

Approche documentaire : « Electrolyseurs, piles et accumulateurs »

(essentiellement extraits de la revue « Techniques de l'ingénieur »)

I. Cellules d'électrolyse

I.a. Principe du fonctionnement classique

On peut résumer la procédure de la façon suivante : la cellule comportant (nécessairement) deux électrodes au contact chacune d'un électrolyte (le même électrolyte aux deux électrodes ou bien deux électrolytes différents impliquant l'existence d'une jonction électrolytique entre eux), on doit prendre en compte pour définir le fonctionnement de la cellule deux caractéristiques courant-potentiel d'électrode

On peut les représenter sur le même diagramme intensité du courant d'électrolyse (et non densité de courant, ici) en fonction du potentiel d'électrode, par deux courbes.

On peut dès lors prévoir l'ensemble des phénomènes électrochimiques qui se déroulent dans la cellule d'électrolyse selon la valeur imposée soit du courant traversant celle-ci (avec son sens qui peut être inversé), soit de la tension électrique (différence de potentiel électrique) entre les deux électrodes.

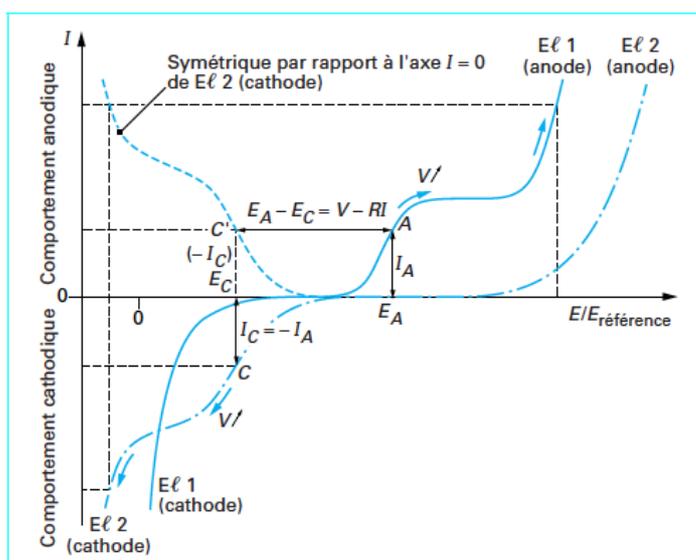


Figure 1 – Représentation des conditions de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse à l'aide du diagramme courant d'électrolyse / potentiel d'électrode. Les courbes courant-potentiel utilisées ici sont arbitraires

autre réduction se produisant à potentiel d'électrode inférieur (à la limite, la réduction du solvant ou celle d'un ion de l'électrolyte support), avec l'intensité complémentaire $I_{l,c} - I$.

Une inversion de sens du courant, ou de signe de la tension électrique, fait inverser les comportements d'anode et de cathode des deux électrodes. Il s'ensuit de manière générale (exception : lorsque les deux courbes courant-potentiel d'électrode sont rigoureusement identiques) un changement dans les processus électrochimiques qui s'établissent, les points A et C passant respectivement sur les parties anodique de l'électrode 2 (au lieu de l'électrode 1) et cathodique de l'électrode 1 (au lieu de l'électrode 2), correspondant à des processus d'oxydation et de réduction qui peuvent être complètement différents de ceux envisagés précédemment.

I.b. Préparations électrolytiques de quelques corps purs

Sur le plan pratique, dans la plupart des cas d'électrolyse industrielle, on se contente d'appliquer entre les deux électrodes la tension électrique nécessaire pour obtenir une intensité de courant suffisante, les produits obtenus aux électrodes (ou à l'une d'elles seulement) étant les produits intéressants.

Ainsi, supposons que le sens du courant ou le signe de la tension électrique (tel que $E_{el,1}$ soit au-dessus ou au-dessous de $E_{el,2}$) soit tel que l'électrode 1 joue le rôle d'anode ($I > 0$, processus d'oxydation) tandis que l'électrode 2 joue donc le rôle de cathode ($I < 0$, processus de réduction).

Une valeur faible de l'intensité de courant ou de la différence $V - RI$ conduit aux positions des points de fonctionnement A (sur la courbe de l'électrode 1) et C (sur la courbe de l'électrode 2) indiquées sur la figure 1, pour lesquelles l'électrode 1 est le siège de la réaction électrochimique d'oxydation caractérisée par l'intensité limite $I_{l,a} (> I_A)$ et l'électrode 2 celui de la réaction électrochimique de réduction caractérisée par l'intensité limite $I_{l,c} (-I_{l,c} > -I_C = I_A)$.

Une forte valeur de I ou de $V - RI$ conduit à des positions différentes, comme celles indiquées sur la figure 1 pour lesquelles l'anode $E_{el,1}$ est le siège de la précédente réaction d'oxydation, se produisant maintenant avec son intensité limite $I_{l,a}$, et d'une seconde réaction électrochimique se produisant avec l'intensité $I - I_{l,a}$, réaction qui peut correspondre à la limite d'électroactivité anodique (oxydation du solvant ou éventuellement du matériau de l'électrode), tandis que la cathode $E_{el,2}$ est, de même, le siège de deux réactions électrochimiques de réduction : la réduction précédente, ayant lieu avec son intensité limite $I_{l,c}$, et une

I.b.(1) Préparation du chlore par oxydation des ions chlorure

Les saumures utilisées contiennent 35 % en masse de NaCl et l'anode, désignée par le sigle DSA (dimensionally stable anode), est constituée de titane revêtu de dioxyde de ruthénium RuO_2 contenant d'autres oxydes de métaux de transition tels que Co_3O_4 . Pour obtenir du chlore, seule une cathode de mercure permet d'opérer avec une cellule sans séparateur, grâce à la formation d'amalgame de sodium au lieu de celle d'ions OH^- [tension d'électrolyse de 4,5 V, dont environ 1,2 V de chute ohmique, pour une ddc (densité de courant) d'environ 1 A/cm^2]. L'amalgame de sodium formé est ensuite décomposé catalytiquement pour obtenir de la soude (à 50 % + H_2).

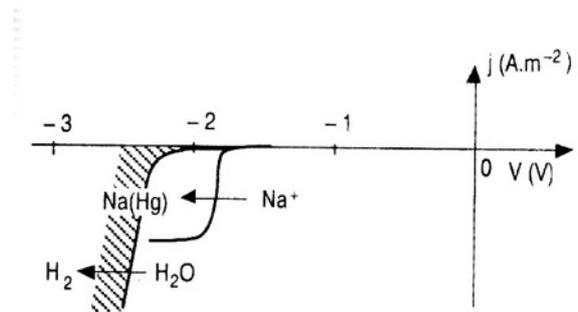
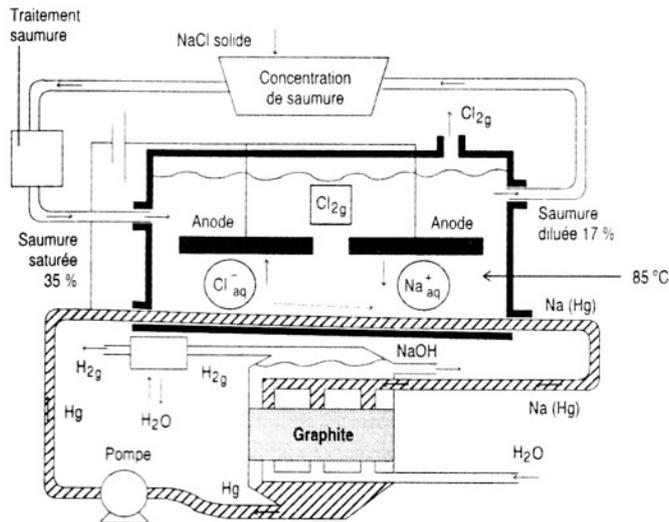
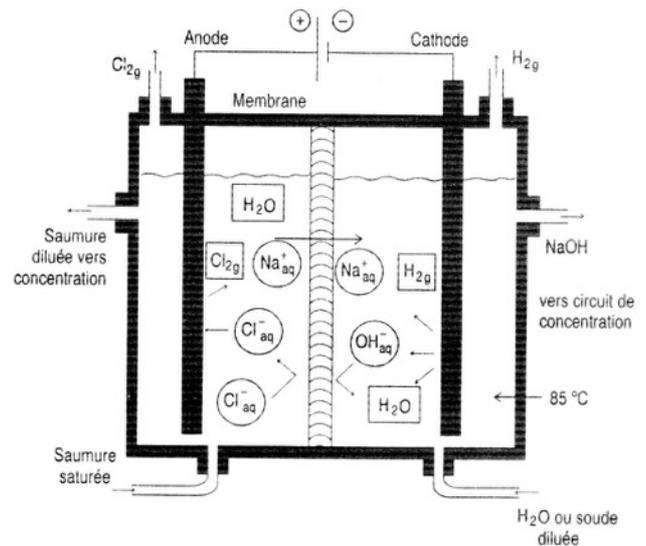


Figure XXII-9
Formation de sodium amalgamé.

Pour éviter le mercure (pour cause de pollution de l'environnement), en le remplaçant par de l'acier, il est nécessaire d'opérer dans une cellule comportant un séparateur (membrane) [tension d'électrolyse de 3,5 V, dont environ 1,3 V de chute ohmique, pour une ddc optimale de $0,5 \text{ A/cm}^2$]

En l'absence de séparateur et avec une cathode d'acier, de l'hypochlorite ClO^- est obtenu par dismutation du chlore anodique sous l'action des ions hydroxyde cathodiques. En maintenant le pH à 6 et sous une ddc de 0,2 à $0,3 \text{ A/cm}^2$ [tension env. 3 à 4 V], ClO^- se dismute également en formant du chlorate ClO_3^- .



I.b.(2) Préparation électrolytique de métaux (électrometallurgie) par réduction cathodique

Le dépôt est effectué soit à partir de solutions aqueuses [Cu, Zn, principalement], soit à partir de sels fondus (électrolyse « ignée ») [Na, Mg, Li, à partir de leurs chlorures fondus ; aluminium, à partir d'alumine dissoute dans la cryolithe Na_3AlF_6 , à 970°C (avec anode de carbone à CO_2 , tension d'électrolyse de 4,3 V, dont environ 2,6 V de chute ohmique – moitié dans l'électrolyte, moitié dans les électrodes, pour une ddc de 1 A/cm^2)]. La formation électrolytique de revêtements métalliques de faible épaisseur sur d'autres métaux (plaquage électrolytique) est une activité industrielle importante également : dépôts de Sn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Ag, Au, et d'alliages Cu-Zn, Cu-Sn, Pb-Sn, Ni-Co, Ni-Cr, principalement [ddc de quelques dizaines de mA/cm^2].

I.b.(3) Préparation anodique du fluor par électrolyse d'un électrolyte fondu

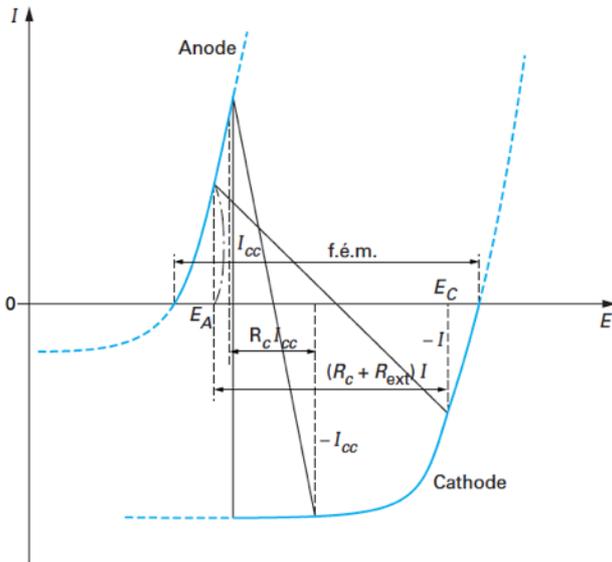
L'électrolyte fondu est constitué du mélange $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$. Les conditions d'électrolyse sont les suivantes : anode de carbone, température de 90 à 110°C , tension d'électrolyse de 10 à 14 V, dont plus des trois quarts pour la chute ohmique, pour une ddc de $0,1$ à $0,2 \text{ A/cm}^2$.

I.b.(4) Préparation cathodique de l'hydrogène par électrolyse de l'eau

L'électrolyte est une solution concentrée de KOH ou de NaOH à 80 °C. Les conditions d'électrolyse sont les suivantes : cathode en alliage de nickel divisé ; anode d'acier revêtu de nickel contenant des métaux précieux catalyseurs de la formation de O₂ ; tension d'électrolyse de 1,8 V, dont 0,3 V de chute ohmique, pour une ddc de 1 A/cm².

II. Batteries primaires (non rechargeables) : Piles

II.a. Pile en décharge sur une résistance extérieure



Les générateurs électrochimiques, plus communément appelés batteries, sont des cellules électrochimiques (deux électrodes collecteurs de courant + système électrolyte(s) + composés électroactifs) pouvant donner lieu à un effet d'électrolyse « interne » **spontanée**.

La construction présentée sur la figure ci-contre conduit à trouver les deux points de fonctionnement réels de l'anode et de la cathode en court-circuit en plaçant sur le diagramme I(E) une « droite de fonctionnement » de pente $-2/R_c$, de telle sorte que les points d'intersection de cette droite avec les deux caractéristiques I(E) obéissent aux deux relations :

$$E_C - E_A = R_c I_{cc}$$

$$(I_{cc})_C = -(I_{cc})_A$$

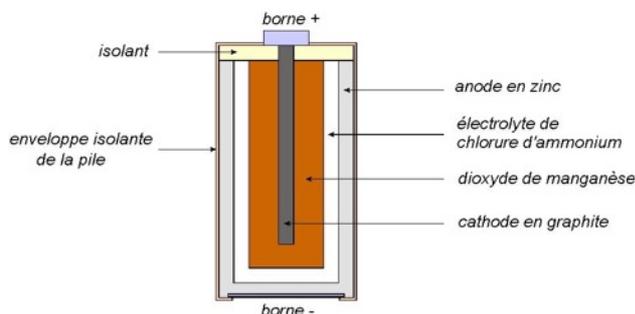
L'introduction dans le circuit externe, entre les deux électrodes, d'un récepteur ohmique de résistance R_{ext} , se traduit par une tension électrique égale à $R_{ext} I$, de sorte que les points de fonctionnement précédents subissent un déplacement – ils restent néanmoins localisés respectivement sur la partie anodique de l'une des courbes et sur la partie cathodique de l'autre, avec toujours $E_C > E_A$, donc se déplacent sur les parties en trait continu des deux caractéristiques I(E).

II.b. Caractéristiques de piles

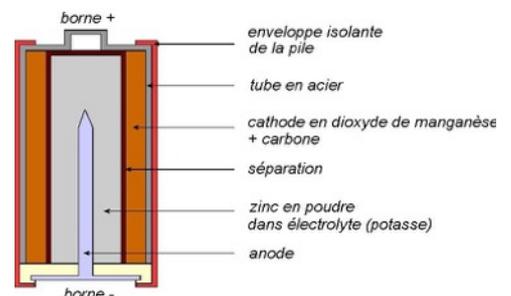
Un certain nombre de données caractérisent, d'un point de vue unitaire, un générateur électrochimique (qu'il soit rechargeable ou pas) :

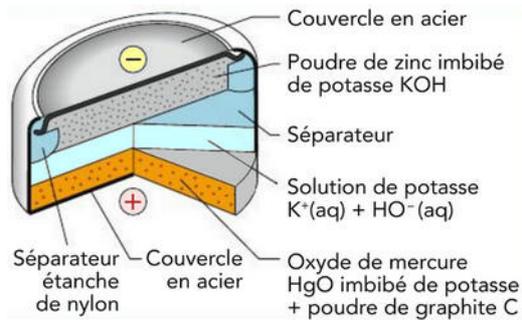
- sa « **capacité** » **électrique**, c'est-à-dire la quantité d'électricité (théorique ou effective compte tenu du rendement d'utilisation) qu'il peut fournir, en relation avec les quantités de matières électroactives. Plutôt qu'en coulombs ou en faradays, elle est usuellement **exprimée en ampères-heures** ($1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C} = 3,74 \cdot 10^{-2} \text{ F}$) ;
- **l'énergie (en Wh ou kWh)** qu'il peut fournir, obtenue en multipliant la capacité précédente par la tension V de décharge, et sa puissance (en W ou kW) (la puissance instantanée étant le produit $I \cdot V$) ;
- depuis quelque temps, on porte un intérêt particulier à la « **densité d'énergie** », **énergie par unité de masse** ou de volume, afin de répondre aux conditions requises pour l'emploi comme source d'énergie dans des véhicules à propulsion électrique (énergie disponible la plus grande possible pour la masse ou l'encombrement le plus faible possible). Les besoins de générateurs de haute densité d'énergie (**100 Wh/kg au moins**) ont conduit à rechercher des systèmes électrochimiques différents de ceux classiquement utilisés pour les besoins courants depuis des décennies (la pile Leclanché, la batterie au plomb Planté...), notamment des batteries au lithium (associé à des matériaux cathodiques divers, très oxydants, tels que SOCl_2 , Ag_2CrO_4 , etc. ; électrolyte nécessairement non aqueux).

pile saline (Leclanché 1867)



pile alcaline (Mallory 1959)





pile bouton (Zn/HgO)

Ci-contre un comparatif des décharges à courant constant des types de piles (non rechargeables) précédentes.

Ci-dessous les réactions d'oxydation anodique et de réduction cathodique de ces batteries primaires assorties de :

- la fem
- la capacité électrique massique théorique
- la densité d'énergie massique

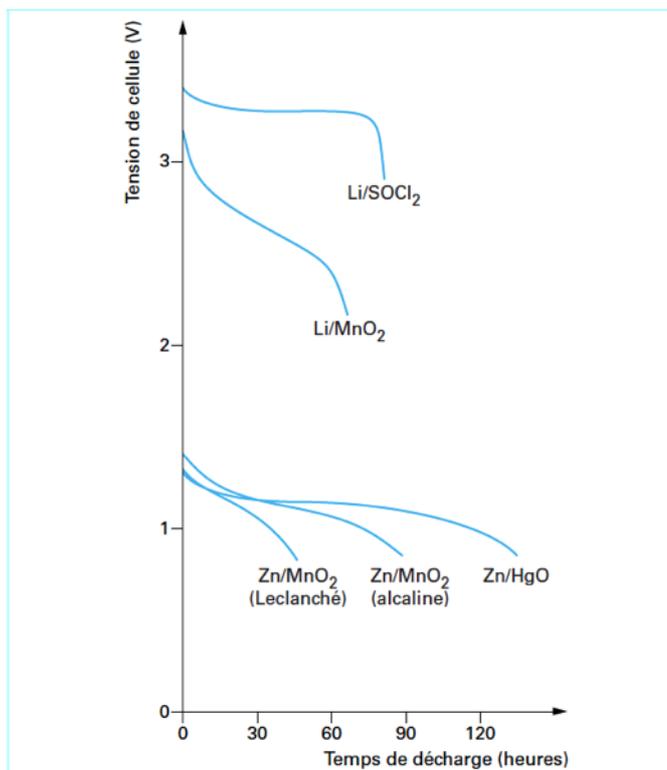


Figure 8 - Variation de la tension de quelques batteries primaires au cours de leur décharge à courant constant de 20 mA

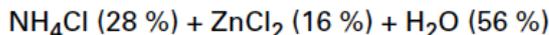
1. BATTERIES PRIMAIRES (non rechargeables)

1.1 Pile Leclanché (invention : 1866)

- Matières électroactives :

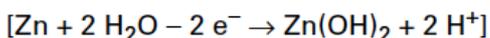
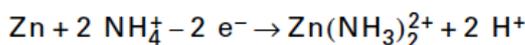
- anode (-) : Zn
- cathode (+) : MnO₂

- Électrolyte :

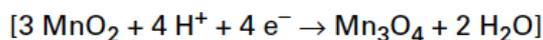
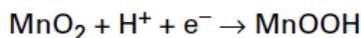


- Réactions électrochimiques (décharge) :

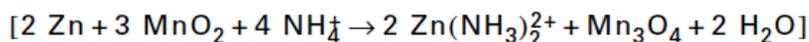
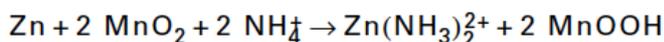
- anode :



- cathode :



- Réaction de cellule :



- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,55 V
- Capacité massique théorique : 225 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : 80 Wh/kg

1.2 Pile à MnO₂ alcaline

● Matières électroactives :

– anode (-) : Zn

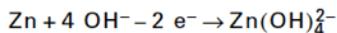
– cathode (+) : MnO₂

● Électrolyte :

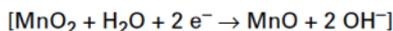
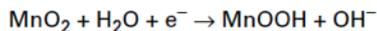
[KOH (30 %) (+ ZnO)]

● Réactions électrochimiques (décharge) :

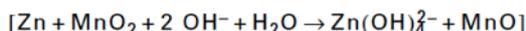
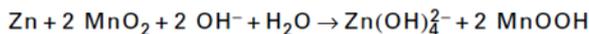
– anode :



– cathode :



● Réaction de cellule :



● Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,55 V

● Capacité massique théorique : 225 Ah/kg de matières électroactives

● Énergie massique (« densité d'énergie ») : 100 Wh/kg

1.3 Pile au mercure (pile « bouton »)

● Matières électroactives :

– anode (-) : Zn (amalgamé)

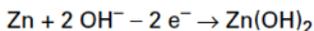
– cathode (+) : HgO

● Électrolyte :

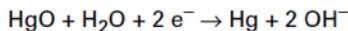
KOH (40 %) (saturé de ZnO)

● Réactions électrochimiques (décharge) :

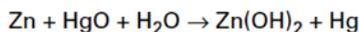
– anode :



– cathode :



● Réaction de cellule :



● Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,35 V

● Capacité :

– massique théorique : 190 Ah/kg de matières électroactives

– pratique : 400 Ah/dm³ de batterie

● Énergie massique (« densité d'énergie ») : 85 Wh/kg

soit : 550 Wh/dm³

Pile au lithium

● Matières électroactives :

– anode (-) : Li

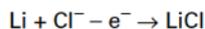
– cathode (+) : SOCl₂ (chlorure de thionyle)

● Électrolyte :

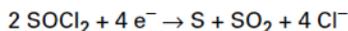
LiAlCl₄ dissous dans SOCl₂

● Réactions électrochimiques (décharge) :

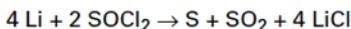
– anode :



– cathode :



● Réaction de cellule :



● Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 3,6 V

● Capacité massique théorique : 400 Ah/kg de matières électroactives

● Énergie massique « densité d'énergie » : 300 à 480 Wh/kg

soit : 800 Wh/dm³

III. Batteries secondaires (rechargeables)

Les principaux couples utilisés en accumulateurs portables sont :

- le nickel-cadmium ;
- le nickel-métal hydrure;
- le lithium-ion à électrolyte liquide ou sa variante à électrolyte polymère;

III.a. Accumulateurs Nickel Cadmium



Figure 5 - Accumulateurs Ni Cd cylindriques et boutons

Ils restent de nos jours les mieux adaptés dans les applications qui demandent une forte puissance (outils portables par exemple) ou une température relativement élevée (blocs autonomes d'éclairage de sécurité). Ils restent compétitifs avec d'autres couples pour de nombreuses autres applications : téléphones sans fils, modèles réduits, rasoirs... Ils sont robustes et présentent une excellente durée pour des conditions moins contraignantes que d'autres couples. Ils acceptent de longues durées de stockage et sont aptes à l'utilisation dans une plus large plage de température que les autres accumulateurs portables. Certains modèles supportent aussi des modes de charge très rapide (15 min).

Ils sont progressivement remplacés par des accumulateurs au nickel-métal hydrure ou au lithium dans les applications qui demandent une forte énergie volumique ou massique : téléphonie GSM, ordinateur portable, caméscope...

L'accumulateur Ni Cd est constitué par :

- une électrode positive constituée par le couple : hydroxyde de nickel/oxyhydroxyde de nickel ;
- une électrode négative constituée par le couple : hydroxyde de cadmium/cadmium-métal ;
- un séparateur en matériau non tissé de polyamide ou de polyoléfine placé entre les électrodes ; il les isole électriquement, mais permet le passage des ions, de l'eau et de l'oxygène ;
- un électrolyte alcalin, solution aqueuse concentrée (de l'ordre de 6 à 8 M, M molarité : nombre de moles par litre) de potasse (KOH) ou de soude (NaOH) additionnée ou non de lithine (LiOH), imprégné dans les trois constituants précédents ;
- un boîtier étanche bipolaire, muni d'une soupape de sécurité réversible pour les accumulateurs cylindriques ou parallélépipédiques et irréversible pour les boutons ; la soupape de sécurité réversible est du côté de la polarité positive.

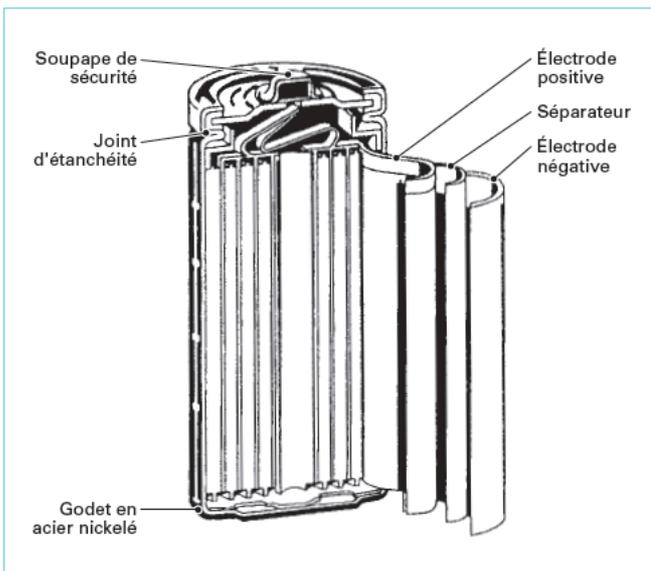


Figure 7 - Vue en coupe d'un accumulateur cylindrique à connexions soudées sur tranche

■ Les réactions de charge sont :

- pour l'électrode positive :



- pour l'électrode négative :



- avec un bilan :

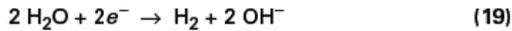


■ En décharge, ce sont les réactions inverses qui sont mises en œuvre.

■ Ce bilan fait apparaître un électrolyte presque invariant. La quantité d'ions est globalement conservée et on observe seulement une dilution modérée en charge.

La création d'eau est de 0,67 mL/Ah pour un volume d'électrolyte qui dépasse 2 mL/Ah.

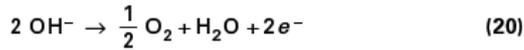
■ L'**électrode positive** limite la capacité en charge par conception. Il est en effet nécessaire que l'électrode négative présente un excédent de capacité de façon à ne pas provoquer de dégagement d'hydrogène. Il faut éviter la réaction :



La vitesse de disparition de l'hydrogène sur l'électrode positive (oxydation) est en effet beaucoup plus lente que celle de l'oxygène sur l'électrode négative (réduction). Dans le cas où l'excédent négatif est insuffisant en charge, la pression interne d'hydrogène s'élève rapidement et la fuite est inévitable si l'on n'interrompt pas ce dégagement gazeux.

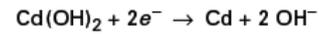
L'accumulateur est donc constitué pour favoriser, en fin de charge, la création d'oxygène, son transfert à travers le séparateur vers l'électrode négative et sa réduction en eau. Cette réaction est appelée **recombinaison**.

Vers la fin de charge sur l'électrode positive, l'électrolyte s'oxyde suivant :

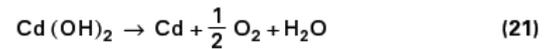


■ Sur l'**électrode négative** doit se produire, en fait, une **réduction** qui est :

— soit la charge du cadmium [relation (17)] :



avec un bilan :



limitée par la disponibilité de l'hydroxyde de cadmium et la montée en pression d'oxygène ;

— soit la réaction de l'oxygène sur l'électrode négative qui est exactement l'inverse de la réaction d'oxydation sur l'électrode positive :



La capacité d'une pile (rechargeable ou non) est normalement exprimée en mAh (piles AA environ 2000-2500 mAh) mais les normes CEI (60285 pour les accumulateurs Ni Cd) définissent la capacité d'un accumulateur pour une **décharge complète en 5 heures** de telle façon qu'un régime appelé « C/5 » correspond à la valeur en ampères du courant de décharge constant en 5h. Un régime de C correspond bien à 1 A de courant si la capacité de l'accumulateur est de 1 Ah (et un régime de C/5 à un courant de 0,2 A). Pour l'exemple d'une pile AA de capacité électrique 2Ah, un régime C correspond à 2A, C/5 à 0,4 A.

Un régime standard de charge est généralement de C/10 : il faudrait alors 10 h pour une charge complète (intensité constante de 200mA pour une AA). Compte tenu de la diminution du courant en fin de charge il faut en fait compter une quinzaine d'heures.

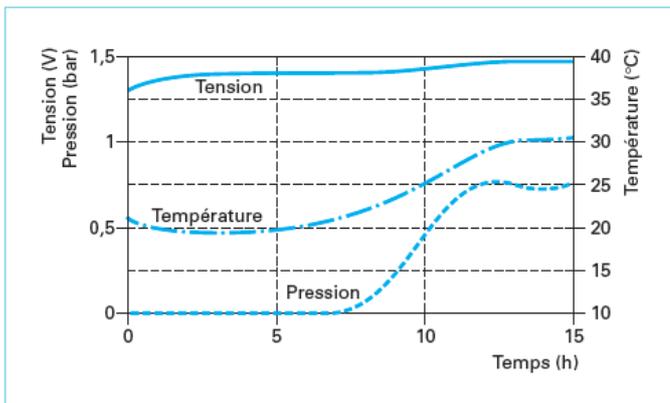


Figure 11 – Accumulateur Ni Cd : charge à C/10 à température ambiante

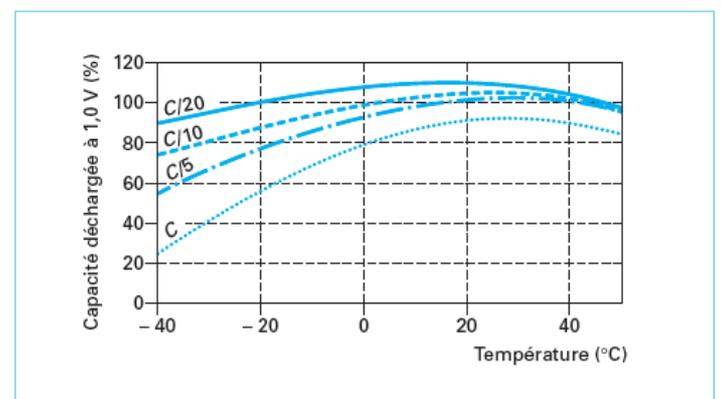


Figure 16 – Accumulateur Ni Cd : capacités disponibles pour différents régimes et températures après charge 15 h à C/10 à température normale

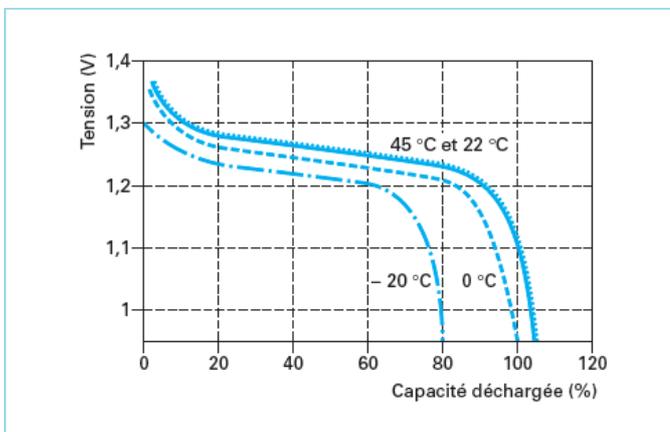


Figure 15 – Accumulateur Ni Cd : décharges à C/5 à différentes températures après charge de 16 h à C/10 et à 22 °C

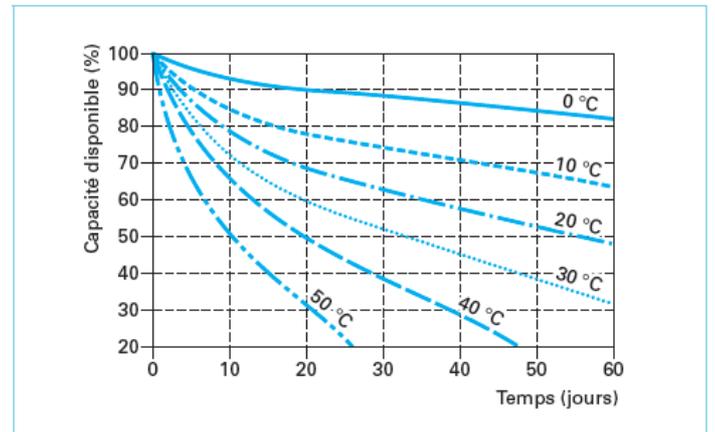


Figure 19 – Accumulateur Ni Cd : capacité en fonction du temps à différentes températures

III.b. Accumulateurs nickel-métal hydrure Ni MH

L'accumulateur Ni MH est constitué par :

- une électrode positive constituée par le couple : hydroxyde de nickel/oxyhydroxyde de nickel ;
- une électrode négative constituée par le couple : alliage/alliage hydruré ;

Deux familles d'alliages ont été développés AB₅ et ABa avec a voisin de 2 :

- la famille AB₅ est constituée par des alliages où A est un mélange de terres rares (mischmetal), généralement lanthane, cérium, praséodyme et néodyme, et B un mélange de métaux de transition nickel, cobalt, manganèse et aluminium ;
- la famille ABa est constituée de titane, zirconium, vanadium, fer, nickel.

Même si le rendement initial des AB₅ est plus faible (300 contre 400 mAh/g), ils se sont imposés du fait de leurs meilleures activation et stabilité. Avec les alliages AB₅, l'énergie volumique est 20 à 30 % plus élevée que pour le nickel-cadmium. Le gain en énergie massique est plus faible.

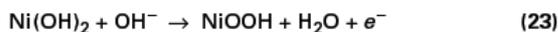
Comme le lithium-ion, le Ni MH fonctionne avec deux électrodes à insertion. Il ne s'opère pas de dissolution-précipitation comme dans les cas du cadmium ou du plomb. C'est une technologie récente et on peut espérer la mise au point d'alliages de plus forte capacité.

Ces accumulateurs se sont imposés dans les applications qui demandent plus d'énergie volumique (caméscope, ordinateur portable, téléphone cellulaire, vélos assistés électriquement...). Ils apparaissent dans l'application « outillage ».

Dans les applications où le régime de fonctionnement est assez lent et l'énergie massique importante, il est remplacé par le lithium-ion. C'est, en particulier, le cas des ordinateurs portables.

■ Les réactions de charge sont :

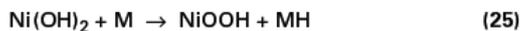
- pour l'électrode positive (identique au Ni Cd) :



- pour l'électrode négative :



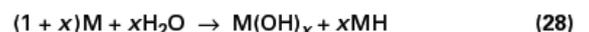
- avec un bilan :



■ En décharge, ce sont les réactions inverses qui sont mises en œuvre.

■ Ce bilan fait apparaître un électrolyte strictement invariant. La réaction électrochimique est l'échange d'un proton H⁺ entre les deux électrodes. Il s'agit donc d'un accumulateur à insertion d'hydrogène. Toutefois, le proton n'est pas transféré en tant que tel dans l'électrolyte, mais par le biais de H₂O et de OH⁻.

● Le problème principal de l'alliage est la corrosion. Parmi les métaux de l'alliage, seuls le nickel et le cobalt sont assez nobles pour être protégés. La corrosion est décrite par un bilan suivant l'équation :



où x représente la valence moyenne des produits de corrosion et est légèrement supérieur à 1. La corrosion voit sa vitesse tripler tous les 20 °C environ et se développe sur la surface de l'alliage. Elle est aggravée par la fracturation de l'alliage (appelée aussi **décrapitation**) liée à la dilatation de la maille (voisine de 15 %) lors de l'insertion d'hydrogène. Le cobalt ajouté dans l'alliage permet de réaliser cette dilatation de façon plus progressive et limite ainsi sensiblement la décrépiation ; cette dernière est par contre favorable aux performances initiales.

La corrosion réduit la quantité d'alliage utile M pour stocker l'hydrogène mais aussi augmente l'excédent négatif en décharge par hydruration d'une partie de l'alliage MH. Il y a donc un double effet de réduction de l'excédent négatif.

Elle consomme également de l'eau prélevée sur l'électrolyte. L'assèchement résultant est la première cause d'augmentation de la **résistance interne**. Après une période de stabilité, celle-ci augmente de façon non linéaire. La réduction d'énergie est davantage conditionnée par la baisse de la tension que par celle de la capacité.

À température normale, la durée de vie dépend beaucoup des maximums de température pendant le **cyclage** (§ 2.4.6) généralement atteints en fin de charge.

Un accumulateur au Ni MH doit réaliser entre 400 et 700 cycles quand la profondeur de décharge est 100 % à chaque cycle et la température maintenue en dessous de 45 °C.

La défaillance de fin de vie est progressive et se manifeste par une augmentation de la résistance interne.

Les accumulateurs au nickel-métal hydrure portables se sont développés dans le prolongement des gammes haute énergie du nickel-cadmium. Ils ont progressé en particulier dans l'application téléphonie parallèlement et plus rapidement que le lithium-ion. Ils apparaissent dans des applications de puissance.

Ils sont moins bien adaptés aux températures extrêmes et à la charge permanente (secours) que le nickel-cadmium.

Outre leur énergie volumique améliorée, ils présentent l'avantage de performances stables pendant une durée notable, puis d'une défaillance progressive par augmentation de la résistance interne.

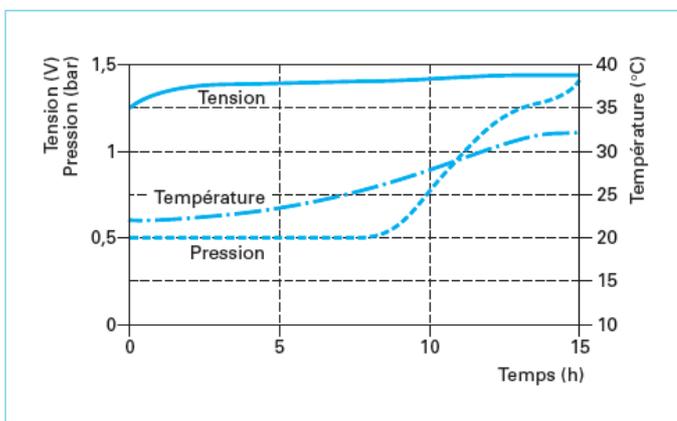


Figure 24 – Accumulateur Ni MH : charge à C/10 à température ambiante

III.c. Accumulateurs Lithium-ion

Les accumulateurs lithium-ion présentent la meilleure énergie massique du marché portable et l'écart avec le couple nickel-métal hydrure, qui vient en second, atteint 50 %. Leur énergie volumique est également la meilleure mais l'écart avec le précédent est faible. C'est également sur la fem que cet accumulateur fait la différence :

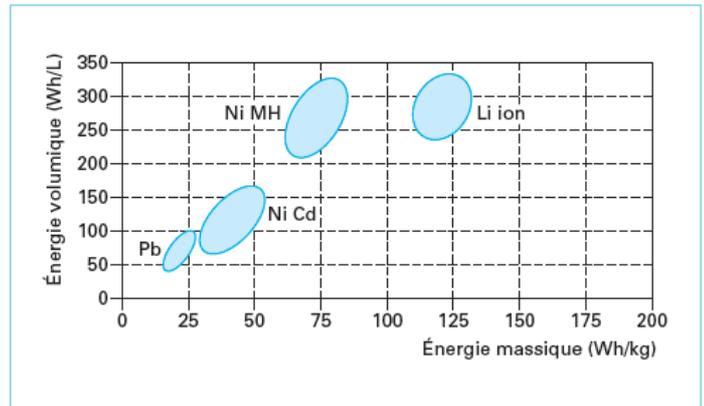
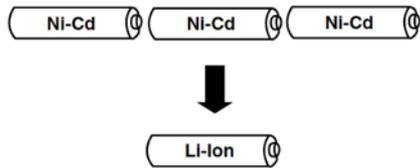


Figure 28 – Énergies massiques et volumiques des accumulateurs portables

Tableau 1 – Tension nominale des principaux couples des accumulateurs portables

Couple	PbO ₂ /Pb	NiOOH/Cd	NiOOH/MH	LiCoO ₂ /LiC ₆
Électrolyte	H ₂ SO ₄ /eau	KOH/eau	KOH/eau	LiPF ₆ /alkylcarbonate
Tension nominale (V)	2,0	1,20	1,20	3,6 ou 3,7

Tableau 2 – Rendements faradiques et énergies pratiques de différents accumulateurs portables

Couple	PbO ₂ /Pb	NiOOH/Cd	NiOOH/MH	LiCoO ₂ /LiC ₆
Rendement faradique pratique (mAh/g _{accumulateur})	7 à 20	30 à 50	45 à 60	25 à 40
Tension (V)	2,0	1,2	1,2	3,6
Énergie pratique (Wh/kg _{accumulateur})	15 à 40	40 à 60	60 à 90	90 à 140

Tableau 3 – Rendements faradiques de différentes matières actives positives pour accumulateurs portables

Cathode	PbO ₂	NiOOH	LiCoO ₂
Masse molaire (g)	241	93	100
Nombre d'électrons théorique/pratique	2/1,4	1/0,95	1/0,55
Rendement faradique théorique/pratique (mAh/g _{matière active})	222/150	289/270	268/155

Les accumulateurs rechargeables au lithium ont fait l'objet de développement au début des années 1970. Le lithium est le métal léger le plus favorable dans la classification périodique pour constituer un accumulateur de fortes énergies massique et volumique. Toutefois, il réagit violemment avec l'eau et nécessite donc l'emploi d'électrolytes organiques appropriés (§ 4.2.4.4).

■ En accumulateur, l'utilisation d'électrode négative en lithium-métal a pour le moment échoué sur l'écueil de la formation de dendrites perforant le séparateur et du rendement électrochimique médiocre aux régimes usuels.

Le lithium-métal a toutefois été utilisé allié à l'aluminium et à d'autres additifs métalliques (Sn, Bi, In) dans des accumulateurs V₂O₅/Li ou MnO₂/Li avec une tension voisine de l'ordre de 3 V, pour des applications du type secours de mémoire où le régime est très faible et le nombre total de cycles très réduit. Il demeure ainsi bien adapté en format bouton pour cette application.

■ Le principe d'utiliser le lithium en insertion dans une structure hôte a donc été envisagé de façon à contourner les problèmes du lithium-métal. Des oxydes ou des chalcogénures de métaux ont été proposés, mais c'est avec l'insertion du lithium dans une structure hôte en carbone que Sony a commercialisé, depuis le début des années 1990, un accumulateur de tension voisine de 3,6 V pour des applications vidéo et téléphonie et l'a baptisé « lithium-ion ».

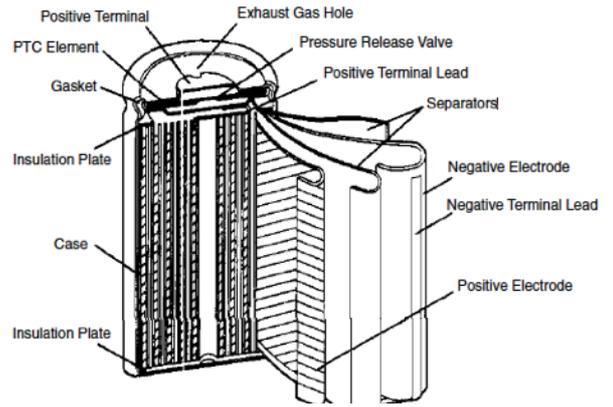
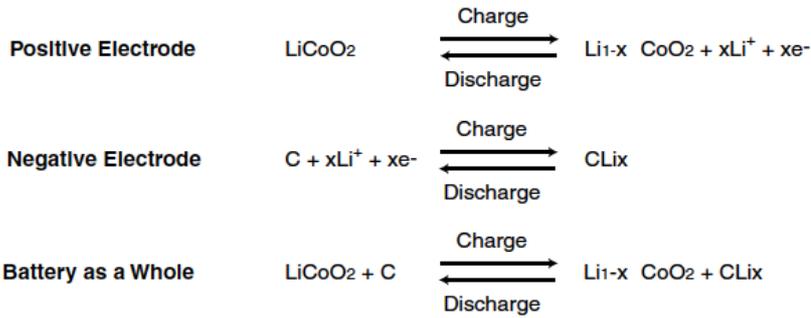
L'électrode positive est également une structure d'insertion du lithium en oxyde de cobalt lithié. Le couple est ainsi LiCoO₂/C.

D'autres composés d'insertion du lithium ont été proposés pour l'électrode positive, en particulier LiMn₂O₄, qui est utilisé par certains fabricants, ou LiNiO₂ dopé, qui semble bientôt pouvoir être utilisé. Ces deux derniers matériaux sont souvent modifiés par des additions d'aluminium, cobalt ou manganèse car ils ne sont pas aussi stables en utilisation que l'oxyde de cobalt lithié. Le cobalt est un métal pénalisé par son coût.

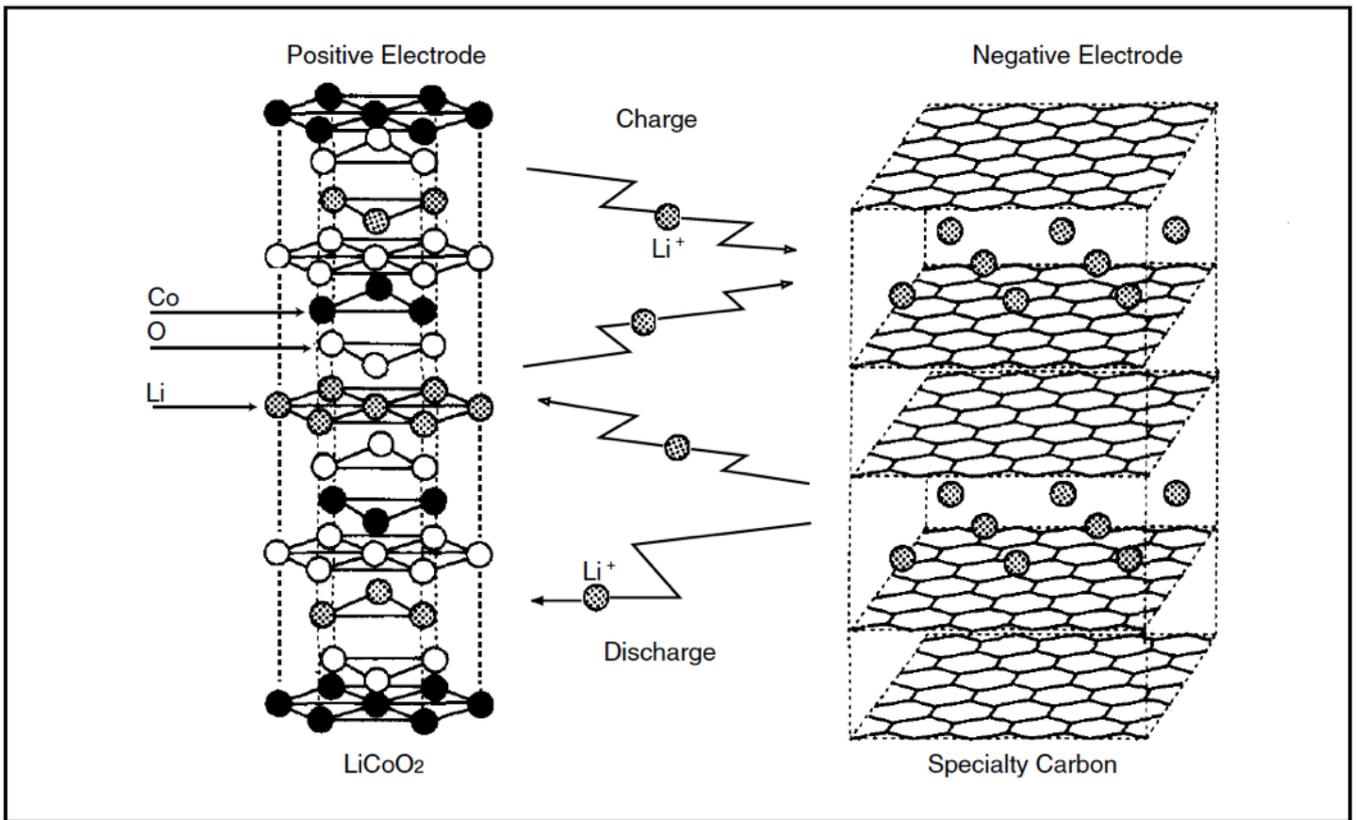
■ Ces batteries de hautes énergies volumique, mais aussi et surtout massique, se sont largement répandues dans les ordinateurs portables et, dans une moindre mesure, dans les téléphones portables où ils sont aujourd'hui en concurrence avec les accumulateurs au Ni MH. Toutefois au Japon, les batteries lithium-ion ont aussi remplacé celles au Ni MH dans les téléphones portables.

■ À la fin des années 1990, apparaissent des accumulateurs où l'électrolyte est une phase solide plus ou moins gélifiée. Ils sont appelés « lithium-ion polymère ».

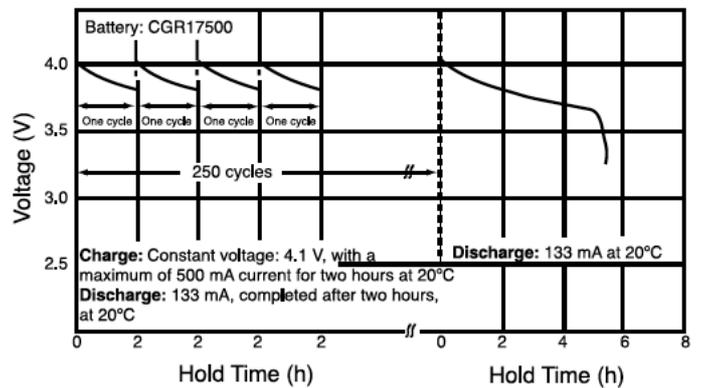
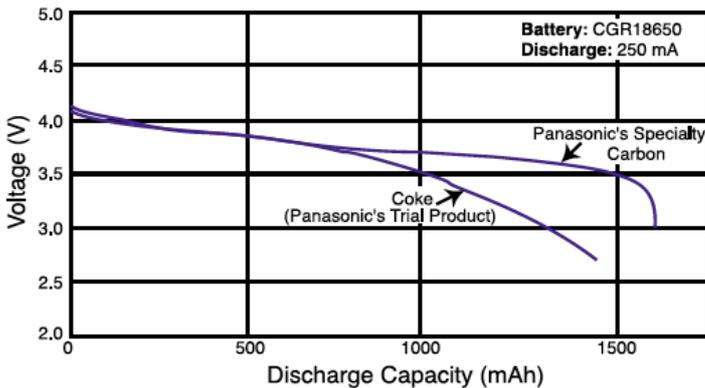
exemple de piles rechargeables PANASONIC™ : LiCoO₂/C



Schematic Diagram of the Chemical Reaction of the Lithium Ion Battery



Une fraction x des atomes de lithium de l'électrode positive sont ionisés pendant la charge et transitent vers l'espace inter-couches d'un carbone graphite. Le transfert est inversé pendant la décharge. Panasonic™ communique (*doc de 2007*) sur la qualité de « son » carbone graphite maison et rappelle un avantage considérable supplémentaire sur les accumulateurs précédemment examinés : l'absence totale d'effet mémoire qui limitait la durée de vie des batteries (perte de capacité si l'accumulateur est souvent rechargé alors qu'il n'a pas été complètement déchargé)



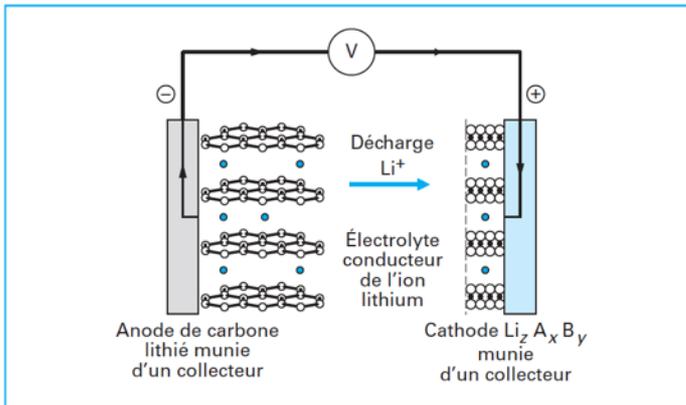


Figure 3 – Schéma illustrant la décharge d'une cellule lithium-ion, faisant intervenir des composés d'insertion aux deux électrodes (carbone lithié à l'anode et $\text{Li}_z \text{A}_x \text{B}_y$ à la cathode)

À température ambiante, le graphite pur peut accueillir, de façon réversible, jusqu'à un atome de lithium pour 6 atomes de carbone, ce qui correspond à la composition LiC_6 ($z = 1$). Certains composés de métaux de transition se caractérisent par une structure en couches, entre lesquelles, comme dans le cas du carbone, des ions lithium peuvent s'insérer de façon réversible.

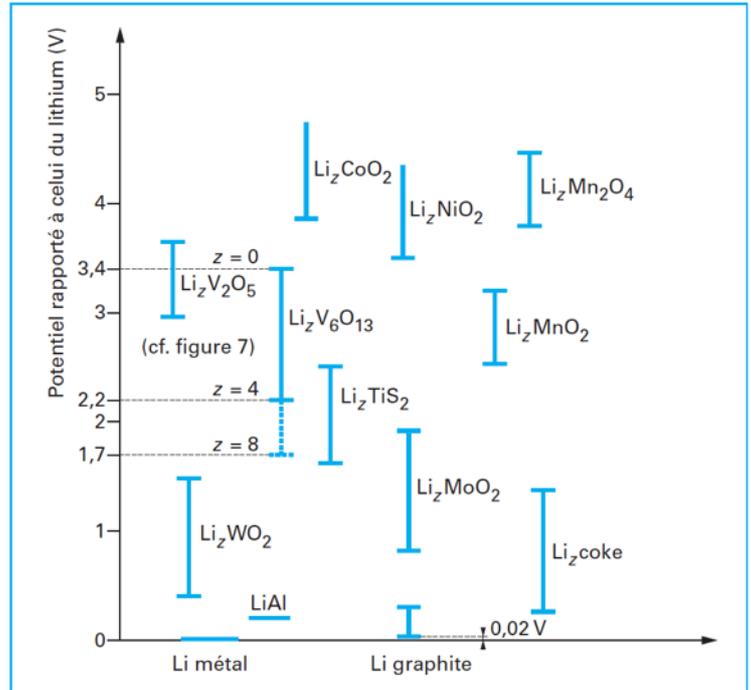


Figure 4 – Potentiels rapportés au lithium métallique de quelques composés d'insertion du lithium

Ces composés de métaux de transition présentent à l'état lithié une gamme de potentiels assez large pour qu'ils puissent constituer, comme le carbone lithié, des matériaux d'anode, mais également des matériaux de cathode. La figure 4 où les potentiels, on le sait, sont rapportés à l'électrode de lithium métallique, illustre ces considérations. Ainsi, $\text{Li}_z \text{WO}_2$, $\text{Li}_z \text{MoO}_2$, $\text{Li}_z \text{TiS}_2$, $\text{Li}_z \text{TiO}_y$... interviendraient au niveau de l'anode, $\text{Li}_z \text{CoO}_2$, $\text{Li}_z \text{NiO}_2$, $\text{Li}_z \text{Mn}_2 \text{O}_4$... à celui de la cathode.

Le choix de l'électrolyte d'un accumulateur au lithium n'est pas un problème simple et demeure, à l'heure actuelle, l'objet de travaux de recherche conséquents. Ce composé doit en premier lieu présenter les caractéristiques générales suivantes :

- être compatible avec les divers composants de la cellule ;
- être stable thermiquement et électrochimiquement (entre 0 et 5 V) ;
- présenter une conductivité ionique suffisante ($> 10^{-3}$ S/cm sur une large gamme de températures de part et d'autre de la température ambiante, typiquement de -20 à $+60$ °C) ;
- enfin, conduire, lors de sa réaction avec l'anode, à la formation d'une couche de passivation permettant une bonne réversibilité.

On distingue deux classes d'électrolytes, les solutions de sels de lithium dans des solvants organiques et plus précisément des mélanges de tels solvants et les électrolytes dits « polymères ». Ce second groupe est obtenu par incorporation de sels de lithium dans des matrices polymères, suivie de l'élaboration par voie thermique de films minces.

IV. Accumulateurs destinés à l'industrie automobile

IV.a. Accumulateur au plomb : batterie « Planté »

L'ingénieur français, Gaston Planté a réalisé le premier accumulateur au plomb en 1860. Ce dispositif a connu, grâce à l'automobile, un développement considérable, puisque sur un véhicule à combustion interne, un accumulateur au plomb assure le lancement du moteur (starting) et intervient au niveau de l'éclairage (lighting) et de l'allumage (ignition). À ce débouché, dit des « SLI batteries », s'ajoutent celui, également important, des batteries stationnaires (téléphone, secours...)

2.1 Accumulateur au plomb (Planté, 1859)

● Matières électroactives :

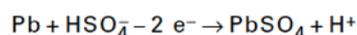
- anode (-) : Pb
- cathode (+) : PbO_2

● Electrolyte :

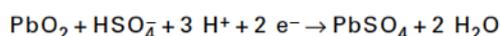
H_2SO_4 40 % (16 % en fin de décharge)

● Réactions électrochimiques (décharge) :

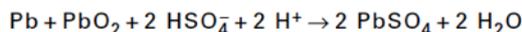
- anode :



- cathode :



● Réaction de cellule :



- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 2,15V (2,0V en fin de décharge)
- Capacité massique théorique : 120 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique « densité d'énergie » : 30 Wh/kg
- soit : 60 Wh/dm³

Dans une batterie 12V , 6 cellules de fem 2V (1,690V-(-0,353V)=2,04V) sont branchées en série.
 On a vu également que la thermodynamique autorisait également la production de dihydrogène à la cathode et de dioxygène à l'anode. Ces réactions n'auront lieu qu'à des vitesses très faibles grâce aux surtensions aux électrodes pour ces 1/2 réactions. La figure 7 fait apparaître ce potentiel mixte sur l'anode.
 Ce phénomène est appelé **auto-décharge**.

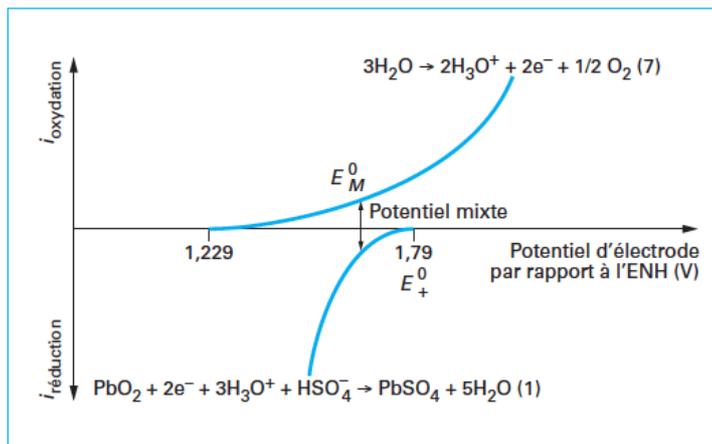
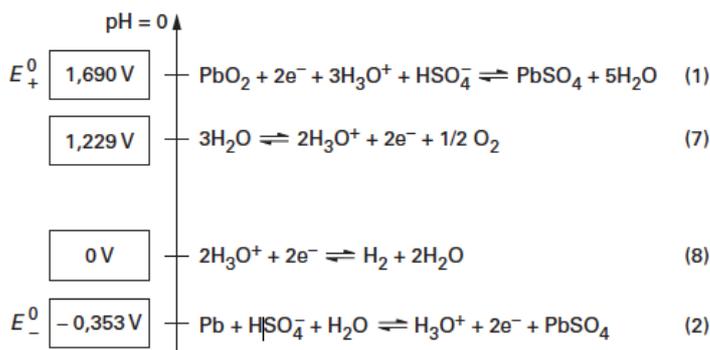


Figure 7 - Potentiel mixte de l'électrode positive durant l'autodécharge

Un second problème est la **corrosion du plomb des grilles positives** : On observe dans le cas du plomb que cet élément n'est pas stable dans le domaine défini par les fourchettes de pH et de potentiel de l'électrode positive, correspondant à l'état de repos mais également de charge. En conséquence, le plomb, élément constitutif essentiel de l'alliage de grille, a tendance à s'oxyder au niveau des plaques positives.

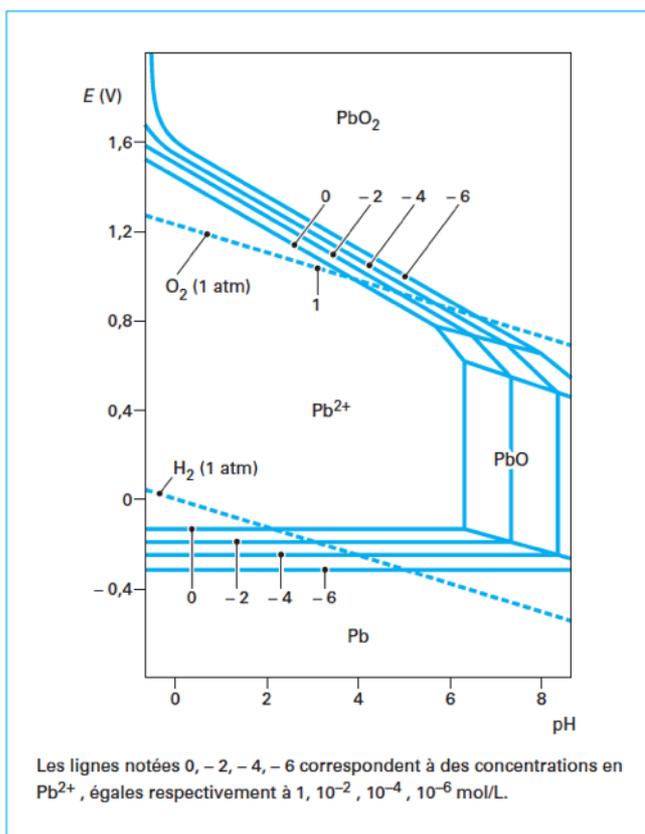
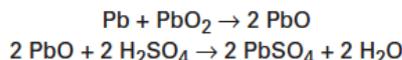


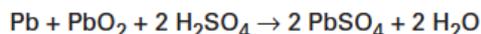
Figure 8 - Diagramme de Pourbaix du système plomb/eau

L'expérience confirme ce que le diagramme de Pourbaix laisse prévoir : la corrosion du plomb des grilles positives est spontanée en circuit ouvert ainsi qu'en charge. Les réactions décrivant ces phénomènes s'écrivent :

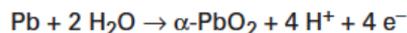
— en circuit ouvert :



soit, globalement :



— pendant la charge :



La corrosion des grilles positives, dont il faut retenir le caractère inéluctable, est fréquemment la cause de la défaillance définitive de l'accumulateur au plomb. Cette défaillance se produit quand la grille est corrodée à un point tel qu'elle ne peut plus soutenir mécaniquement la matière active, ou que le contact électrique avec la matière active est interrompu ou enfin que sa conduction électrique s'est considérablement dégradée. D'autres phénomènes peuvent également intervenir. En particulier, l'oxyde, plus volumineux que le plomb adhère suffisamment au métal pour le tirer et provoquer son allongement. Il en résulte que le haut des plaques positives, passablement dégradé, vient dépasser les séparateurs, qui quant à eux conservent leurs dimensions, et peut entrer en contact avec les platines négatives. Il suffit même de quelques débris de matière active pour provoquer un court-circuit.

On ne charge pas une batterie à courant constant pour éviter la production d'eau par électrolyse. Sur la courbe ci-dessous, jusqu'au point I, la quantité d'électricité fournie à l'accumulateur l'est exclusivement pour oxyder le sulfate en dioxyde de plomb à la plaque positive et le réduire en plomb à la plaque négative. Au-delà on électrolyse l'eau et à partir de B on ne fait plus que cette électrolyse. Les chargeurs du commerce réalisent des charges appelées IUI (figure 18) d'une durée d'environ 8 h.

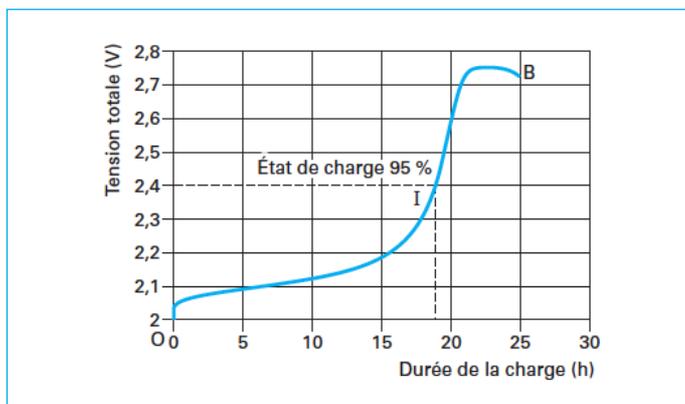


Figure 15 – Charge à courant constant

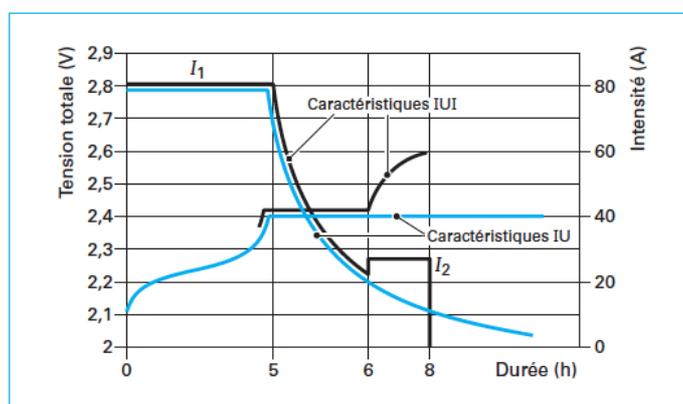


Figure 18 – Caractéristiques comparées en tension et courants des charges IU et IUI

IV.b. Accumulateur Li-ion des véhicules électriques

Les véhicules électriques sont aujourd'hui l'objet de programmes internationaux, nationaux ou privés conséquents, tandis que les véhicules hybrides apparaissent, pour un temps, comme une solution alternative réaliste, qui exige de l'accumulateur des performances particulières. Celui-ci doit être capable d'une puissance spécifique importante en régime pulsé et doit pouvoir être cyclé dans des états de charge intermédiaires. En France, la SAFT a, par exemple, réalisé pour le véhicule électrique un module spécifique, pour lequel le tableau 4 donne les caractéristiques électriques.

Tableau 4 – Caractéristiques de l'accumulateur Li-ion Saft destiné au véhicule électrique. Série « haute énergie »

Caractéristiques électriques	
Tension nominale.....(V)	3,55
Capacité au régime C/3 à 4,0 V et 20 °C.....(Ah)	45
Énergie spécifique.....(Wh/kg)	150
Énergie volumique.....(Wh/dm ³)	310
Puissance spécifique (à 80 % DOD (1), 150A, 30 s).....(W/kg)	420
Puissance volumique.....(W/dm ³)	850
Caractéristiques mécaniques	
Diamètre.....(mm)	54
Hauteur maximale.....(mm)	222
Masse.....(kg)	1,05
Volume.....(dm ³)	0,51
Conditions opérationnelles	
Fourchette de températures opérationnelles avec système de régulation.....(°C)	-25 à +45
Fourchette de températures de transport ou de stockage.....(°C)	-40 à +65
Tensions limites :	
– en charge.....(V)	4,0 (4,1 en pointe)
– en décharge.....(V)	2,7 (2,3 en pointe)

(1) DOD : *Depth of discharge* (profondeur de décharge).

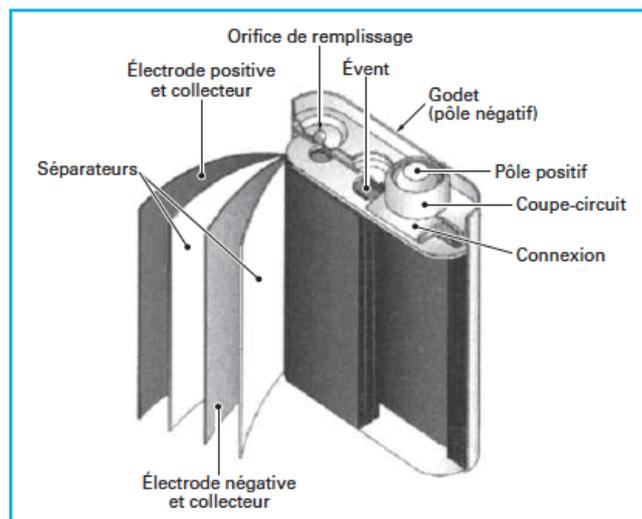


Figure 13 – Accumulateurs Li-ion de section oblongue (Gamme « Medium prismatic » de Saft)

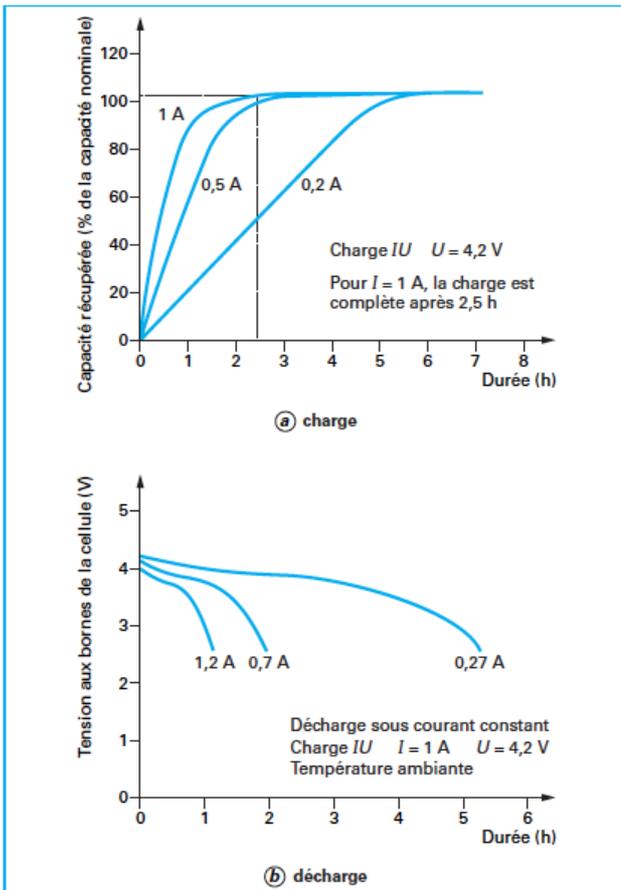


Figure 12 - Caractéristiques de charge et de décharge d'une batterie lithium-ion (coke-LiCoO₂)

à gauche : des durées de charge et de décharge quasi identiques (besoin de courants forts)

au-dessous : influence du vieillissement cyclique de la cellule sur sa durée de décharge.

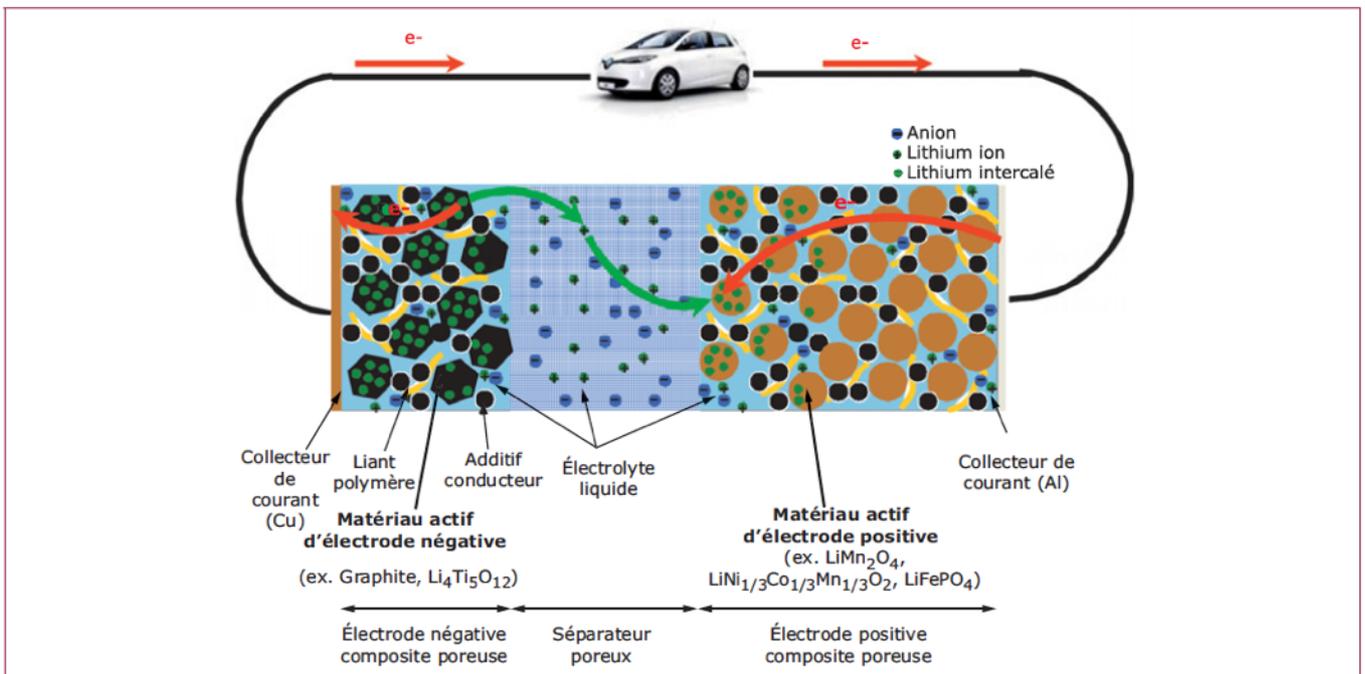
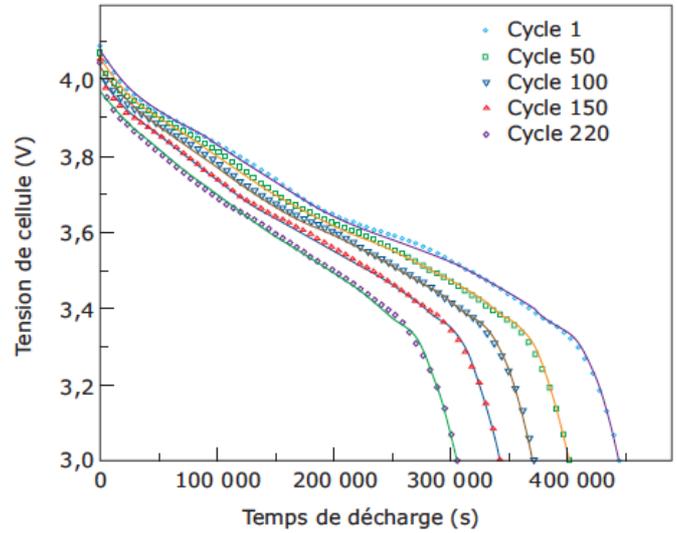


Figure 2 - Schéma de principe de l'accumulateur Li-ion durant la décharge

Les études sur le vieillissement des batteries Li-ion sont très nombreuses depuis une dizaine d'années, essentiellement stimulées par les applications automobiles. Précédemment, les applications « portables » (téléphone, ordinateur, outillage) pourtant très répandues, n'avaient pas provoqué de tels développements. Les spécificités du cahier des charges automobile sont, en effet, beaucoup plus exigeantes pour différentes raisons :

– le prix de la batterie comparé à celui du véhicule, en particulier pour les applications de type VE et VH rechargeables, permet difficilement son remplacement. Un véhicule et sa batterie ont également une durée de vie environ trois fois plus importante que de l'outillage portatif ;

– la tolérance de dégradation des performances est beaucoup plus faible. En effet, s’il est envisageable de faire fonctionner un téléphone ou un ordinateur avec une perte de capacité de plus de 30 % sans gêne particulière, cela devient impossible dans le cas automobile ;

– les contraintes de fonctionnement sont beaucoup plus élevées. Les températures de fonctionnement (de – 20 à 60°C) comme les régimes d’utilisation (amplitude et dynamique des courants de charge et de décharge) caractéristiques de l’automobile sont beaucoup plus stressants pour la batterie et provoquent une accélération importante des phénomènes de vieillissement.

L’ensemble de ces contraintes conduit à la nécessité de pouvoir disposer d’outils suffisamment précis permettant de prévoir les phénomènes, mais également susceptible d’orienter une stratégie d’usage vers une optimisation de la durée de vie.

On distingue deux modes de vieillissement des batteries.

Le premier est le **vieillissement calendaire** qui intervient lorsque la batterie est au repos ce qui, dans l’automobile, est souvent appelé mode « parking ». Il faut alors faire attention à ne pas confondre ce type de vieillissement (irréversible) avec le phénomène d’autodécharge (réversible)

Les caractéristiques de ce mode de vieillissement dépendent de deux facteurs, la température de stockage et l’état de charge de la batterie (SOC : State Of Charge : Mesure de la capacité résiduelle au sein de la batterie). Plus la température de stockage est élevée, plus le vieillissement calendaire s’accélère. De même, le vieillissement sera plus important pour un état de charge élevé que pour un SOC bas.

Le deuxième type de vieillissement, appelé **vieillissement en « usage » ou en « cyclage »**, intervient lorsque la batterie est utilisée soit en décharge soit en charge, ce qui correspond à l’addition des séquences de roulage et de recharge pour un véhicule. Si les conséquences sont analogues à celles constatées lors d’un vieillissement calendaire, les causes en sont plus complexes et les facteurs multiples.

Dans une approche physique, la température de la batterie en usage, l’amplitude des variations d’état de charge, le courant maximal de charge et de décharge, le courant moyen par intervalle de temps ou le « débit de charge » (charge throughput en anglais, quantité de charge échangée pendant un intervalle de temps) et la forme du courant (en particulier pour les VH) vont influencer directement la vitesse du vieillissement. Il faut noter que plusieurs de ces facteurs étant interdépendants, le phénomène devient alors très complexe.

Les deux modes de vieillissement induisent des conséquences du même type. Ils sont essentiellement caractérisés par une baisse progressive de la capacité de la batterie et une augmentation de sa résistance apparente (ou de son impédance suivant la technique de mesure utilisée). En termes de performances, cela conduit à une diminution de la réserve d’énergie disponible et à celle de la puissance maximale à laquelle celle-ci peut être délivrée.

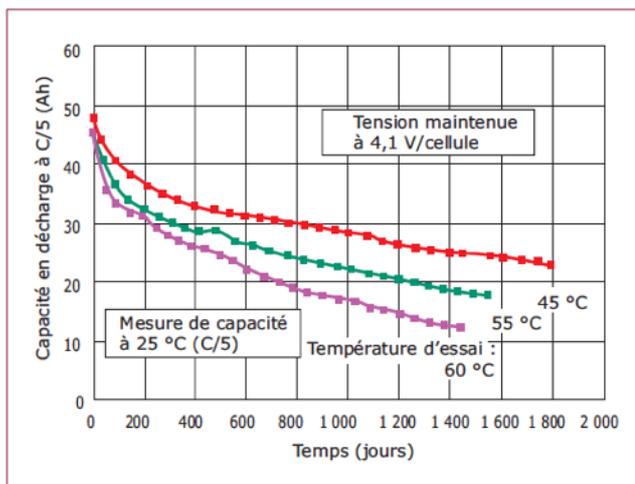
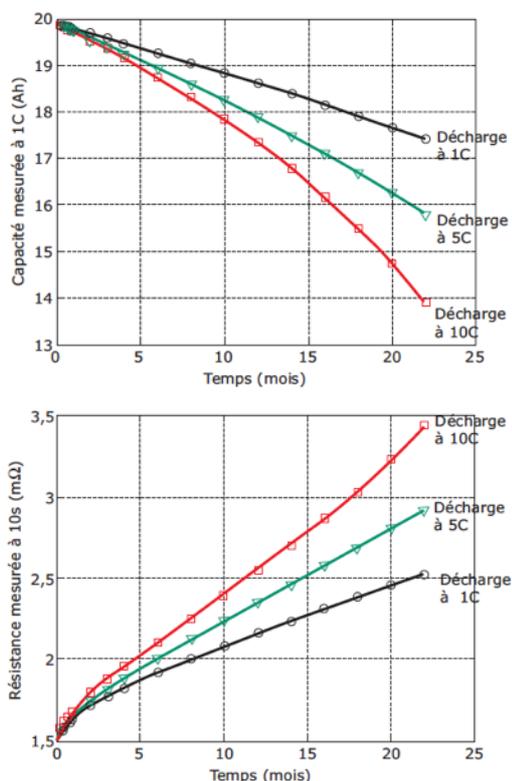


Figure 3 – Diminution de la capacité d’un élément Li-ion de type LMO en vieillissement calendaire en fonction de la température [6]



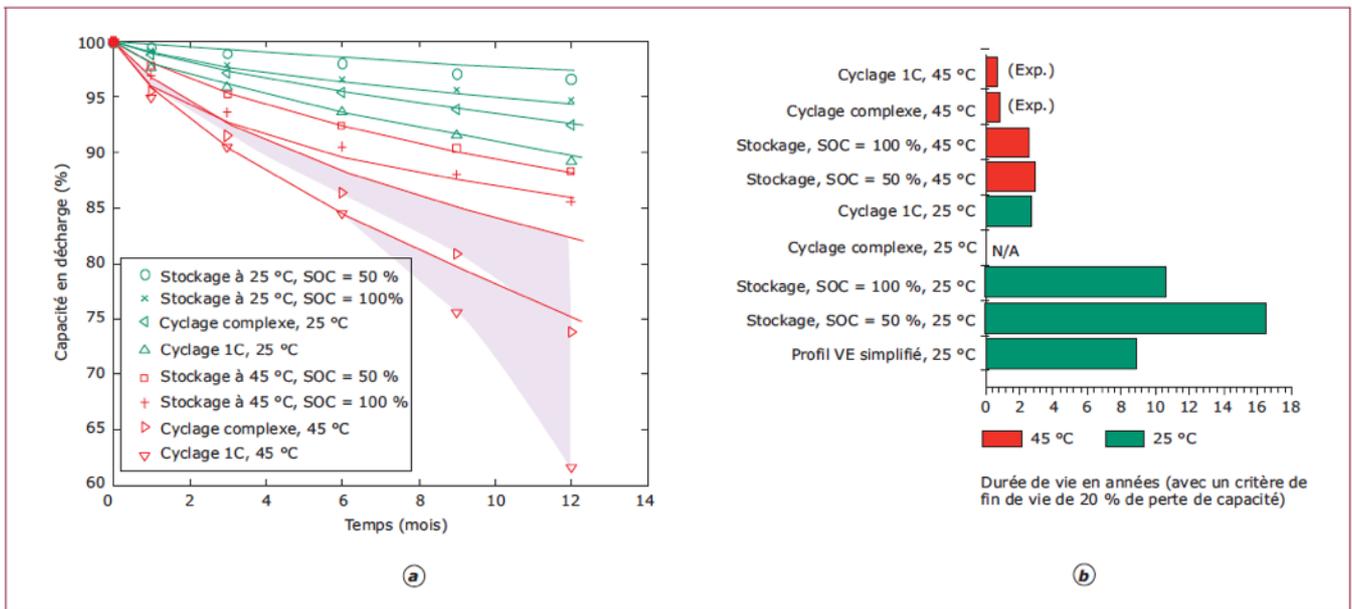


Figure 21 – (a) validation du modèle de vieillissement d'un accumulateur graphite/LiFePO₄ et (b) prédictions de la durée de vie à l'aide du modèle physique de vieillissement [26]

Un pack batterie automobile (que ce soit pour VE ou pour VH) est constitué d'un ensemble d'éléments électrochimiques (appelés cellules par analogie avec le mot anglais cell) montés en série (augmentation de la tension maximale) ou en parallèle (augmentation du courant maximal), d'un dispositif électronique de contrôle et de pilotage (appelé BMS pour Battery Management System), d'un dispositif de gestion thermique et de plusieurs séries de systèmes de connectique électrique (figure 1). Dans beaucoup de cas, les éléments sont d'abord regroupés en modules (6 à 12 éléments le plus souvent) afin de rendre la construction des packs plus flexible et de simplifier le processus industriel. Le BMS est une partie très importante de la constitution d'un pack, il a de multiples fonctions dont certaines sont vitales :

- équilibrage des éléments (et/ou des modules) en tension : un pack ne peut pas être strictement homogène, en particulier du point de vue thermique. Ces hétérogénéités provoquent des vieillissements différenciés des éléments suivant leur position, qui seront au moins partiellement compensés par l'équilibrage ;
- sécurité du pack : le BMS interdit en particulier les surcharges, surdécharges, surintensités et les températures excessives ;
- gestion de l'énergie électrique : il assure l'essentiel des mesures et calculs nécessaires à l'optimisation énergétique du pack et transmet les informations indispensables à l'unité centrale du véhicule ;
- gestion thermique : il assure la commande du système de refroidissement du pack lorsque celui-ci est nécessaire (en fonction des températures mesurées) ;
- enfin, il dispose de plusieurs autres fonctions moins critiques permettant d'optimiser la durée de vie, de réaliser des diagnostics complets de son fonctionnement, de disposer d'un historique et de renvoyer à l'utilisateur des informations d'aide à la conduite.

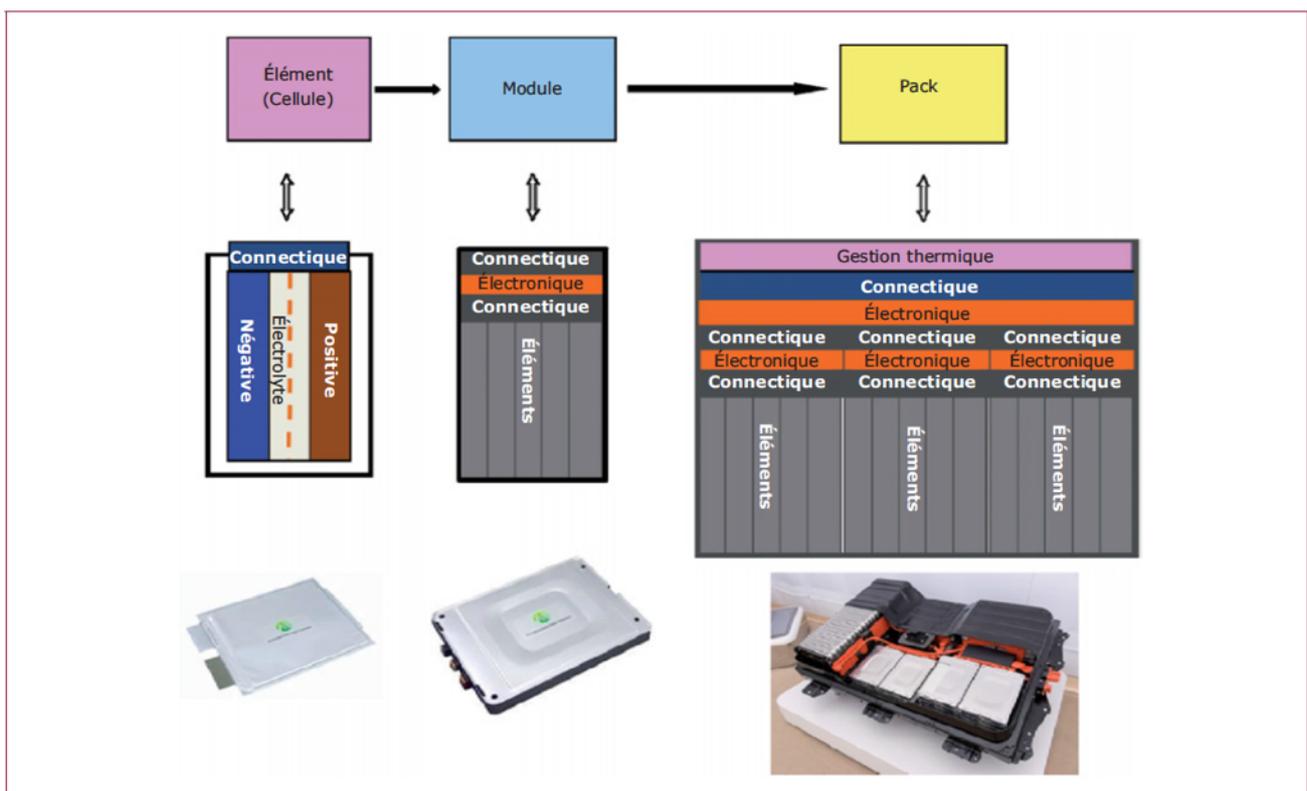


Figure 1 – Principe de constitution d'un pack batterie dans l'automobile et exemple du pack de la Nissan Leaf (éléments AESC)