

# APPROCHE DOCUMENTAIRE : Les accumulateurs

## 1 Introduction

Les accumulateurs sont des dispositifs électrochimiques qui peuvent se comporter comme des générateurs (lors du processus de décharge de l'accumulateur) ou comme des récepteurs (lors du processus de charge de l'accumulateur). A l'inverse d'une pile (non rechargeable), pour laquelle la transformation d'énergie chimique en énergie électrique n'est pas réversible pour des raisons d'ordre thermodynamique ou cinétique, dans un accumulateur, la transformation d'énergie est réversible.

La première "pile rechargeable" a été mise au point vers 1860 par Gaston Planté (1834 - 1889). C'était l'accumulateur de nos accumulateurs au plomb. Elle a été améliorée par Henri Tudor (1859 - 1928) vers la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle.

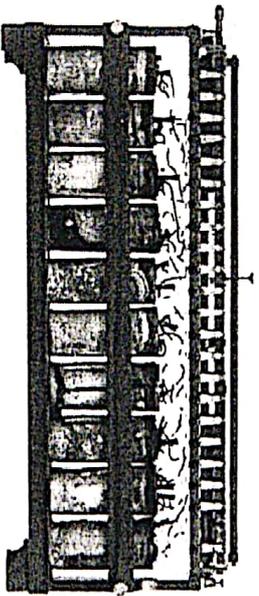


Figure 1 - Première batterie d'accumulateurs au plomb, conçue par Gaston Planté

Cette technologie a été la seule existante jusqu'au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, où la filière nickel-cadmium s'est peu à peu développée (sur une idée de base de Thomas Edison datant de 1900).

Au début des années 1990, sont apparus des accumulateurs "Ni/MH", accumulateurs Nickel-Métal Hydrure, puis les accumulateurs au lithium, quasiment les seuls utilisés dans les batteries des téléphones, ordinateurs portables et dispositifs isolés dans les milieux naturels.

Nous présenterons dans ce document les principales caractéristiques des technologies citées ci-dessus : accumulateur au plomb, accumulateur au lithium et accumulateur Nickel-Métal Hydrure.

## 2 Données caractéristiques des accumulateurs

- Les principales caractéristiques d'un accumulateur sont :
- la tension disponible entre les deux électrodes de la batterie.
  - la capacité, mesurée en ampère heure (Ah), correspondant à la charge maximale pouvant être fournie, entre le moment où il est chargé à sa pleine capacité et le moment où il est complètement déchargé.

Afin de pouvoir comparer les performances différents systèmes électrochimiques, quelle que soit la technologie, on fait appel à des grandeurs intensives. Elles sont au nombre de trois :

- la densité d'énergie massique (ou volumique),
- la densité de puissance massique,
- la cyclabilité.

### 2.1 Tension

Fixée par le potentiel d'oxyde-réduction des couples redox utilisés, elle est de l'ordre de 1 à quelques volts pour un élément. Elle est notée E. Elle est fonction de l'électrolyte, du standard de réaction de la réaction de fonctionnement et des valeurs des surtensions anodique et cathodique des couples mis en jeu. Les tensions délivrées par les accumulateurs sont comprises le plus souvent entre 2 et 3 V. Comme en pratique, on a souvent besoin de tensions plus élevées, typiquement 12, 24 voire 48 V et plus, il suffit pour augmenter la tension de raccorder des éléments du même type en série au sein d'une batterie d'accumulateurs. C'est sans aucun doute l'origine du terme «batterie» et, en anglais, du terme de «pile».

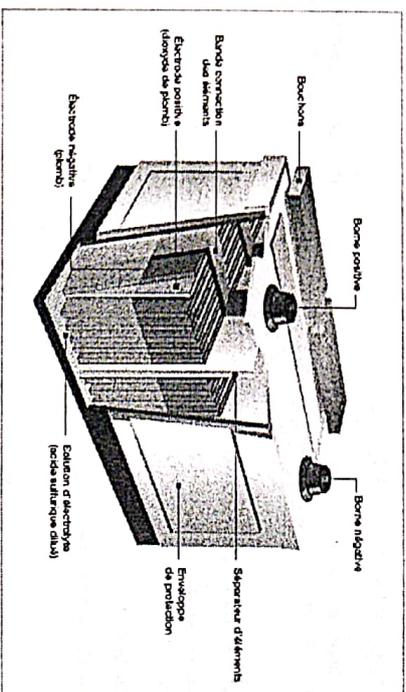


Figure 2 - Schéma d'une batterie de voiture au plomb

### 2.2 Capacité

La capacité de charge électrique, souvent appelée dans le langage courant capacité de l'accumulateur est la charge électrique que peut fournir l'accumulateur complètement chargé pendant un cycle complet de décharge. Sa valeur initiale théorique doit être indiquée par le constructeur, suivant la réglementation actuelle (en Ah ou mAh). Expérimentalement, on constate qu'elle dépend de l'intensité de décharge et qu'elle diminue au fur et à mesure de la vie de l'accumulateur. La méthode de mesure la plus répandue consiste à mesurer, pour un courant de décharge constant donné, le nombre d'heures durant lesquelles l'accumulateur fournit ce courant, avec une tension supérieure à la tension de seuil (qui vaut,

par exemple, 0,9 V pour un accumulateur NiMH). La capacité mesurée est alors le produit du nombre d'heures par l'intensité du courant fourni.

### 2.3 Énergie massique stockée

C'est l'énergie stockée par unité de masse de l'accumulateur. Elle est usuellement exprimée en watt-heure par kilogramme  $Wh/kg$ . C'est aussi l'énergie électrique (par unité de masse de l'accumulateur) disponible en sortie, elle est notée  $W_m$ . Elle est liée à l'enthalpie libre standard de réaction et elle définit l'autonomie de l'accumulateur.

### 2.4 Puissance massique

Exprimée en  $W/kg$ , elle représente la puissance (énergie fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse de l'accumulateur. Elle est notée  $P_m$ . Ce critère donne des renseignements utiles sur la résistance interne de la pile, qu'on cherchera toujours à minimiser.

### 2.5 Cyclabilité

La cyclabilité, exprimée en nombre de cycle, caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80% de son énergie nominale, cette valeur étant celle le plus souvent demandée pour les applications.

## 3 L'accumulateur au plomb

C'est l'accumulateur le plus commun, qui équipe les modules de démarrage des moteurs thermiques ("batteries" de voitures). Il utilise deux couples électrochimiques d'un seul élément : le plomb.

### 3.1 Les réactions électrochimiques de fonctionnement

Dans cet accumulateur, le plomb est présent sous trois degrés d'oxydation :  $Pb(s)$  métal, sulfate de plomb  $PbSO_4(s)$  et oxyde de plomb  $PbO_2(s)$ .

#### 3.1.1 Le couple $PbSO_4(s)/Pb(s)$

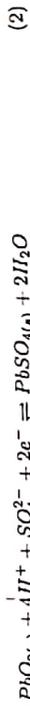
La demi-équation rédox mise en jeu est :



Le potentiel standard de ce couple est :  $E^0(PbSO_4(s)/Pb(s)) = -0,36V$  à 298 K. La réaction est écrite avec l'ion sulfate et ne préjuge en rien de l'état de dissociation de l'acide sulfurique dans cet électrolyte. Pour assurer la conduction du courant, celui-ci est dissocié en proton et ion hydrogènesulfate  $H_2SO_4$ . Les ions oxonium  $H_3O^+$  étant beaucoup plus mobiles que les ions hydrogènesulfate, ils assurent principalement le transport du courant par migration dans l'électrolyte.

#### 3.1.2 Le couple $PbO_2(s)/PbSO_4(s)$

La demi-équation rédox mise en jeu est :



Le potentiel standard de ce couple est :  $E^0(PbO_2(s)/PbSO_4(s)) = 1,69V$  à 298 K.

### 3.1.3 La réaction de pile

La combinaison linéaire des deux équations 1 et 2 donne :



La force électromotrice de la pile dépend de la concentration en acide sulfurique et donc la force observée diffère (légèrement) de la valeur standard.

Les solutions commerciales d'acide sulfurique utilisées dans les batteries sont de masses volumique comprises entre 1220 et 1290  $kg.m^{-3}$ . Cela correspond à des concentrations de 4,2 à 5,0  $mol.L^{-1}$  (voir tableau donné en annexe). A ces compositions, la tension de la pile est de 2,0 V.

Lorsque l'accumulateur se comporte comme un générateur, il se décharge, et la réaction se traduit par la consommation d'acide sulfurique. Cela correspond à une réaction de médianutation. Au début de la décharge, la tension se stabilise très rapidement à 2,0 V. En fin de décharge, la chute de tension s'accélère, correspondant à un début de sulfatation irréversible des plaques d'électrodes. La tension à ne pas dépasser à la décharge (tension d'arrêt) est de 1,8 V.

Au cours de la décharge, la densité de l'électrolyte (solution d'acide sulfurique) décroît de la valeur 1,25 à 1,10. Ces valeurs permettent d'accéder au nombre de moles d'acide sulfurique consommées lors d'une décharge complète.

Lorsque l'accumulateur se comporte comme un récepteur (charge), la réaction a lieu dans le sens inverse du précédent.

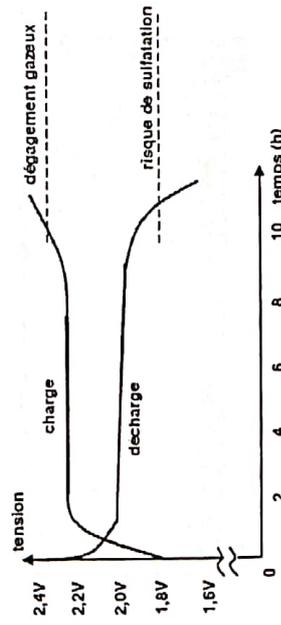


FIGURE 3 - Courbes de charge et décharge typiques d'un élément au plomb

La figure 3 représente l'évolution de la tension entre les électrodes en fonction du temps, lors d'un processus de charge. Lors de la charge, il y a formation d'acide sulfurique. Il est possible de suivre l'évolution du processus, soit par la teneur en acide dans l'électrolyte, soit par la conductivité de l'électrolyte (qui croît avec la teneur en acide), soit par la ddp entre les électrodes. En fin de processus, la ddp croît et passe de 2,2 V environ à 2,6 V. La réaction chimique de charge correspond à une dismutation.

### 3.2 Schéma global de fonctionnement de l'accumulateur au plomb

Le schéma de fonctionnement global de l'accumulateur au plomb est représenté figure 4

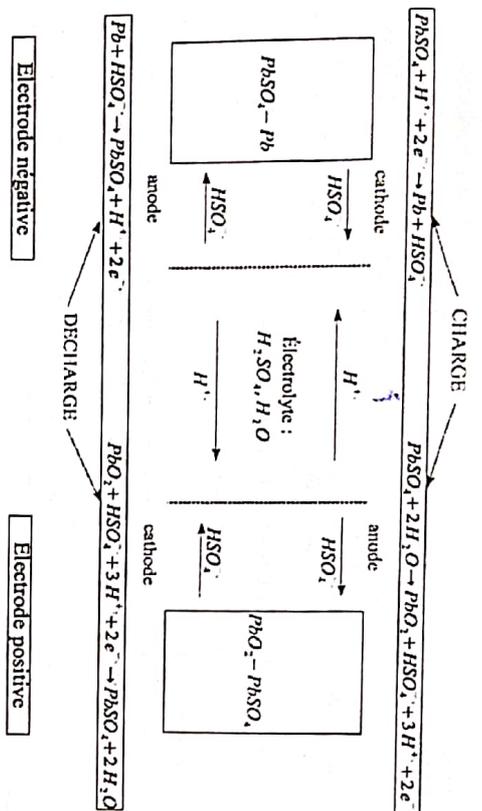


FIGURE 4 - Principe de fonctionnement d'un accumulateur au plomb

### 3.3 Caractéristiques de l'accumulateur au plomb

Pour l'accumulateur au plomb classique, les caractéristiques sont regroupées dans la table 1.

$W_n$ (Wh.kg <sup>-1</sup> )	$P_n$ (W.kg <sup>-1</sup> )	$E$ (V)	cyclabilité
27	250 (neuf) - 85 (fin de vie)	2,0	1000

TABLE 1 - Caractéristiques de l'accumulateur au plomb

Pour ce qui est de la capacité, celle-ci, on l'a vu, dépend de l'intensité demandée. Un constructeur de batteries pour automobiles indique par exemple une capacité de 100 A.h pour un courant de décharge de 10 A et une capacité de de 93 A.h pour un courant de décharge de 20 A.

Outre les caractéristiques indiquées ci-dessus, un phénomène important est à prendre en compte dans les performances d'un accumulateur : il s'agit de l'autodécharge de tout générateur électrochimique. Ce terme désigne les processus parasites qui se traduisent par la perte de capacité du générateur lors de sa non utilisation. Pour un générateur au plomb, l'autodécharge est due aux réactions chimiques du solvant (ici l'eau en milieu très acide) avec les matériaux des électrodes. Ces réactions sont très lentes mais, lors de la non utilisation prolongée d'un accumulateur au plomb, ces phénomènes doivent être pris en compte.

### 3.4 Avantages et inconvénients de l'accumulateur au plomb

#### 3.4.1 Avantages

Ils sont nombreux.

Le plomb est un métal peu coûteux et peu corrodable.

L'électrolyte, l'acide sulfurique, est peu coûteux lui aussi. Un seul élément chimique est présent, le système est simple. Il existe un simple séparateur entre les deux pôles, pour éviter les courts-circuits, nul besoin d'une jonction de type pont salin ou verre frité : cela est à la fois un gain de simplicité et de résistance interne faible, propice aux intensités élevées sans perte d'énergie. La puissance d'un démarreur de voiture est comprise entre 300 et 1500 W (selon les modèles de véhicule). Pour une batterie 12 V, l'ordre de grandeur de la résistance interne est de 5mΩ. Cette faible résistance interne assure une chute chimique minimale aux bornes du générateur. Un autre avantage de l'accumulateur au plomb est la faible variation de la force électromotrice avec la charge de la batterie.

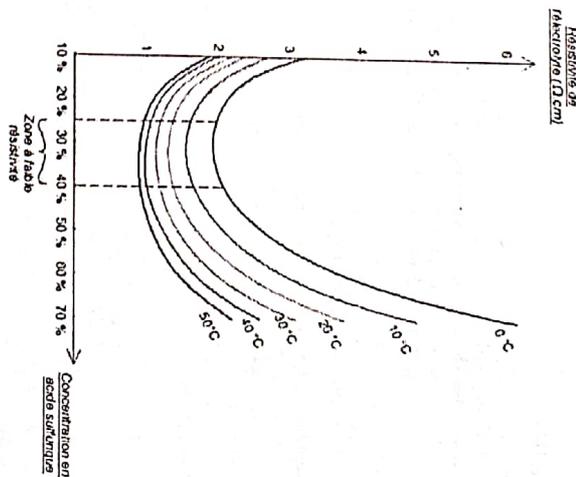


FIGURE 5 - Evolution de la résistance de l'électrolyte en fonction du pourcentage massique en acide sulfurique au sein de l'électrolyte, pour différentes températures.

### 3.5 Inconvénients

Ils sont sérieux. Le plomb est un métal de masse molaire élevée (207,2g.mol<sup>-1</sup>). Cela se traduit par des masses volumiques élevées pour les accumulateurs au plomb. Quiconque a soulevé une batterie de voiture a pu s'en rendre compte.

Les accumulateurs au plomb contiennent des composés dangereux sur plusieurs plans. Le plomb, comme tous les métaux lourds, est toxique et doit être impérativement récupéré et recyclé. L'acide sulfurique est très corrosif, dangereux au contact.

Lors du processus de recharge, il peut y avoir électrolyse partielle du solvant eau, avec dégagements de dihydrogène, potentiellement explosif.

Le phénomène d'autodécharge est notable pour ces accumulateurs, elle est favorisée, rendue plus rapide, par la présence d'antimoine (Sb), qui est ajouté au plomb des électrodes pour le rendre plus dur (alliage Pb-Sb à 5% de Sb). Elle se traduit par une consommation de l'acide sulfurique.

## 4 Les accumulateurs à base de lithium

L'intérêt de l'élément lithium est dû à son caractère réducteur. Le potentiel standard du couple  $Li^+/Li(s)$  est de  $-3,03V$  à 298K. Cela permet d'avoir des forces électromotrices élevées. En revanche, il est impossible de travailler dans le solvant eau. La technologie de ces accumulateurs est celle qui a connu les développements les plus récents. Elle est utilisée de façon quasi-exclusive en électronique portable (téléphones et ordinateurs). Il existe plusieurs variantes par le choix des matériaux pour les électrodes négative et positive, et par le milieu électrolytique (solvant organique ou polymère gélifié).

### 4.1 L'électrode négative

Le couple rédox mis en jeu est  $Li^+/Li(s)$ . Outre les contraintes dues au caractère très réducteur du lithium métal, qui exclut l'eau comme solvant pour l'électrolyte, se pose la question du choix de l'électrode négative. Si on choisit une électrode de première espèce, i.e. électrode du type (ion métallique en solution)/métal, le processus de décharge (lorsque cette électrode est anode) ne pose pas de problème. Le processus de charge, en revanche, pose un redoutable problème : celui de la croissance dendritique.

#### 4.1.1 Le problème de la croissance dendritique

En effet, lorsque l'accumulateur fonctionne en récepteur, la réduction des cations métalliques ( $Li^+$  ici) sur le métal ( $Li$ ) de l'électrode ne s'effectue pas selon une géométrie maîtrisée. Une électrode plane macroscopiquement ne voit pas son épaisseur augmenter régulièrement, de façon homogène en tout point de la surface. A cause du mouvement aléatoire des ions  $Li^+$  dans la solution, les dépôts de métal amènent à la formation de dendrites (sortes de fils métalliques à structure fractale - voir figure 6), qui peuvent rejoindre l'autre électrode et provoquer un court-circuit détruisant le dispositif.

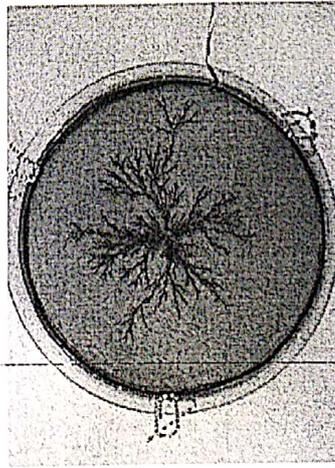


FIGURE 6 - Dendrites de cuivre autour d'une cathode de cuivre placée au centre

#### 4.1.2 L'association matériau d'électrode négative/électrolyte

Une des solutions possibles pour l'électrolyte, associé au lithium métal d'électrode, est un gel polymère de type polyéther, contenant un sel de lithium, très souvent du perchlorate de lithium [ $Li^+, ClO_4^-$ ]. Dans ce gel considéré comme solide, la croissance dendritique n'est pas observée. L'inconvénient de ce dispositif est de nécessiter une température de travail de  $80^\circ C$  : il faut donc un dispositif de contrôle de

la température.  
La réaction de rédox à ce type d'électrode est :  $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$ .

L'autre solution est un électrolyte liquide de type solvant organique, le matériau d'électrode est une matrice de carbone. Cette matrice est susceptible d'accueillir les atomes de lithium résultant de la réduction et cela évite le problème de la croissance dendritique. Les atomes de lithium s'intercalent dans la structure cristalline du carbone. Le lithium obtenu n'est donc pas le métal pur, mais une sorte d'alliage.

La réaction rédox sur ce type d'électrode peut être écrite :  $xLi^+ + e^- + C(s) \rightleftharpoons Li_xC(s)$ .

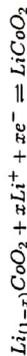
### 4.2 L'électrode positive

De très nombreux matériaux ont été testés, depuis les débuts de ce type d'accumulateurs. Il s'agit d'oxydes et de sulfures de métaux de transition, pour lesquels plusieurs nombres d'oxydation (au moins deux) sont possibles :  $CoO_2$ ,  $NiO_2$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $TiS_2$  sont les plus performants. Tous ces composés sont solides.

Lors de la décharge, l'incorporation de l'ion lithium dans la structure cristalline se traduit, afin de conserver l'électroneutralité du cristal, par une diminution du nombre d'oxydation du métal de transition présent.

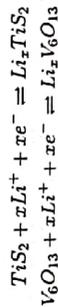
Les réactions d'électrodes :

Sur l'exemple de l'oxyde de cobalt, la réaction de l'ion lithium à l'électrode s'écrit :



Dans l'oxyde mixte  $LiCoO_2$ , le cobalt est au nombre d'oxydation +III.

Dans les accumulateurs à gels polymères, les matériaux d'électrode positive sont  $V_6O_{13}$  ou  $TiS_2$ . Les réactions sont comparables à celles présentées pour l'oxyde de cobalt (IV) :



$x$  est compris entre 0 et 1 pour  $Li_xTiS_2$  et entre 0 et 8 pour  $Li_xV_6O_{13}$ .

Les accumulateurs au lithium fonctionnent donc comme des systèmes où chaque électrode échange le cation lithium avec l'électrolyte. Lors du processus de décharge, l'électrode positive intercale les ions lithium et l'électrode négative désintercale les atomes de lithium. Les processus sont inversés lors des phases de recharge.

## 4.3 Les performances des accumulateurs au lithium

### 4.3.1 Accumulateurs à électrolyte liquide

Les performances d'un accumulateur au lithium à électrolyte liquide et électrode positive à l'oxyde de cobalt sont rassemblées dans la table 2.

$W_m$ (W.h.kg <sup>-1</sup> )	$P_m$ (W.kg <sup>-1</sup> )	$E$ (V)	cyclabilité
120	250 (neuf) - 85 (fin de vie)	4,3	1200

TABLE 2 - Caractéristiques de l'accumulateur au lithium à électrolyte liquide

## 5.2 Accumulateurs LMP

Les accumulateurs à LAMP (Lithium Métal à gel Polymère), constitués d'une électrode positive en lithium métallique, d'un électrolyte à gel polymère de type polyéthylène et d'une électrode positive à oxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ). Les performances de ce type d'accumulateur sont regroupées dans la table 3.

$W_m$ (W.h.kg <sup>-1</sup> )	$E$ (V)	cyclabilité
100	de 3,5 (déchargé) à 4,1 (chargé)	1200

TABLE 3 - Caractéristiques de l'accumulateur LAMP

La valeur très importante de  $W_m$  pour de tels accumulateurs en fait des batteries très adaptées pour l'alimentation des dispositifs isolés géographiquement. Par exemple, la sonde spatiale *Galileo* est équipée de batteries au lithium prévues pour durer 12 ans.

La résistance interne d'un accumulateur au lithium est de l'ordre de 150 à 250 mΩ, et leur capacité est indiquée par les constructeurs pour 3 à 4 A.h.

## 5 Les accumulateurs NiMH

Ces accumulateurs ont été mis au point dans les années 1980 pour remplacer l'accumulateur nickel/cadmium, technologie abandonnée en raison de la toxicité élevée du métal cadmium. Ils sont utilisés dans la plupart des piles AA ou AAA du commerce.

Le couple mis en jeu à l'électrode positive est  $Ni(OH)_2/Ni(OH)_2(s)$ .

A l'électrode négative, il s'agit du couple où l'oxydant est le solvant eau et le réducteur est l'hydrogène fixé sur un métal adéquat, noté MH hydrure métallique. En réalité, il s'agit d'alliages métalliques, le plus utilisé est proche de la composition du  $LaNi_5$  (*La* désigne le lanthane), d'où en fait la notation précise  $MNiH$ .

L'électrolyte est une solution concentrée d'hydroxyde de potassium. Ce milieu est un très bon conducteur ionique.

L'intérêt de la substitution des accumulateurs NiCd par les accumulateurs NiMH est le caractère beaucoup moins toxique des métaux lanthane et nickel, en comparaison du cadmium.

### 5.1 Les réactions électrochimiques

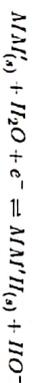
#### 5.1.1 Le couple $Ni(OH)_2/Ni(OH)_2(s)$

$Ni(OH)_2(s)$  est l'oxyhydroxyde de nickel et  $Ni(OH)_2(aq)$  est l'hydroxyde de nickel (II).

Le potentiel standard du couple, pour la demi-équation électrochimique écrite avec les ions  $H^+$ , est de 1,32 V à 298 K. L'électrode se comporte comme une phase qui fixe progressivement des protons par intercalation entre des feuilletts d'oxyde de nickel.

#### 5.1.2 Le couple $MNiH(s)/MNiH(s)$

De façon schématique, la demi-équation d'oxydoréduction mise en jeu est :



La variation de composition de la phase solide est continue : il n'y a qu'une seule phase solide, qui contient plus ou moins d'hydrogène. La notation  $MNiH$  désigne un alliage contenant l'élément nickel. La composition exacte des matériaux est confidentielle pour des raisons de secret industriel. Aux éléments nickel et lanthane, sont ajoutés d'autres métaux comme le cobalt, l'aluminium ou le manganèse. De plus en plus, le lanthane est remplacé par un mélange de terres rares, moins coûteux (appelé *misshmetal*). Ces mélanges permettent d'optimiser à la fois les propriétés de stockage de l'hydrogène et de résistance à la corrosion en milieu très basique.

La composition de l'alliage utilisé est telle que le potentiel du couple  $MNiH(s)/MNiH(s)$  lors de la décharge est voisin de -0,8V pour l'électrolyte utilisé.

#### 5.1.3 La réaction de pile

La réaction observée est :



La force électromotrice est voisine de 1,3 V.

Les deux électrodes ont la propriété commune et intéressante de fixer l'élément hydrogène, de façon schématique, sous forme d'hydrure dans la phase métallique et sous forme de proton dans l'oxyde de nickel (II).

### 5.2 Les caractéristiques de l'accumulateur NiMH

Elles sont rassemblées dans la table 4 :

$W_m$ (W.h.kg <sup>-1</sup> )	$P_m$ (W.kg <sup>-1</sup> )	$E$ (V)	cyclabilité
65	120 (neur) - 85 (fin de vie)	1,3	1500

TABLE 4 - Caractéristiques de l'accumulateur NiMH

Il existe un séparateur entre les électrodes afin d'éviter tout court-circuit.

Les capacités des piles AAA (LR03) sont, selon les constructeurs et les conditions d'utilisation, comprises entre 850 et 1000 mA.h. Pour les piles AA, de dimensions plus importantes, de 2000 à 2700 mA.h.

Les résistances internes sont comprises entre 0,1 et 1 Ω. En fin de vie de l'accumulateur, la résistance interne croît de façon notable.

Enfin, les accumulateurs NiMH sont sujets d'autodécharges, dues essentiellement à l'instabilité de  $Ni(OH)_2(s)$  l'oxyhydroxyde de nickel. Celui-ci est un oxydant susceptible d'oxyder le solvant eau en  $O_2(g)$ .

## 6 Données annexes

w (%)	C (mol/L)	$\rho$ (kg/L)	w (%)	C (mol/L)	$\rho$ (kg/L)
1	0,102	1,0049	42	5,655	1,3205
2	0,206	1,0116	44	6,005	1,3380
3	0,311	1,0183	46	6,364	1,357
4	0,418	1,025	48	6,734	1,3759
5	0,526	1,0318	50	7,113	1,3952
6	0,635	1,0385	52	7,502	1,4149
7	0,746	1,0453	54	7,901	1,4351
8	0,858	1,0522	56	8,312	1,4558
9	0,972	1,0591	58	8,734	1,477
10	1,087	1,0661	60	9,168	1,4987
11	1,204	1,0731	62	9,608	1,52
12	1,322	1,0802	64	10,063	1,5421
13	1,441	1,0874	66	10,529	1,5646
14	1,563	1,0947	68	11,006	1,5874
15	1,685	1,102	70	11,494	1,6105
16	1,81	1,1094	72	11,994	1,6338
17	1,936	1,1169	74	12,505	1,6574
18	2,064	1,1245	76	13,026	1,681
19	2,193	1,1321	78	13,554	1,7043
20	2,324	1,1398	80	14,088	1,7272
22	2,592	1,1554	82	14,623	1,7491
24	2,866	1,1714	84	15,153	1,7693
26	3,147	1,1872	86	15,671	1,7872
28	3,435	1,2031	88	16,17	1,8022
30	3,729	1,2191	90	16,649	1,8144
32	4,03	1,2353	92	17,109	1,824
34	4,339	1,2518	94	17,55	1,8312
36	4,656	1,2685	96	17,966	1,8355
38	4,981	1,2855	98	18,346	1,8361
40	5,313	1,3028	100	18,663	1,8305

FIGURE 7 - Tableau donnant la relation entre composition massique  $w$  en acide sulfurique, concentration molaire volumique  $C$  d'acide sulfurique et masse volumique  $\rho$  des solutions d'aqueuses d'acide sulfurique

$H_2SO_4$  est un diacide. En solution aqueuse, la première acidité est forte, la deuxième a un  $pK_a$  de 2,0.

$$1.F = e N_A = 96500 C . mol^{-1}$$

Sur tension cathodique pour le couple  $H^+ / H_2$  :

sur cathode en plomb :  $\eta_c = -0,5V$

sur cathode en alliage Pb/Sb :  $\eta_c > -0,1V$

## 7 Questions

- Q1** : Un accumulateur transforme une forme d'énergie en une autre. Quelle sont ces formes d'énergie, selon le fonctionnement de l'accumulateur, en charge ou en décharge ?
- Q2** : Exprimer la tension  $U(t)$  aux bornes d'un accumulateur fonctionnant en générateur, en fonction de  $\Delta, G$  de la réaction de décharge, des surtensions anodique  $\eta_A(\zeta)$  et cathodique  $\eta_C(\zeta)$  et de la résistance interne de la cellule électrolytique  $R_{cellule}$ .
- Q3** : Donner la valeur d'I, A.h et d'I, W.h dans le Système International d'unités.
- Q4** : Calculer le nombre d'oxydation de l'élément plomb pour les 3 espèces mises en jeu dans l'accumulateur au plomb.
- Q5** : Comment réaliser une batterie de voiture (voir figures 2) délivrant une tension de 12 V avec des accumulateurs au plomb ?
- Q6** : Expliquer pourquoi la réaction de décharge est une méthanation et la réaction de charge correspond à une désméthanation. Quelle est l'espèce concernée par cette désméthanation ?
- Q7** : Ecrire, en justifiant le sens, la réaction de fonctionnement générateur de l'accumulateur au plomb, calculer la valeur de sa fem standard. Exprimer la relation entre la fem et l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  correspondant à la réaction de décharge. Montrer qu'elle dépend (légerement) de la concentration en acide sulfurique. Calculer la valeur de  $\Delta_r G$  pour la valeur de  $E$  stabilisée à 2,0 V, si on suppose que les surtensions sont nulles.
- Q8** : Ecrire la relation entre  $dW$ , l'énergie électrique maximale disponible aux bornes de l'accumulateur pendant  $dt$ , l'enthalpie libre molaire de réaction  $\Delta_r G$  correspondant à la réaction de décharge et le nombre de moles d'acide sulfurique  $dn$  consommées pendant le temps de décharge  $dt$ .
- Q9** : On néglige la variation de la masse d'électrolyte au cours de la décharge, et le constructeur indique que l'électrolyte représente 30% de la masse de l'accumulateur. Lors d'une décharge complète de l'accumulateur au plomb, la masse volumique de l'électrolyte passe de la valeur  $1,25$  à  $1,10 \text{ kg/L}$ . Estimer, en utilisant le tableau donné en annexe, le nombre de moles d'acide sulfurique consommées, par unité de masse de l'accumulateur, lors d'une telle décharge.
- Q10** : Calculer, avec les données calculées aux questions précédentes, la valeur de  $W_m$ , théorique et comparée à la valeur indiquée dans le tableau 1. Comment peut-on expliquer la différence ?
- Q11** : Evaluer la cinétique de potentiel ohmique aux bornes d'un accumulateur au plomb (en fonctionnement générateur), pour un démarrage de voiture, délivrant 12 V, de puissance 300 W puis pour un démarrage de puissance 1500 W. Quelle fraction de la puissance nominale cette chute ohmique représente-t-elle ? Cette valeur vous paraît-elle acceptable ? Pourquoi travaille-t-on à des concentrations d'acide sulfurique comprises entre  $1,2$  et  $5 \text{ mol/L}$ , dans l'accumulateur au plomb ?
- Q12** : La figure 3 mentionne des dégagements gazeux intervenant aux électrodes lorsque la tension de charge dépasse la valeur 2,1 V. De quelles réactions s'agit-il ?
- Q13** : Proposer des réactions rédox susceptibles de se produire aux électrodes lors du processus d'autodécharge. Pourquoi la présence d'antimoine, allié au plomb dans le métal de l'électrode négative, rend-elle plus rapide ce processus ?
- Q14** : Pourquoi est-il exclu de travailler avec le solvant eau pour un accumulateur au lithium ?
- Q15** : Lors de la décharge d'un accumulateur au lithium, l'incorporation des ions lithium dans la structure cristalline se traduit par une diminution du nombre d'oxydation de certains ions du métal

de transition présent. Pour les composés à base de cobalt, nickel ou manganèse, quels sont les  $u_{ox}$  de ces ions métalliques avant et après insertion de l'atome de lithium ? Que se passe-t-il pour le vanadium (on donne pour le vanadium :  $Z = 23$  et on signale que le pentaoxyde de vanadium  $V_2O_5$  est aussi un oxyde très stable) ? Peut-on expliquer pourquoi, dans la réaction de décharge de l'accumulateur au lithium, le pourcentage d'insertion  $x$  varie entre 0 et 1, sauf pour  $V_6O_{13}$  où il varie entre 0 et 8 ?

**Q16** : Pour l'accumulateur NiMH, calculer le nombre d'oxydation de l'élément nickel dans les espèces  $Ni(OH)_2$  et  $Ni(OH)_2(x)$ . Ecrire la demi-équation rédox mise en jeu à l'électrode positive, en prenant soin de faire intervenir les espèces majoritaires dans l'électrolyte. Quelle propriété intéressante et importante l'équation bilan de fonctionnement fait-elle apparaître ? Comparer au cas de l'accumulateur au plomb.

**Q17** : En suivant le même schéma que celui de la figure 4 élaboré pour l'accumulateur au plomb, expliquer le principe de fonctionnement de l'accumulateur au lithium à électrolyte liquide, puis celui de l'accumulateur NiMH.

**Q18** : Dresser un tableau comparatif des trois types d'accumulateurs, faisant apparaître les principales caractéristiques des accumulateurs étudiés dans ce document, en notifiant pas les considérations sur le coût et l'impact global sur l'environnement (de l'extraction des minerais et matières premières au recyclage des déchets générés en fin de vie des accumulateurs). On fera apparaître en vert les points forts et en rouge les points faibles les plus importants de ces trois types d'accumulateurs.

**Q19** : En conclusion, chaque type d'accumulateur a des domaines privilégiés d'utilisation. Quelles sont les caractéristiques de chacun qui permettent ces utilisations ?

## Approche documentaire : les accumulateurs

- Q1. Paragraphe 1. énergie électrique  $\xrightleftharpoons[\text{décharge}]{\text{charge}}$  énergie chimique
- Q2. Cours :  $U(i) = -\frac{\Delta_r G}{nF} - \eta_a(i) - |\eta_c(i)| - R_{cellule} i$
- Q3.  $1 \text{ h} = 3600 \text{ s} \Rightarrow 1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$  et  $1 \text{ W.h} = 3600 \text{ J}$
- Q4. Pb : no(Pb) = 0      PbSO<sub>4</sub> : no(Pb) = II      PbO<sub>2</sub> : no(Pb) = IV
- Q5. Paragraphe 2.1 On associe 6 éléments de 2 V en série.
- Q6. Paragraphe 3.1.3 Médiatisation du plomb : en décharge, le plomb aux nombres d'oxydation extrêmes (0 et IV) se transforme en plomb au nombre d'oxydation intermédiaire (II). C'est le contraire en charge.
- Q7. La réaction (3) (paragraphe 3.1.3) est favorisée vers la droite par le fort pouvoir oxydant de PbO<sub>2</sub> et le fort pouvoir réducteur de Pb (1,69 > -0,36). La fem standard de l'accumulateur est  $E^\circ = 1,69 + 0,36 = 2,05 \text{ V}$   
 $\Delta_r G = -2F E_{\text{à vide}} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$   
 $E_{\text{à vide}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}_{\text{aq}}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]^2 \approx -\frac{\Delta_r G^\circ}{2F} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{H}_{\text{aq}}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]^2$  est une fonction légèrement (terme faible  $0,03 \log_{10}$ ) croissante de la concentration en acide sulfurique.  $-2F E_{\text{à vide}} = -386 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- Q8. Cours :  $dG = \Delta_r G d\xi \leq \delta W_u$  donc  $-\delta W_u \leq (-\delta W)_{\text{max}} = -\Delta_r G d\xi = -\Delta_r G \frac{dn_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ consommé}}}{2}$ .
- Q9. Par kg d'accumulateur, l'électrolyte correspond à 0,3 kg. On passe d'un état où la fraction massique en acide est 0,34 à un état où elle est 0,15 donc la masse d'acide a diminué de  $(0,34 - 0,15) \times 300 = 57 \text{ g}$ . La masse molaire de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> étant 98 g.mol<sup>-1</sup>, la réaction a consommé 0,58 mol.kg<sup>-1</sup> d'acide. Le résultat n'est qu'un ordre de grandeur car l'approximation consistant à négliger la variation de masse de l'électrolyte n'est pas très bonne.
- Q10. D'après l'équation bilan (3), la réaction consomme autant d'acide que d'électrons échangés. La charge débitée par la pile est donc  $Q = 0,58 F \cdot \text{kg}^{-1}$ .  
 On obtient l'énergie associée  $W_m = QU = 112 \text{ kJ.kg}^{-1} = 31 \text{ W.h.kg}^{-1}$ . La valeur réelle est légèrement inférieure à cause des surtensions et de la baisse de la tension en fin de décharge.
- Q11. Paragraphe 3.4 : La résistance interne est  $R = 5 \text{ m}\Omega$ . L'intensité débitée  $I = P/U$  vaut 25 A ou 125 A. La chute de potentiel ohmique est alors  $\Delta U = RI = 0,125 \text{ V}$  ou  $0,625 \text{ V}$ . La fraction de la puissance nominale associée est  $\frac{RI^2}{UI} = \frac{\Delta U}{U} = 1\%$  ou  $5\%$ . C'est tout à fait acceptable. Dans le second cas, cela correspond toutefois à une puissance ohmique de presque 80 W comparable à une ampoule électrique à incandescence. Il y aura un léger échauffement de l'accumulateur si le démarrage est laborieux. L'acide très concentré contribue, par l'abondance des ions H<sup>+</sup> à la grande conductivité de l'électrolyte.