

Accumulateurs

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 9 juillet 2020

Merci à F nril Montorier et Martin V rot pour leur précieuse aide.

Mots-clé : accumulateur au plomb, batterie lithium-ion.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Notion d'oxydoréduction de base (réducteur, oxydant, demi-équations) [L1]
- Loi de Faraday [L1]
- Courbes $i = f(E)$ [L2]
- Fonctionnements d'une pile et d'un accumulateur [L2]

Biblio :

- May , *Générateurs  lectrochimiques*
- Fosset, *Chimie tout-en-un PC*
- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications*
- Reddy, *Linden's Handbook of batteries*
- Sarrazin, *L'oxydoréduction - Concepts et expériences*
- Sarrazin, *Techniques de l'ingénieur d3320 v1*
- Robert, *Techniques de l'ingénieur d3352 v1*

Plan proposé

I - Description d'un accumulateur - L'accumulateur au plomb	2
A/ Schéma de fonctionnement	2
B/ Caractéristiques	2
C/ Aspects cinétiques	3
II - Amélioration du choix de l'accumulateur	4
A/ Choix des couples	4
B/ Choix des électrodes	4
C/ Choix de l'électrolyte	4

Introduction pédagogique

Ce cours suit celui sur les piles et électrolyseurs. Il ressemble plus à une étude documentaire et permet aux étudiants de découvrir des systèmes électrochimiques qu'ils utilisent au quotidien, dans leur téléphone ou dans leur voiture.

Difficulté : Faire la différence entre les aspects thermodynamiques et cinétiques.

Exemples de TD :

- calcul de tensions ;
- exercices autour des piles, batteries, accumulateurs.

Exemple de TP : étude de l'accumulateur au plomb.

Introduction

Nous utilisons de l'électricité tous les jours pour l'éclairage, nos appareils électroniques, ... Cependant, nous devons faire face à deux enjeux : comment stocker l'électricité et comment la transporter facilement ?

Différences entre pile, accumulateur et batterie L'*accumulateur* peut être rechargé contrairement à la *pile*. Une *batterie* est une série d'accumulateurs.

Historique

- 1781 : Galvani remarque que le muscle de la cuisse d'une grenouille se contracte si son nerf reçoit un choc électrique. C'est la découverte de l'« électricité animale » ;
- 1800 : Volta invente de la 1^{re} pile. Il s'agit d'un empilement de plaques circulaires de zinc, qui joue le rôle de d'**anode** - il est oxydé selon la demi-équation : $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ - et de cuivre ou d'argent, qui joue le rôle de **cathode**, sur laquelle l'eau se réduit selon la demi-équation : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$, séparées par une couche de tissu imprégné d'eau salée nommée **électrolyte**. Les couples mis en jeu sont ;
- 1805 : Ritter améliore la pile de Volta en permettant sa recharge. On remarque que, historiquement, il fut plus difficile de mettre en place un accumulateur qu'une pile. Nous expliquerons cela dans la suite du cours ; invente de la 1^{re} pile sèche. En fait, il s'agit d'un **accumulateur**. ;
- 1836 : Daniell invente de la première pile qui peut être utilisée. Elle est composée d'une anode de zinc ($\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) baignant dans une solution de ZnSO_4 et d'une cathode de cuivre baignant dans une solution de CuSO_4 ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$), reliées par un pont salin ;
- 1859 : Planté invente le 1^{er} accumulateur au plomb (décrit ci-dessous) ;
- années 70 : invention des batteries lithium-ion (Li-ion, décrites ci-dessous) ;
- 2019 : Goodenough, Whittingham et Yoshino reçoivent le Prix Nobel de chimie pour les batteries Li-ion.

Objectifs – Connaître le fonctionnement d'un accumulateur.
Calculer ses grandeurs caractéristiques.

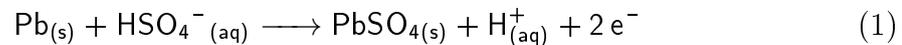
I - Description d'un accumulateur - L'accumulateur au plomb

Bien que l'accumulateur au plomb soit l'accumulateur historique, il est largement utilisé dans l'industrie, principalement dans le transport pour les batteries de véhicules. De plus, il est encore l'objet de développement, notamment grâce à l'essor des véhicules électriques.

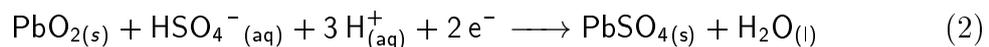
A/ Schéma de fonctionnement

Représentation de l'accumulateur $\text{Pb}_{(s)}|\text{PbSO}_{4(s)}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbSO}_{4(s)}|\text{PbO}_{2(s)}|\text{Pb}_{(s)}$

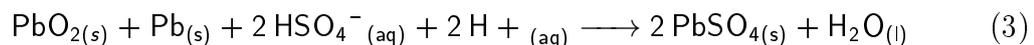
A l'anode :



A la cathode :



Bilan



| **Expérience** – Etude de l'accumulateur au plomb (voir Sarrazin (p. 280)).

B/ Caractéristiques

On peut calculer tout d'abord la **force électromotrice** de l'accumulateur au plomb :

$$e^\circ = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) - E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = 1,690 - (-0,353) \text{ V} = 2,043 \text{ V}$$

| **Remarque** – La concentration en acide de l'accumulateur a une influence sur la force électromotrice, bien qu'ici on ait considéré les potentiels standard.

On peut comparer ce résultat à d'autres piles en utilisant la **loi de Faraday** :

$$Q = n \mathcal{F} = n \mathcal{N}_A q \quad (4)$$

Densité massique d'énergie : $D_m = \frac{e^\circ Q}{m} = \frac{e^\circ n \mathcal{F}}{m} = \frac{e^\circ \mathcal{F}}{M_{\text{moy}}} = 280 \text{ W h/kg}$.

Détailler le calcul de la masse molaire moyenne. Discuter également de capacité.

| **Projection** – On la compare à des densités massiques d'autres batteries. ATTENTION ! Echelle non linéaire (*Handbook of batteries*, LINDEN).

En fait, la densité massique réelle de l'accumulateur au plomb vaut 30 W h/kg. C'est l'une des moins bonnes batteries que l'on puisse trouver. Pour obtenir une puissance satisfaisante, il faut une batterie très massive, ce qui n'est pas envisageable pour de petits appareils électroniques.

C/ Aspects cinétiques

On utilise les courbes intensité-potentiel dans ce paragraphe.

Lors de la décharge (Fig. 1a), la pile débite un courant i . On ne peut mesurer qu'une tension $U = e^\circ - \eta_a - |\eta_c| - R i$, avec :

- e° l'écart entre les potentiels standards des deux couples ;
- η_a la surtension anodique ;
- η_c la surtension cathodique ;
- $R i$ la chute ohmique.

On remarque que la chute ohmique n'apparaît pas sur les courbes $i - E$. Pourtant, elle contribue de manière non négligeable à diminuer la tension que l'on peut obtenir d'une pile.

Lors de la recharge (Fig. 1b), il faut considérer les réactions inverses pour les couples. Pour cela, on applique un courant i . On ne peut mesurer qu'une tension $U = e^\circ + \eta_a + |\eta_c| + R i$. De nouveau, la chute ohmique n'apparaît pas sur les courbes mais augmente la valeur de la tension qu'il faut appliquer pour recharger l'accumulateur.

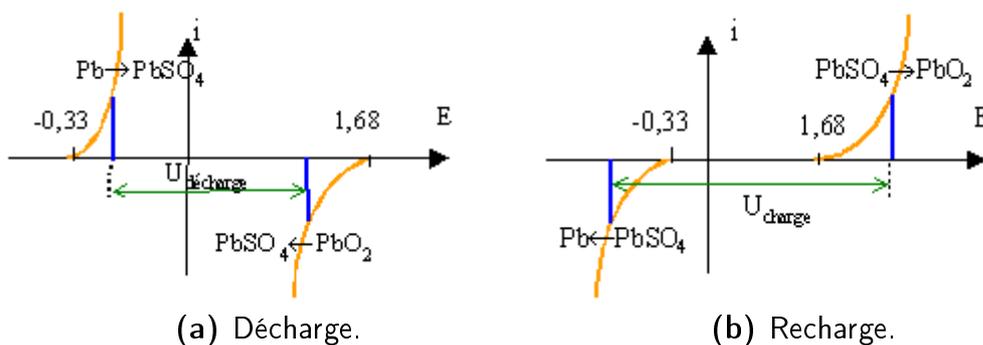


Figure 1 – Courbes intensité-potentiel d'un accumulateur au plomb.

Origine des termes

- e° dépend des couples mis en jeu. Ce terme représente les aspects thermodynamiques de l'accumulateur ;
- η_i dépend des couples, du matériau des électrodes et du courant imposé ;
- $R i$ dépend de l'électrolyte et de la résistance interne du circuit. Ce terme traduit les pertes par effet Joule.

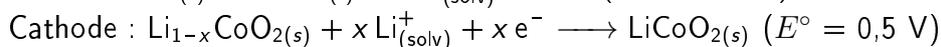
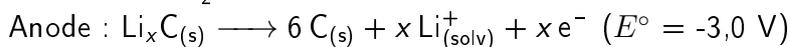
Contrairement au pile, il faut choisir des systèmes qui puissent être réversibles. L'accumulateur au plomb n'étant pas satisfaisant pour des appareils électroniques légers, il est nécessaire d'établir une liste de critère pour l'élaboration d'un accumulateur.

II - Amélioration du choix de l'accumulateur

On peut jouer sur différents paramètres pour améliorer la tension de l'accumulateur que l'on pourrait obtenir. Nous allons montrer dans cette partie comment la batterie Li-ion peut être considérée comme un optimum vis-à-vis de ces différents paramètres.

I Projection – Schéma d'une batterie Li-ion. *Commenter sa structure.*

L'anode est constituée de feuillets de graphène qui contiennent des ions Li^+ . Ces ions migrent dans l'électrolyte - non aqueux - vers la cathode constituée de feuillets de LiMO_2 , où M est un métal. Par exemple, la batterie ayant reçu le Prix Nobel est la batterie LiCoO_2 :



A/ Choix des couples

Il faut choisir des couples avec e° le plus grand possible.

I Projection – Table de E°

D'après cette table, la batterie idéale serait la batterie Li-F_2 . Mais, F_2 est gazeux et très dangereux. On utilise donc couramment d'autres couples, ne présentant pas de grande différence de potentiel en comparaison.

I Projection – Table des $\Rightarrow e^\circ$ pour les batteries couramment utilisées.

Pour la batterie Li-ion, $\Rightarrow e^\circ = 3,5\text{ V}$. Il s'agit d'une valeur les plus élevées dans les accumulateurs mis au point de nos jours. On peut calculer son débit massique : $D_m = 800\text{ W h/kg}$. En réalité, si on prend en compte les pertes (notamment dues à la chute ohmique), on mesure $D_m = 250\text{ W h/kg}$.

B/ Choix des électrodes

On choisit les électrodes avec les plus basses surtensions et les moins coûteuses.
Qu'en est-il dans la batterie Li-ion ?

C/ Choix de l'électrolyte

On cherche à maximiser la conductivité $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ de l'électrolyte pour minimiser la chute ohmique du circuit.

I Projection – Tables des λ_i

Le meilleur électrolyte est composé d'ions H^+ . Cependant, les meilleurs couples RedOx ne peuvent être utilisés en milieu aqueux. C'est par exemple le cas des batteries

Li-ion. Il faut donc développer des électrolytes très conducteurs mais secs. Celui qui est utilisé dans les batteries Li-ion est un sel de LiPF_6 dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène, de carbonate de propylène ou de tétrahydrofurane.

Conclusion

Le choix de l'accumulateur est motivé par les besoins liés à son utilisation. Pour une voiture, on privilégie un accumulateur au plomb, tandis que pour des appareils électroniques, on préfère des batteries Li-ion.

Pour concevoir un bon accumulateur, on doit s'attacher à trouver à la fois les meilleurs couples RedOx (plus grande tension à vide), les meilleurs électrodes (plus faible surtensions) et les meilleurs électrolytes (plus grande conductivité), en veillant à ce qu'ils soient tous compatibles. Cela va amener le chimiste à faire des compromis sur les matériaux, d'autant plus qu'il faut qu'ils soient abondants, peu coûteux et peu dangereux.