxydé en deux protons H^+ et deux électrons tandis qu'à la cathode l'oxygène est réduit en eau au contact des deux protons H^+ et deux électrons. Les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction sont donc les suivantes :

À l'anode, on a:



Et à la cathode, on a:



Donnent lieu à la réaction globale exothermique suivante :



A partir de l'hydrogène et l'oxygène, l'oxydoréduction produit de l'électricité, de l'eau, et de la chaleur faisant de la pile un tri-générateur.

Le principe de fonctionnement de la pile peut être illustré par le schéma suivant :

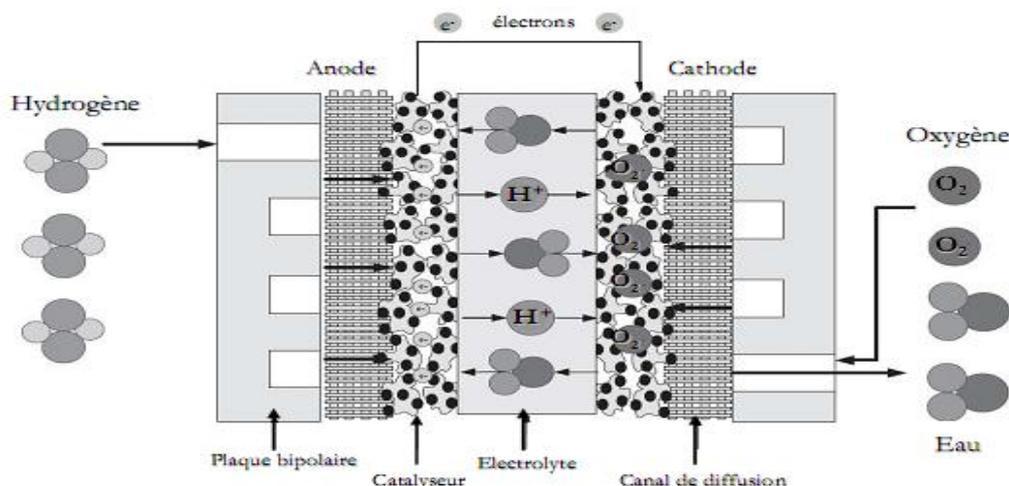


Figure 25 : Schéma de principe d'une cellule de pile de type PEMFC.

Les ions d'hydrogène traversent le polymère électrolyte vers la cathode où ils sont combinés avec l'oxygène et les électrons (issue de l'oxydation d'hydrogène) pour former de l'eau. Ces réactions s'effectuent dans l'interface électrolyte - électrode en présence d'un catalyseur, formant ainsi des zones actives. [25]

3.5.3. La pile à acide phosphorique (PAFC)

La pile à combustible à acide phosphorique est le système le plus avancé dans le développement et la commercialisation. Elle est principalement utilisée pour des applications stationnaires, en tant que générateur électrique. Des centrales électriques de type PAFC, avec une puissance fournie comprise entre 5 et 20 MW, ont été installées dans différents endroits dans le monde pour fournir de l'électricité, du chauffage et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux.

Les avantages des PAFCs sont sa facilité de fabrication, sa stabilité thermique et chimique et la faible volatilité de l'électrolyte aux températures de fonctionnement (entre 150 et 220°C). Ces facteurs ont facilité le développement commercial de ce type de système. Les réactions qui se produisent dans une PAFC sont les mêmes que dans le cas de la PEMFC, avec des températures de fonctionnement variant de 150 à 220°C, on a donc

À l'anode:



Et à la cathode:



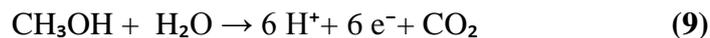
Les composants de ces deux dernières piles à combustible (PAFC et PEMFC) sont très semblables, sauf pour ce qui est de l'électrolyte. Dans le cas de la PAFC, l'électrolyte est de l'acide phosphorique (aussi un électrolyte conducteur de protons), un liquide, alors qu'il s'agit d'un polymère solide dans le cas de la PEMFC. Au début du développement des PAFCs, on a utilisé l'acide phosphorique en solution afin de limiter la corrosion de certains constituants de la pile. Mais avec les progrès faits dans les matériaux utilisés pour la construction des piles, la concentration en acide est maintenant de 100%. L'acide est généralement stabilisé dans une matrice à base de SiC. La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support des électrodes en carbone.

Comme dans le cas des PEMFCs, cette pile utilise des électrodes de carbone, avec un catalyseur à base de platine, qui permettent la diffusion des gaz. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat côtelé dans lequel l'électrolyte peut être stocké. On procède actuellement à l'essai d'autres catalyseurs pour ce type de piles à combustible: fer-cobalt, titane, chrome, zirconium.

3.5.4. La pile à méthanol directe (DMFC)

Il ne faut pas confondre cette pile avec les piles qui utilisent du méthanol (ou éthanol) comme source d'hydrogène par le reformage externe (la pile à méthanol indirect). La DMFC est une PEMFC utilisant du méthanol comme carburant, le méthanol est alors directement en contact avec l'anode, à laquelle les réactions suivantes se produisent (à des températures de fonctionnement ne dépassant jamais 80°C):

À l'anode on a:



Et à la cathode on a:



Il est important de noter que dans une DMFC, ce sont les protons qui se déplacent de l'anode à la cathode et non les molécules de méthanol. Tout comme c'est le cas chez la PEMFC, cette pile à combustible utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions, cependant ces membranes ne sont pas avantageuses pour bloquer le passage du méthanol. Le mouvement des protons dans la membrane est associé à la teneur en eau de la membrane. Le méthanol et l'eau ayant des propriétés comparables (moment dipolaire), les molécules de méthanol sont aussi bien transportées vers la cathode que les molécules d'eau par un processus de drag osmotique. A la cathode, le méthanol cause un mélange de potentiels dû à l'interférence entre les réactions d'oxydation du méthanol et de réduction de l'oxygène. Cela a pour effet une baisse des performances de la pile.

La traversée du méthanol à travers la membrane dépend de plusieurs facteurs, les plus importants étant la perméabilité (et donc proportionnel à l'épaisseur) de la membrane, la concentration en méthanol, la température de fonctionnement, et les performances de l'anode elle-même. La membrane est un facteur très important dans le problème de la traversée du méthanol ; une membrane fine permet d'avoir une résistance de la pile moins importante, mais elle tend à avoir une plus grande perméabilité au méthanol.

Une membrane épaisse est donc avantageuse dans le cas des piles au méthanol. Comme pour les PEMFCs, les plaques bipolaires sont faites de graphite, de métal ou de matériaux composites. Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone, qui est l'intermédiaire dans la réaction (9).

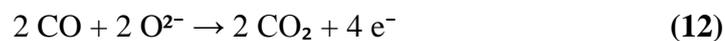
3.5.5. La pile à oxyde solide (SOFC)

Le principe de fonctionnement des SOFCs est basé sur le mécanisme suivant: l'oxygène est dissocié à la cathode en O^{2-} , puis l'anion migre à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute température et va se combiner à l'anode avec l'hydrogène, ou le monoxyde de carbone, pour former de l'eau et libérer des électrons. Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel on a la réaction:



Ou :



Et à la cathode, dans les deux cas, à l'aide d'un catalyseur au manganite de luthane dopé au strontium, on a la réaction:



3.5.6. La pile à carbonates fondus (MCFC)

Le développement des piles à combustible à carbonates fondus a débuté dans le milieu du vingtième siècle. Les avantages et les inconvénients de ce type de pile sont sensiblement les mêmes que dans le cas des SOFCs. La température élevée améliore énormément la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et rend ainsi inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs.

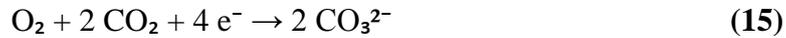
Les systèmes à base de piles MCFC peuvent atteindre des rendements supérieurs à 50%, voir supérieurs à 70% lorsqu'ils sont combinés à d'autres générateurs. De plus, les MCFCs peuvent utiliser une large gamme de carburant (grâce au reformage interne), et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO₂ comme c'est le cas pour les piles à basses températures.

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel -chrome / nickel-aluminium, on a la réaction:



Et à la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a:



Ici, du dioxyde de carbone et de l'oxygène sont consommés la cathode et l'ion de carbonate (CO_3^{2-}) voyage de la cathode à l'anode.

L'électrolyte est fait d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenus par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium (LiAlO_2). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel du côté de l'anode. Le choix des matériaux est extrêmement important, en raison de la nature hautement corrosive de l'électrolyte et de la température de fonctionnement très élevée. [24]

Le tableau suivant résume les avantages, les inconvénients et les applications des différents types des piles à combustibles. [27]

Tableau 12 – Comparaison des piles à combustibles.			
TYPES DE PILES A COMBUSTIBLE	AVANTAGES	INCONVENIENTS	APPLICATIONS
PEMFC	-Temps de démarrage très rapide. -Structure tout solide. -Fonctionnement a base température.	-Cout de la membrane. -Durée de vie et fiabilité en utilisation réelle à améliorer.	-Elle se prête aux applications ou une mise en service très rapide est exigée comme les centrales électriques ou la propulsion de véhicules.
DMFC	-Système relativement simple. -Temps de réponse très rapide.	- Cout du catalyseur. -Rendement réel faible.	-Dans les applications de faibles puissances sous un volume minimal (application mobiles, ou stationnaire).
DEFC	- Pas sensible au CO ₂ . -Faible température de fonctionnement	- Dégradation. -Sensibilité au soufre.	-Utilisées en stationnaire pour des puissances moyennes, aussi dans les domaines militaire.
AFC	-Fonctionne à basse température -Rendement électrique élevé.	-Nécessite des gaz purs. -Electrolyte corrosif.	-Utilisées pour les applications de puissance moyenne.
MCFC	- Insensible au CO -Cogénération	-Gestion du CO ₂ . -Faible densité de courant.	-Utilisation industrielle stationnaire de puissance élevée, et militaire.
SOFC	- Electrolyte stable. -Catalyseurs bas cout en nickel ou mélange d'oxydes.	-Evacuation de la chaleur. -Résistance des matériaux.	-Utilisées pour des applications stationnaires (ou mobiles avec de longues périodes de fonctionnement).

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation de plus en plus croissant des systèmes électriques miniaturisés utilisés dans la vie quotidienne nécessite le développement des sources d'énergies adaptées, telle que les piles et les accumulateurs.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les systèmes primaires. Il s'agit des piles salines, alcalines, oxyde d'argent, zinc-air. Nous avons détaillé la composition de chaque type de piles, les réactions électrochimiques ayant lieu et leurs applications.

Dans le deuxième chapitre, nous avons détaillé le cas des systèmes secondaires en prenant comme exemples :

- L'accumulateur au plomb
- L'accumulateur au lithium-ion
- L'accumulateur au nickel-cadmium
- L'accumulateur au nickel-métal hydrure.

Nous avons jugé utile de présenter aussi le cas de la pile à combustible.

Ces systèmes des piles ou accumulateurs présentent des caractéristiques électriques différentes ce qui limite leurs utilisations dans les différents domaines.

Le stockage de l'énergie est un problème d'actualité dont les concurrences d'amélioration sont de plus en plus grandissantes ce qui nécessite le développement des matériaux innovants.

Bibliographie

- [1] Mayé P .
Générateurs électrochimiques . Paris : Dunod ,2010,ISBN.978-2-10-055564-2 .
- [2] Historique de la pile . Disponible sur :
<<http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3202>>.
- [3] Miomandre F , Sadki S .
Électrochimie des concepts aux applications . 2^e éd . Paris : Dunod , 2011 , ISBN .
978-2-10-056654-9 .
- [4] Hautier P , Koplwicz J.
Les piles . Centre de documentation pour l'enseignement secondaire et supérieur .
Disponible sur : <www.cdess.com , les piles , > .
- [5] Wildi , Sybille .
Électrotechnique . 4^e éd .Bruxelles : DeBoeck , 2005 , ISBN . 2-7637-8185-3 .
- [6] Sarrazin C .
Piles électriques : Présentation générale , techniques de l'ingénieur , génie
électrique D 3320 . Paris : 2001 .
- [7] Bourton P.
Les piles , Chapitre 11. Disponible sur : <www.welcomebac.com/Les-piles-en-Physique-Chimie-serie-S.pdf > .
- [8] Brecht N .
Le stockage de l'énergie : l'accumulateur électrochimique . Disponible
sur : <http://ebookbrowse.com/th%C3%A8se-sg-ch5-pdf_d67382583 >

- [9] Sarrazin C .
Piles électriques : Piles au zinc , techniques de l'ingénieur , génie électrique D 3321 . Paris : 2002 .
- [10] Lahache C .
Piles et accumulateurs . Disponible sur :
<http://www.uclouvain.be/cps/ucl/doc/emediastances/documents/Les_piles%281%29.pdf > .
- [11] Constituants d'une batterie . Disponible sur :
<<http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/accumulateur-electrique> > .
- [12] Dillenseger G .
Caractérisation de nouveaux modes maintien en charge pour batteries stationnaires de secours . Thèse de Doctorat . Électronique, optronique et systématique . Montpellier : Université de Montpellier II sciences et techniques du Languedoc , 2004 .
- [13] Thierry6 .
Comparaison des différentes technologies batteries . Disponible sur :
<http://guzzitek.org/documents/batterie/Batteries_infos.pdf> .
- [14] Schwarz V , Gindroz B .
le stockage électrochimique . Janvier-Février 2005 . Disponible sur :
<http://www.4shared.com/office/kU3hGPMP/stock2005_15conflicted.ht>
- [15] Saisset R .
Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible accumulateurs Lithium ion véhicule solaire . Thèse de Doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse . Spécialité : Génie Electrique ,2004 .

[16] Achaïbou N .

Introduction à l'étude du système de stockage dans un système photovoltaïque . Disponible sur :

<[http : // www.banquepdf.fr/fr_connaissances-des-accumulateurs-au-plomb.html](http://www.banquepdf.fr/fr_connaissances-des-accumulateurs-au-plomb.html) > .

[17] Batterie au plomb .Disponible sur :

< http://www.electrosup.com/batterie_au_plomb.php >

[18] Mikoikolajczak C , Kahn M . Lithium ion Batteries hazard and Use

Assessment . Final Report . juillet 2011 . Disponible sur :

<<http://www.nfpa.org/assets/files/pdf/research/rflithiumionbatterieshazard.pdf>> .

[19] Goudet P .

L'accumulateur au lithium ion . Disponible sur :

<http://www.futurasciences.com/fr/news/t/informatique/d/desbatteries-dix-foismeilleures-cest-possible_34759/> .

[20] Leonard M , Smolik M .

Les piles rechargeables . Burier2012 . Disponible sur : <<http://www.fichier-pdf.fr/2012/03/15/les-piles-rechargeables/>>

[21] L'accumulateur au lithium ion . Disponible sur :

<[http://www.veloelectrique.com/Pages/ batteries.htm](http://www.veloelectrique.com/Pages/batteries.htm) > .

[22] Le stockage stationnaire de l'énergie Technologies disponibles et recherches du CEA Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives . Jeudi 18 octobre2012 .Disponible sur :

<http://www.cea.fr/content/download/93549/1783736/DP_Stockage_Vweb.pdf> .

- [23] Dekkiche A .
Modèle de batterie générique et estimation de l'état de charge . Thèse de doctorat.
Montréal : Université du Québec , 2008.
- [24] La pile à combustible . Disponible sur :
<http://membres.multimania.fr/energiehydrogene/doc.php?p=histoire>.
- [25] Azib T .
Contribution à l'étude d'électro-générateurs à Pile à combustible
conceptions d'architectures et de leurs commandes . Thèse de doctorat ,
Spécialité : Physique . Paris : Université Paris –SUD XI.
- [26] Piles à combustible . Disponible sur :
<www.bookidoc.com/text-id/4942138bh32i0 > .
- [27] Boudellale M .
La pile à combustible structure fonctionnement applications .
Paris : Dunod , 2007 , ISBN . 978-2-10-050112-0 .