

ANALYSE DOCUMENTAIRE : LES ACCUMULATEURS

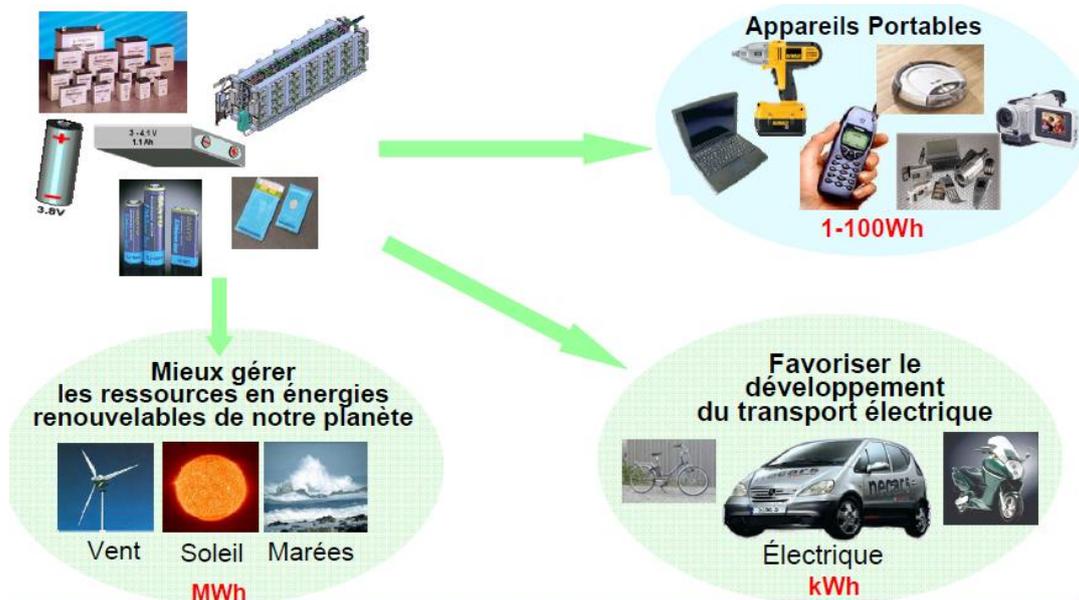
A rendre au bout d'une heure

Les illustrations sont extraites d'un cours de 2011 de M Tarascon, professeur au collège de France

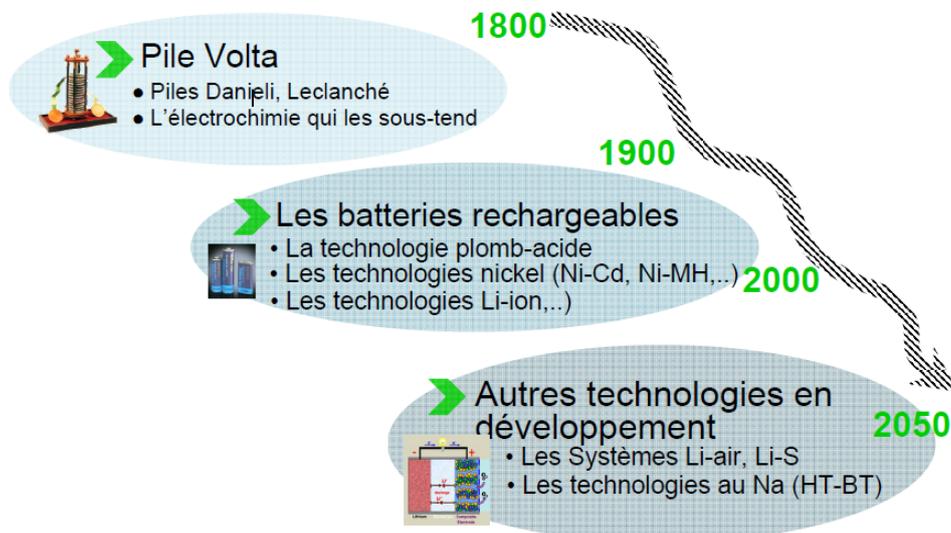
**Doc 1 : Historique et enjeux actuels du stockage électrochimique de l'électricité**

Les accumulateurs comme les piles fournissent une énergie électrique facilement transportable (autonomie) et ont l'avantage de pouvoir fonctionner de façon réversible, c'est-à-dire d'être rechargés par électrolyse. Une batterie est constituée d'un ensemble d'accumulateurs associés en série ou en parallèle.

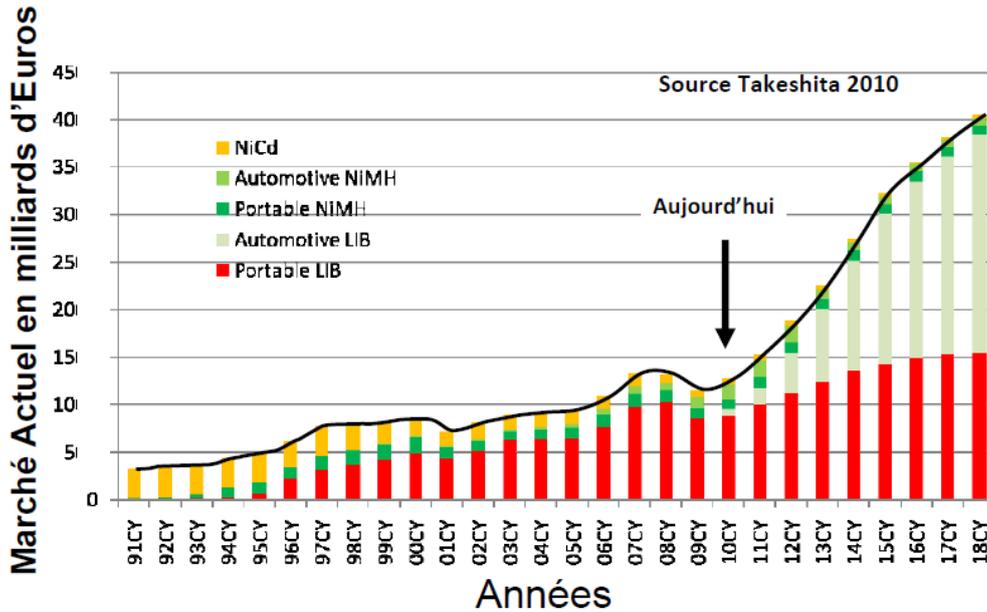
Le schéma suivant présente, selon les gammes de puissance nécessaires, les domaines actuels où l'utilisation de batteries est un enjeu à la fois technologique, économique et de développement de notre société.



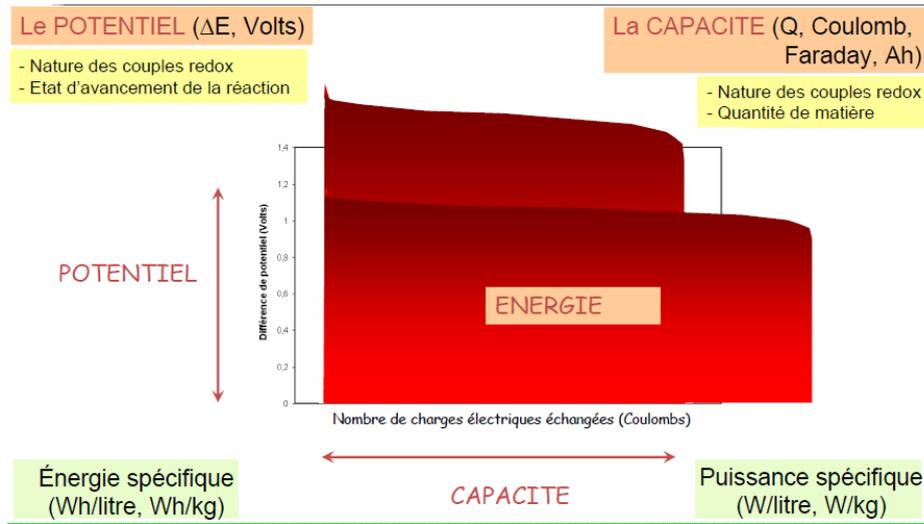
Les technologies ont évolué, prenant en compte les besoins croissants en énergie massique stockée, la sécurité, le coût, les aspects écologiques liés à la toxicité et au recyclage de certains matériaux constituant les accumulateurs.



Actuellement, les technologies les plus utilisées sont les accumulateurs au plomb, au nickel et au lithium.



Les caractéristiques des accumulateurs sont résumées dans le schéma ci-dessous :

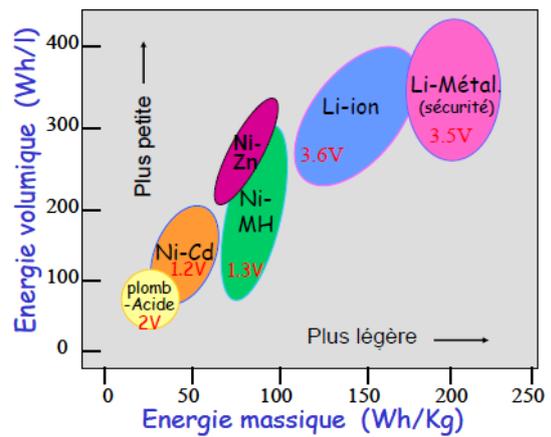
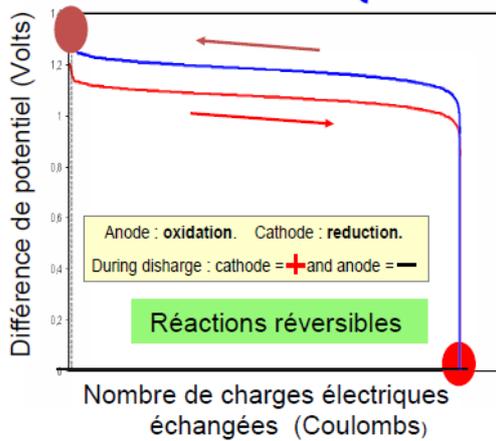


On cherche à augmenter la densité d'énergie stockée dans une pile (maximum d'énergie dans un minimum d'espace ou pour une masse minimale).

Suivant les technologies, les propriétés des accumulateurs diffèrent :

- Une première classification peut se faire suivant l'énergie massique.

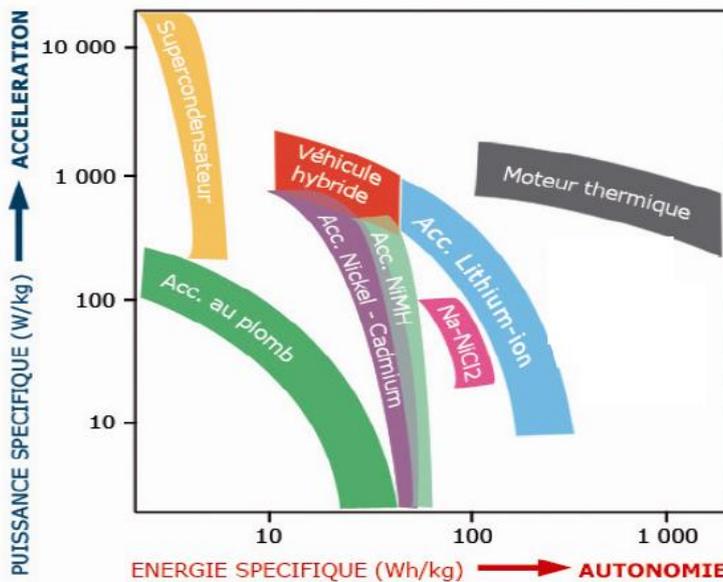
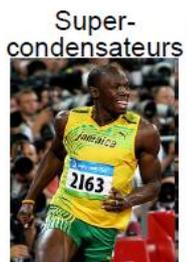
Accumulateurs { Pb/acide, Ni/Cd, Ni/MH, Ni/H<sub>2</sub>, ou ion Li



Prenons l'exemple du vélo avec assistance électrique, très développé en Chine (200 millions de VAE environ). Pour parcourir 40 à 50 km, l'énergie électrique nécessaire varie de 300 à 360 Wh (36V, 8 à 10 Ah). Selon le type de batterie, la masse peut varier de 3-4kg à 13-14 kg !



- Une autre classification peut prendre en compte les performances en puissance ou en énergie :



Tout dépend si on privilégie l'autonomie ou une puissance élevée (pendant un temps plus court).

- On peut encore classer les différents types d'accumulateurs en prenant en compte leur cyclabilité (nombre de cycles charge-décharge admissibles), si le paramètre important est la durée de vie de la batterie.
- On peut enfin distinguer les accumulateurs par leur capacité d'autodécharge (décharge spontanée en cas de non utilisation par réaction du solvant avec les matériaux des électrodes).

### Doc 2 : L'accumulateur plomb acide

C'est le plus ancien et le plus commun des accumulateurs, inventé par Gaston Planté en 1859, grâce auquel démarrent tous les moteurs thermiques. Il utilise deux couples électrochimiques du plomb, qui est présent à trois nombres d'oxydation. Les potentiels standard des couples sont :

$E^\circ(\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})) = 1,69 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})) = - 0,39 \text{ V}$ .

Ses caractéristiques sont résumées sur le schéma suivant :

$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ 
 $\Delta E = 2,0 \text{ V}$ 
 $\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

- Batteries de service pour véhicules thermiques
- Batteries industrielles (support au réseau, traction lourde)

**son coût (100 €/kWh)**

**Énergies et puissances spécifiques faibles (25-35 Wh/Kg; 60-120Wh/l)**  
 Cyclabilité réduite et vie calendaire faible en température (1000 cycles durée de vie réduite de moitié lors d'une élévation de température de 10°C)

L'acide sulfurique utilisé comme électrolyte (appelé communément vitriol), est un composé chimique de formule  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . C'est un acide minéral dont la force est seulement dépassée par quelques superacides. Il est très corrosif, dangereux par contact.

**Formule :**  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**Densité :** 1,84

**Masse molaire :** 98,079 g/mol

**Point d'ébullition :** 337 °C

**Point de fusion :** 10 °C

(Données Wikipédia)

Le plomb est un métal toxique, donc doit être impérativement recyclé.

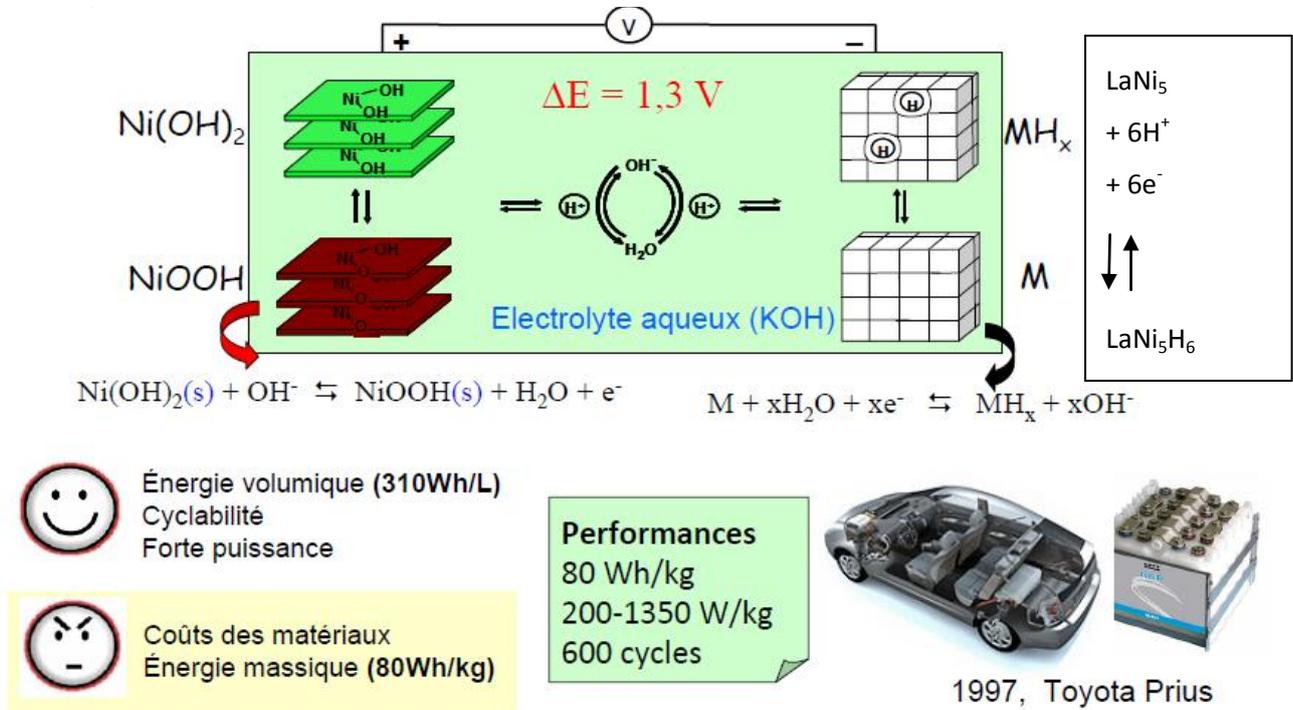
L'autodécharge de cet accumulateur est due aux réactions chimiques du solvant avec les matériaux des électrodes :

- électrode négative : l'eau est réduite.
- électrode positive : l'eau est oxydée.

### Doc 3 : L'accumulateur nickel métal hydrure NMH

Cet accumulateur a remplacé, dans les années 1980, l'accumulateur cadmium nickel interdit à cause du caractère très polluant du cadmium (sauf dans les applications ferroviaire et aéronautique où sa forte puissance spécifique le rend indispensable).

Ses caractéristiques sont résumées sur le schéma suivant :



A l'électrode positive, les protons s'intercalent progressivement entre des feuillets d'oxyde de nickel. Il n'y a pas de rupture de liaisons de valence.

A l'électrode négative, le couple est constitué d'eau solvant comme oxydant et pour le réducteur d'hydrogène au nombre d'oxydation  $-I$  (hydrure) fixé dans un métal adéquat. Il n'y a qu'une phase solide qui contient plus ou moins d'hydrogène qui s'intercale dans la structure métallique.

### Doc 4 : Les accumulateurs au lithium

Ces accumulateurs sont développés depuis les années 1970 pour des besoins de télécommunication militaire. Leur intérêt réside dans le fait que le couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  a un potentiel très bas ( $-3,03 \text{ V}$ ), donc couplé à une électrode positive de potentiel élevé, il peut générer une f.e.m. élevée. De plus, le lithium est le plus léger des métaux ( $M = 6.9 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $d = 0,53$ ), donc ces accumulateurs sont bien adaptés à une utilisation portable (ordinateurs ou téléphone portables), car ils fournissent une énergie massique élevée.

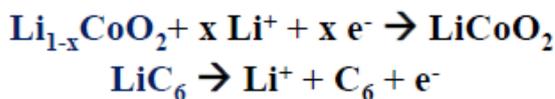
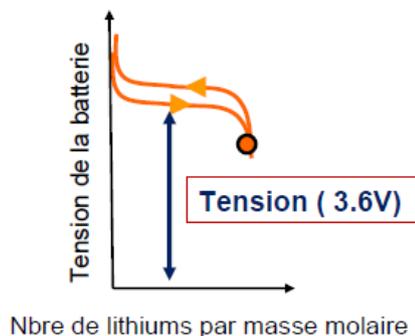
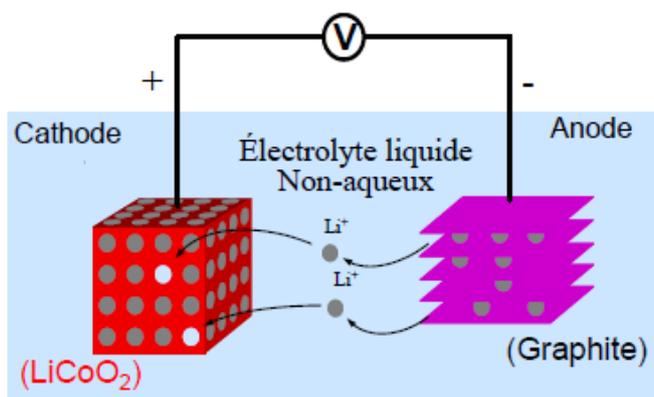
Par contre, comme tous les métaux alcalins, le lithium réagit vivement avec l'eau, il est donc impossible d'utiliser un électrolyte aqueux. On fait donc appel à un électrolyte organique, non aqueux dans lequel est dissous le sel de lithium.

L'autre problème de ce type d'accumulateur est, dans la phase de recharge, la formation de dendrites : quand le lithium solide se reconstitue, sa croissance n'est pas maîtrisée et il se forme non pas une couche homogène épaississant l'électrode mais des fils métalliques de lithium (comme des branches partant vers la solution). Ces fils peuvent, s'ils rejoignent l'électrode positive provoquer un court circuit et la destruction de la batterie par explosion. Dans les années 1980, des accidents sur les batteries de téléphones portables ou d'ordinateur ont conduit à l'abandon en 1989 de la

commercialisation de ces accumulateurs au profit d'une nouvelle génération avec deux technologies développées :

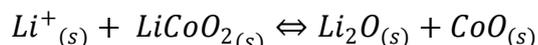
- **Lithium/ions :**

- électrode négative : lithium dissous dans une matrice de carbone ( $\text{Li}_x\text{C}_{(s)}$ )
- électrolyte : solvant organique liquide (ex PEO polyéthylène oxyde, DEC carbonate de diéthyle) contenant un sel de lithium ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{PF}_6^-$ )
- électrode positive : oxyde métallique (cobalt, nickel, manganèse) où l'ion lithium s'insère de façon réversible ( $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2/\text{LiCoO}_2$ )



Le graphite est donc la matrice où s'insère Li métallique et l'oxyde de cobalt la matrice où s'insère l'ion  $\text{Li}^+$  (dans ce dernier cas, il y a diminution du nombre d'oxydation du cobalt).

Une décharge trop avancée conduit à l'apparition de  $\text{CoO}$  à la cathode, de façon irréversible :



Une surcharge conduit à l'apparition de  $\text{CoO}_2$  à la cathode, de façon irréversible :



Du point de vue de la tension, un accumulateur aux ions lithium équivaut à peu près à trois accumulateurs nickel-hydrure branchés en série.

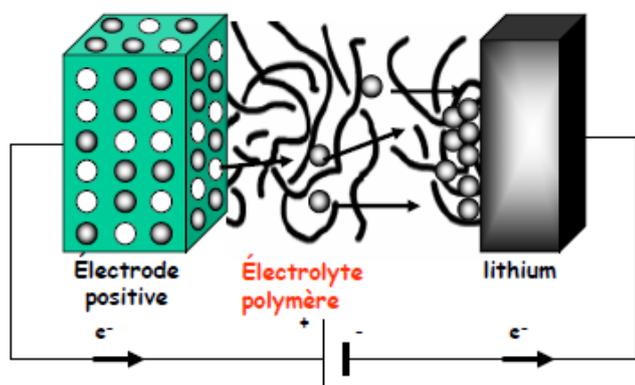
Il a une grande énergie massique ( $150 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) et volumique ( $300 \text{ Wh.L}^{-1}$ ), une cyclabilité élevée (1000 cycles possibles) et sa recharge est rapide (2h). Il peut fonctionner dans une gamme de température étendue, de  $-20^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

Mais un échauffement excessif ou une surcharge même minime, peuvent conduire à une explosion. Un système électronique de commande et de protection intégrée est donc nécessaire, empêchant les décharges et surcharges trop marquées. De plus, cet accumulateur vieillit même sans être utilisé, sa durée de vie n'excédant pas deux à trois ans après fabrication.

Actuellement, il domine dans les applications grand public exigeant des performances élevées : photo, vidéo, téléphone, ordinateur portable, lecteur MP3. Il est aussi utilisé dans l'airbus A350 au démarrage et en batterie de secours.

- **Lithium métal/ polymère :** Ils sont apparus dans les années 2000, alors que la conduction ionique dans les polymères est étudiée depuis les années 1970.
- électrode négative : lithium métallique

- électrolyte : polymère gélifié (ex : polyéther  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$  , donc empêchant la formation de dendrites, contenant un sel de lithium (comme  $\text{Li}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ )
- électrode positive : oxyde métallique (titane, vanadium) où l'ion lithium s'insère de façon réversible ( $\text{TiS}_2/\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ou  $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ )



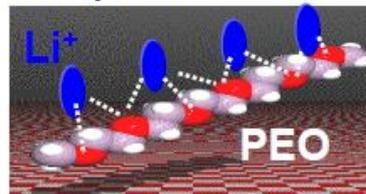
⊕ - limitation de la formation de dendrites

- absence de solvant organique

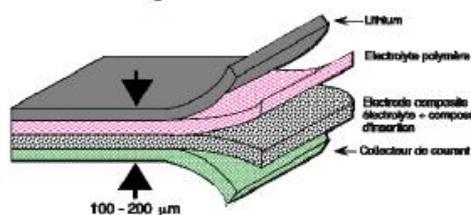
⊖ - faible conductivité ionique

- bon fonctionnement à 80°C

#### • L'électrolyte PEO



#### • L'assemblage



Bolloré  
BLue Car

La tension nominale de cet accumulateur est légèrement supérieure à celle du lithium métal (3,7 V). Il offre une énergie massique importante mais légèrement inférieure à celle des accumulateurs lithium métal (100 à 130 Wh.kg<sup>-1</sup>), une cyclabilité élevée (1000 cycles possibles), une recharge rapide (2h). La gamme de température est plus réduite que celle du lithium métal (0 à 60°C) mais reste importante.

L'électrolyte polymère solide permet des boîtiers non rigides, faits de matériaux plastiques légers, autorisant des formes fines et variées. Il est aussi moins dangereux que l'électrolyte liquide de l'ion-métal car moins volatil et inflammable, et les dendrites ne peuvent pas se former.

Il remplace l'accumulateur aux ions lithium dans les applications électroniques (plus grande sûreté), équipe quelques modèles de voitures (Bluecar Bolloré) et vélos électriques. Il est apprécié en modélisme (faible masse et formes variées).

*En vous aidant des documents proposés, répondez aux questions suivantes :*

**1) Accumulateur au plomb**

- a) Sachant que la solution commerciale d'acide sulfurique est à 33% en masse, calculer sa concentration.
- b) Le schéma du document 2 correspond à la décharge de l'accumulateur ; justifier cette affirmation.  
Donner le nombre d'oxydation du plomb dans chacune des espèces impliquées dans le fonctionnement de l'accumulateur ; déterminer les équations-bilan de fonctionnement de la batterie pour la décharge puis pour la charge.  
Justifier la valeur de la fem.
- c) Déterminer l'équation bilan des réactions d'autodécharge. En quoi le phénomène d'autodécharge est-il un problème pour le fonctionnement de la batterie au plomb ?
- d) Une batterie de voiture délivre une tension de 12V. Comment sont associés les éléments ?

**2) Accumulateur Nickel-métal-hydrure**

Donner les nombres d'oxydation du nickel au pôle +, de l'hydrogène au pôle - et l'équation bilan de fonctionnement de la batterie en décharge en supposant qu'un seul électron est échangé au pôle -.

**3) Accumulateur Lithium-ions**

Quel est le nombre d'oxydation du cobalt dans  $\text{CoO}_2$  et  $\text{LiCoO}_2$ . Pour un seul électron échangé, donner l'équation bilan de fonctionnement en décharge de l'accumulateur.

**4) Questions générales**

- a. Faire un bilan des critères utiles pour le choix d'un accumulateur.
- b. Comparaison des quatre types d'accumulateurs proposés : dresser dans un tableau récapitulatif les éléments de comparaison qui vous semblent pertinents pour chaque type d'accumulateur, ainsi que des exemples d'utilisation.