

Analyse documentaire : Les accumulateurs

Accumulateur

Un accumulateur est un dispositif électrochimique permettant de fournir un courant continu (comme une pile) et que l'on recharge grâce à une réaction d'électrolyse. Les accumulateurs présentent trois fonctions :

- transformer de l'énergie chimique en énergie électrique (rôle d'une pile)
- se recharger à l'aide de l'énergie électrique apportée par un générateur externe pour retrouver de l'énergie chimique (rôle de l'électrolyseur)
- stocker de l'énergie sous forme chimique (si on ne fait rien, il n'y a pas de réaction chimique)

Selon la phase de fonctionnement, l'accumulateur est donc une pile ou un électrolyseur.

Ces dispositifs ont un large intérêt industriel et dans la vie courante : mise en route des moteurs thermiques, voitures électriques, téléphones et ordinateurs portables, dispositifs isolés dans les milieux naturels.

Historique

De l'énergie en boîte

Le premier savant à avoir mis au point un système de stockage de l'énergie chimique, capable en plus de le convertir en énergie électrique est Alessandro VOLTA. Dans son "combat" contre le scientifique Luigi GALVANI et sa notion "d'électricité animale", le physicien VOLTA mettra au point la première pile : un empilement de rondelles de zinc et de rondelles d'argent (de cuivre), trempées dans la saumure. Comme le montre les images ci-dessous :



Cela se déroula en 1800, époque contemporaine de Bonaparte voir figure ci-dessous, et permit à Volta de passer à la postérité.



Figure . Volta présente sa pile au Premier consul Bonaparte.

De nos jours on utilise deux lames (zinc et cuivre) et un citron pour faire une démonstration de vulgarisation de la pile de Volta.

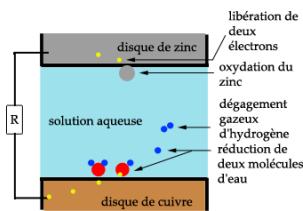


Données :

- $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$
- $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$
- $E^\circ(H_2O/H_2) = -0,83 \text{ V}$
- $E^\circ(Na^+/Na) = -2,71 \text{ V}$
- $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,39 \text{ V}$
- $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,7996 \text{ V}$
- $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,342 \text{ V}$
- $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$

Questions :

1. Justifier que les réactions en jeu dans la pile Volta sont celles représenté sur le schéma ci-dessous :



2. Quel est le type de transformation spontanée utilisée par Volta dans sa pile ?
3. Quel est le rôle de la saumure comparée à de l'eau distillée ?
4. Pourquoi utilise-t-on un citron pour les démonstrations de vulgarisation ?

Évolution vers les accumulateurs

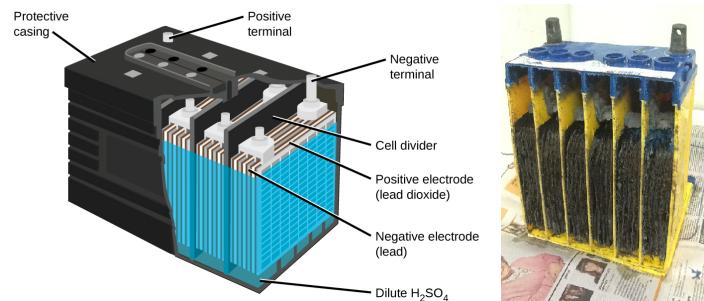
Il faudra attendre le français Gaston PLANTE pour passer des piles qui, une fois usées, ne fonctionnaient plus, au premier accumulateur de l'histoire en 1859 : une batterie rechargeable au plomb et à l'acide sulfurique.

Le suédois Ernst Waldemar JUNGNER améliore nettement l'accumulateur en utilisant de nouveaux couples oxydoréducteurs. Il met au point l'accumulateur nickel-fer puis au nickel-cadmium en 1899.

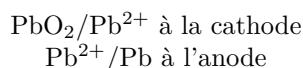
Il faudra enfin attendre 1972 pour que soient créés les accumulateurs au lithium, 1980 pour la première batterie au lithium-ion et seulement 1991 pour que Sony commercialise la première batterie lithium-ion en grande surface.

Accumulateur au plomb

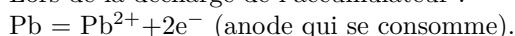
Il est constitué de deux électrodes en plomb qui plongent dans une solution d'acide sulfurique : $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Utilisé surtout dans les batteries des voitures de nos jours, une de ces électrodes est recouverte d'oxyde de Plomb PbO_2 .



Deux couples sont donc mis en jeu dans cet accumulateur :



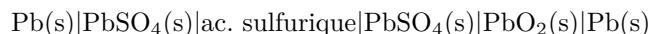
Lors de la décharge de l'accumulateur :



Le fonctionnement spontané est donc : $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 4\text{H}^+ = 2\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (le pH augmente). Une fois la voiture démarrée en utilisant l'énergie électrique fournie par l'accumulateur, un système permet de renvoyer de l'électricité pour inverser les réactions par électrolyse. Sur la courbe $i = f(V)$, on a un $\Delta E \approx 2$ V. L'avantage majeur de l'accumulateur au plomb est son coût faible ($\approx 100\text{€}/\text{kWh}$), l'énergie fournie est cependant faible ($\approx 30 \text{ Wh/kg}$) et sa durée de vie, limitée. L'accumulateur au plomb présente donc des avantages mais surtout des défauts, d'autant plus que l'acide sulfurique, comme le plomb, sont des espèces toxiques.

Exercice :

Un accumulateur au plomb est formé par la juxtaposition suivante



La solution d'acide sulfurique est à $\text{pH} = 0$. L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide ($\text{pK}_{A1}=-3$ et $\text{pK}_{A2} = 1,9$), mais on suppose, pour simplifier les calculs, que c'est un diacide fort, totalement dissocié à $\text{pH}=0$.

On donne les potentiels standard et la constante de solubilité

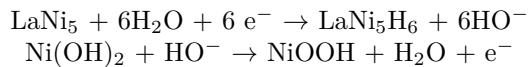
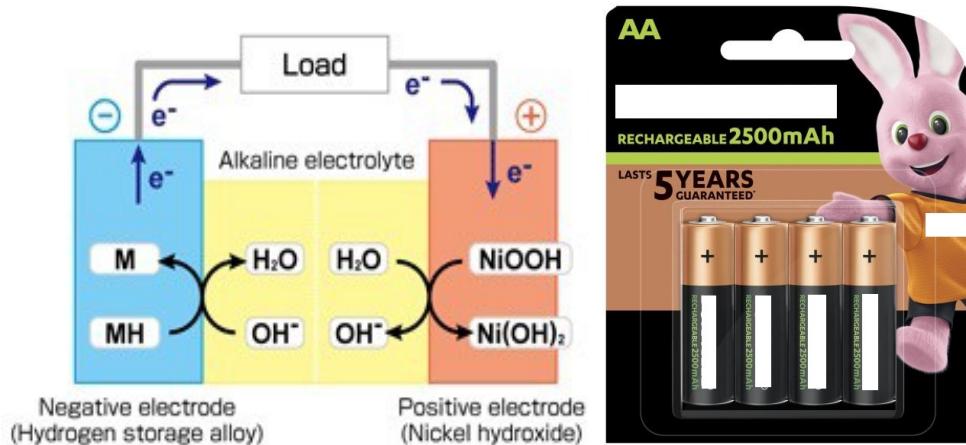
- $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,46 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$
- $K_s(\text{PbSO}_4) = 2,53 \cdot 10^{-8}$

1. Déterminer la concentration $[\text{SO}_4^{2-}]$ dans la solution d'acide sulfurique.
2. Écrire la réaction de dissolution du sulfate de plomb II dans l'eau, puis dans l'acide chlorhydrique. En déduire les solubilités respectives saq et sac. Que peut-on en conclure ?
3. Pourquoi les ions sulfate libérés par la dissolution ne participent-ils pas aux réactions redox ?
4. Écrire les réactions bilans du fonctionnement en pile (décharge) et en électrolyseur (charge) de l'accumulateur au plomb. Faire un schéma détaillé des différents transferts de molécules, d'ions et d'électrons pendant la phase de décharge.
5. Calculer la tension à vide de la pile.
6. Quelle est la valeur de k ?
7. Donner l'allure des courbes courant-potentiel de ce dispositif.
8. On donne $F = 96\ 500 \text{ C.mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{S}) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$. Calculer les masses de sulfate consommé et d'eau formée pendant une phase de démarrage qui durerait une minute. Proposer une explication au fait qu'après cette phase, si la voiture n'a pas démarré, la batterie est « à plat », mais pourra éventuellement fonctionner à nouveau quelques minutes plus tard.
9. Indiquer quelle réaction parasite peut produire du dihydrogène, et pourquoi cette production est potentiellement dangereuse

Accumulateur nickel-hydrure métallique

Après l'accumulateur au plomb et l'accumulateur du suédois JUNGNER au nickel-fer qui présentait de gros risques d'explosion (dégagement de dihydrogène) et l'accumulateur nickel-cadmium qui présente de lourds risques de toxicité pour le corps humain (problèmes rénaux, élévation de la tension) et pour les écosystèmes (dangereux pour de nombreuses espèces animales et végétales, aquatiques et terrestres), il a été mis au point en 1960-1970 et commercialisé en 1990 des accumulateurs nickel-hydrure métallique.

L'électrode positive lors de la décharge est constituée de nickel (forme oxy-hydroxyde Ni(OH)_2). L'électrode négative est faite d'un hydrure de métal (souvent basé sur le lanthane LaNi_5) qui plonge dans un électrolyte de potasse KOH.



La puissance est un peu plus grande que celle de l'accumulateur au plomb avec $\approx 80 \text{ Wh/kg}$ et un coût des matériaux de base, très élevé ($\approx 650\text{€}/\text{kWh}$) mais une durée de vie élevée ($\approx 8 \text{ ans}$) grâce à sa grande cyclabilité et une énergie volumique trois fois plus grande que les accumulateurs au plomb.

Accumulateur lithium-ion

Enfin, viennent les accumulateurs lithium-ion. L'intérêt de ce système est que le couple Li^+/Li en jeu présente un potentiel très bas ($E^\circ = -3,03 \text{ V}$). Ainsi couplé à une électrode positive de potentiel E° élevé, l'accumulateur pourra générer une f.e.m. plus élevée que les autres accumulateurs.

Le lithium ayant une densité faible ($d = 0,53$), il permet de créer des accumulateurs portatifs (téléphones portables, ordinateurs, ...) qui conservent une énergie massique élevée ($\approx 150 \text{ Wh/kg}$) avec une grande cyclabilité (≈ 1000 cycles contre 600 pour un accumulateur nickel-hydrure métallique).

Lors de la décharge de l'accumulateur :

- Cathode : $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$
- Anode : $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{C}_6 + e^-$

L'électrolyse ne peut pas être aqueuse car le lithium est un métal alcalin qui réagit violement avec l'eau, c'est donc un milieu organique. L'électrode est à base de graphite dans lequel s'insère les ions lithium Li^+ .

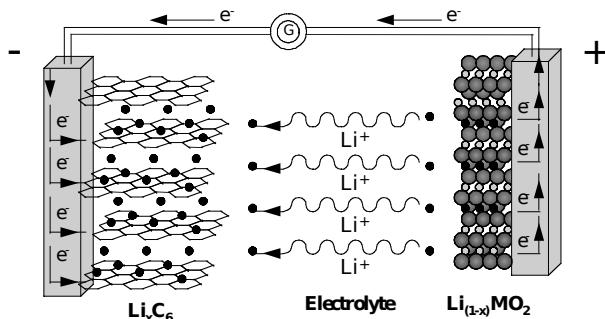


Schéma de fonctionnement du générateur lithium-ion
(représenté ici lors de sa charge)

Le coût d'une batterie lithium-ion est identique à celui des accumulateurs nickel-hydrure de métal, sa durée de vie est moindre (2 à 3 ans). Un des dangers est la non maîtrise de la croissance du lithium qui forme alors des dentrites : des fils métalliques de lithium qui peuvent provoquer un court-circuit et détruire la batterie. Voilà pourquoi le lithium est intégré dans une matrice de carbone, afin d'éviter ce genre de problème.

Comparaison

Pour résumer les informations recueillis dans cette analyse documentaire et pouvoir mieux comparer les batteries entre elles, on peut lire le graphique suivant :

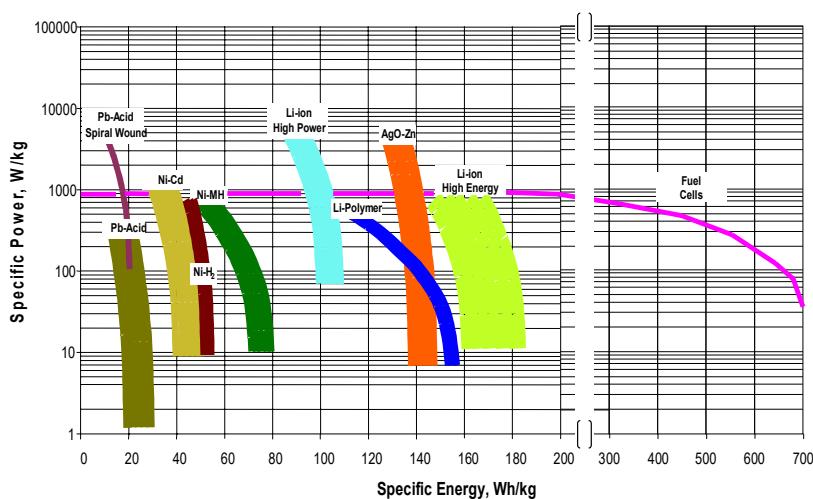


Figure Energy Storage Energy Density vs. Power Density [5]