



Généralités sur les piles

Prof. M. Olivier

Auteur

Marjorie.olivier@umons.ac.be

GENERALITES

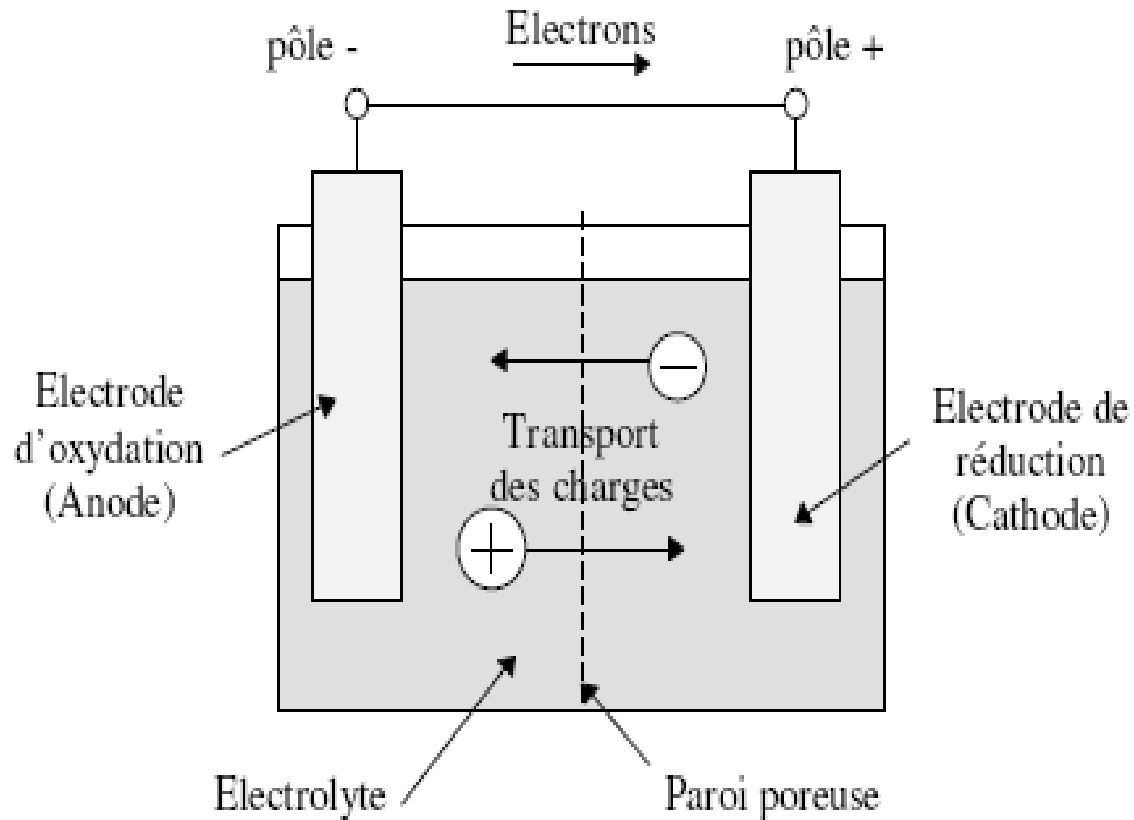
Piles et accumulateurs = application très importante de l'électrochimie.
Production d'énergie électrique à partir de l'énergie chimique.

Pile classique: réactifs introduits en une fois lors de la fabrication.
Après épuisement des réactifs: déchet et remplacement.

Pile à combustion: matières introduites au fur et à mesure du fonctionnement.

Accumulateur: pile classique en décharge mais possibilité de recharge (l'énergie électrique régénère les réactifs à partir des produits pauvres en énergie).

SCHEMA DE PRINCIPE



PILES

Générateur primaire ou non rechargeable.

Cathode (réduction) = **pôle positif**

Anode (oxydation) = **pôle négatif**

Une région séparatrice dite « **séparateur** »:

- Séparation physique des deux électrodes
- Elimination des risques de court-circuits
- Région poreuse

Solution électrolytique qui imbibe les trois régions ci-dessus (échanges ioniques)

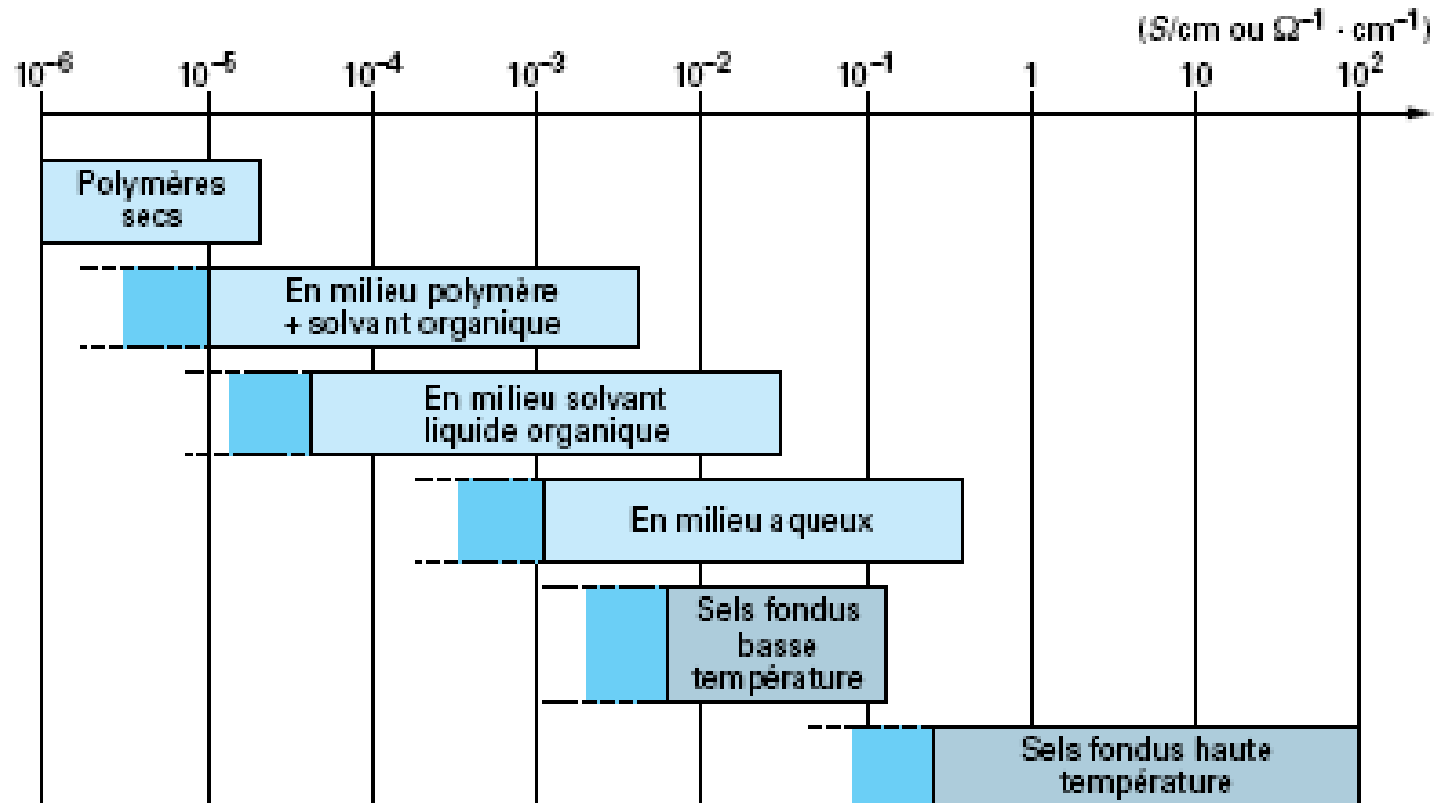
PILES

Les déplacements ioniques dus à plusieurs phénomènes :

- la **migration** (effet du champ électrique)
- la **diffusion** (effet de gradient de concentration)
- la **convection** (effet des gradients de densité dus aux effets thermiques de la pile)

STRUCTURE GENERALE D'UNE PILE

Etude des solvants d'électrolytes



STRUCTURE GENERALE D'UNE PILE

Etude des matériaux d'anode (pôle négatif)

But : Augmenter la tension de cellule unitaire

- Composés dont le potentiel est le plus bas possible
- Choix limité aux différentes espèces métalliques: Pb, Zn, Al, Mg, Ca, Li,...
- **Choix du lithium** (difficile sur le plan technique):
Métal alcalin = matériau solide pratiquement utilisable ayant la plus grande capacité massique (3.860 Ah/kg)
Le lithium = potentiel le plus bas (-3,01 V/ENH)
Tensions de cellule élémentaire les plus élevées si associé à des cathodes appropriées

STRUCTURE GENERALE D'UNE PILE

Etude des matériaux d'anode (pôle négatif)

Tableau 1 – Anodes utilisées dans des piles
(potentiels standards de réduction à 25 °C) [8]

Composé	Masse atomique (g)	Capacité massique (Ah/kg)	Capacité volumique (Ah/dm ³)	Masse volumique (g/cm ³)	Potentiel par rapport à ENH (V)
Lithium	6,94	3 861,66	2 062,13	0,534	-3,01
Calcium	40,08	668,66	1 029,74	1,54	-2,84
Magnésium (OH ⁻)	24,31	2 204,85	3 836,45	1,74	-2,69
Magnésium	24,31	2 204,85	3 836,45	1,74	-2,38
Aluminium (OH ⁻)	26,98	2 979,99	8 045,96	2,70	-2,34
Aluminium	26,98	2 979,99	8 045,96	2,70	-1,66
Zinc (OH ⁻)	65,38	819,82	5 820,74	7,14	-1,25
Cadmium (OH ⁻)	112,40	476,87	4 127,91	8,65	-0,81
Zinc	65,38	819,82	5 820,74	7,14	-0,76
Cadmium	112,40	476,87	4 127,91	8,65	-0,40
Cuivre (I)	63,55	421,72	3 749,05	8,89	+0,52

STRUCTURE GENERALE D'UNE PILE

Etude des matériaux de cathode (pôle positif)

But : augmenter la tension de cellule unitaire

Composé dont le potentiel est le plus élevé possible

Choix = palette de composés bien plus large que dans le cas de l'anode : oxydes, sulfures, halogénures ou composés mixtes permettent de réaliser des couples électrochimiques à haut potentiel

STRUCTURE GENERALE D'UNE PILE

Etude des matériaux de cathode (pôle positif)

Tableau 2 – Cathodes utilisées dans des piles
(potentiels standards de réduction à 25 °C) [8]

Composé (milieu)	Masse molaire (g)	Capacité massique (Ah/kg)	Capacité volumique (Ah/dm ³)	Masse volumique (g/cm ³)	Potential par rapport à ENH (V)
Oxygène (OH ⁻)	32	3 350,00	4,78*	0,001 43*	+0,40
Oxyde de mercure (OH ⁻)	216,59	247,47	2 746,94	11,1	+0,10
Chlorure cuivreux (Cl ⁻)	99	270,71	947,49	3,5	+0,14
Dioxyde de manganèse MnO ₂ (γ)(OH ⁻)	86,94	308,26	1 541,3	5	0,233
Dioxyde de manganèse MnO ₂ (β)(OH ⁻)	86,94	308,26	1 541,3	5	+0,250
Chlorure d'argent (Cl ⁻)	143,32	186,99	1 039,66	5,56	+0,22
Oxyde d'argent (I) (OH ⁻)	231,74	231,29	1 642,16	7,1	+0,35
Iode (Li ⁺) (**)	253,8	211,19	2,39*	0,011 32*	+0,54
Oxyde d'argent (III) (OH ⁻)	123,87	432,71	3 202,05	7,4	+0,57
Chlorure de thionyle (Li ⁺)	118,97	450,57	745,69	1,655	+0,64
Chlorure de sulfuryle (Li ⁺)	134,97	397,13	662	1,667	+0,90
Oxygène (H ⁺)	32	3 350,00	4,78	0,001 43*	+1,23

* Etat gazeux

** La seule pile commercialisée avec cette cathode est une pile lithium-iode dont la conduction électrolytique a lieu grâce aux ions lithium

STRUCTURE GENERALE D'UNE PILE

Séparateur

Séparation physique des électrodes

Limitation des risques de court-circuits

Stabilité vis-à-vis des matériaux en contact (matière active des électrodes, électrolyte et solvant(s))

Bonnes propriétés de rétention de l'électrolyte pour une imprégnation homogène des structures des électrodes

Permettre les échanges ioniques

STRUCTURE GENERALE D'UNE PILE

Compatibilité des matériaux.

Assemblage d'une pile nécessite des **collecteurs et un récipient métalliques**.

Risques de réactions parasites (corrosion) et dégradations physiques et des propriétés de la pile

Importance de valider la stabilité – viabilité de l'ensemble réalisé

STRUCTURE GENERALE D'UNE PILE

Force ElectroMotrice (f.e.m): Tension de la pile

- Dépend des couples oxydo-réducteurs utilisés: augmente lorsque l'écart entre les potentiels des deux couples augmente
- F(température, concentration en électrolytes)
- **En milieu aqueux:** limitation de la f.e.m par le domaine d'électroactivité de l'eau
- **Piles au lithium** (électrolyte exempt d'eau): f.e.m de 3,5 V par élément
- **Augmentation de la f.e.m :** plusieurs éléments en série

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

La Résistance interne

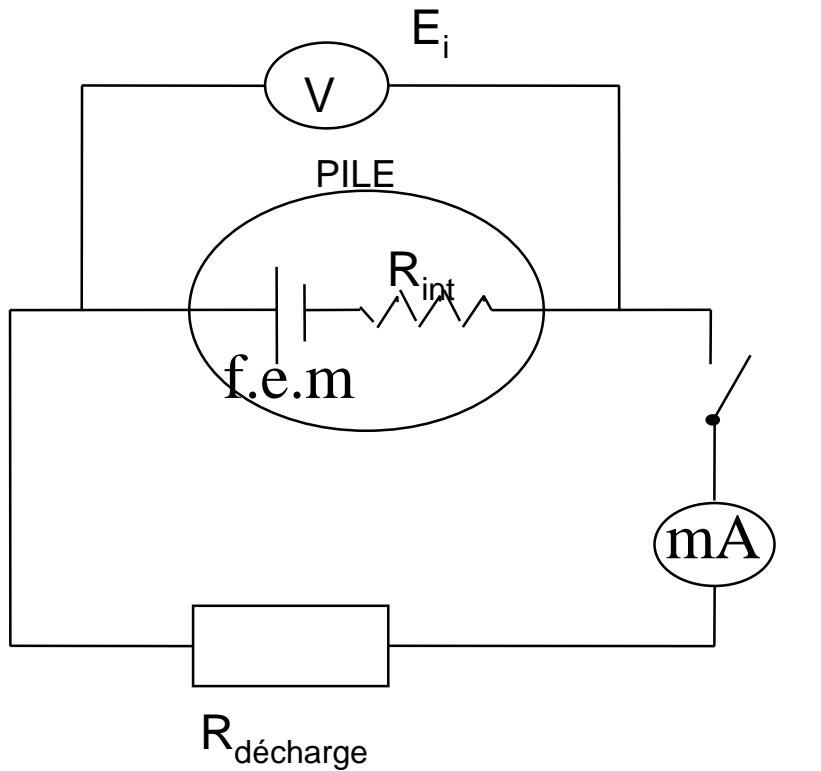
Pile débite un courant $I \rightarrow$ Puissance dissipée dans le générateur: $R I^2$.

$R =$ résistance interne du générateur à minimiser

- Grande surface des électrodes (S)
- Faible distance entre les électrodes (l)
- Electrolytes **très conducteurs**: $R = \rho l/S$ petit

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Résistance interne



$$I = \frac{f.e.m}{R_{int} + R_{décharge}} = \frac{E_i}{R_{décharge}}$$

$$R_{int} = R_{décharge} \left(\frac{f.e.m}{E_i} - 1 \right)$$

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité théorique d'une pile

Quantité totale d'électricité que le générateur peut débiter pendant sa durée de fonctionnement: [A.h]

$$1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$$

Caractérise la taille de la pile ou de l'accumulateur

Déterminée à partir de la quantité de matière active

Loi de Faraday: détermination de la capacité théorique :

1 eq électrochimique d'une substance active est réduit ou oxydé par 96.500 C ou 26,8 A h

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité théorique d'une pile: exemples

Pour MnO_2 matière active dans la pile Leclanché - Mn^{4+} à Mn^{3+} :

$$\left(\frac{P_{mol} \cdot MnO_2}{1} \right) \cdot \frac{1}{26,8} = \frac{86,93}{1} \times \frac{1}{26,8} = 3,24 \text{ g / Ah}$$

De même: $Cd (Cd \rightarrow Cd^{2+}) : \frac{112,4}{2} \cdot \frac{1}{26,8} = 2,09 \text{ g / Ah}$

$$Al (Al \rightarrow Al^{3+}) : \frac{29,98}{3} \cdot \frac{1}{26,8} = 0,33 \text{ g / Ah}$$

$$Zn (Zn \rightarrow Zn^{2+}) : \frac{65,38}{2} \cdot \frac{1}{26,8} = 1,22 \text{ g / Ah}$$

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité théorique d'une pile: exemples

De même:

$$O_2 (O_2 \rightarrow H_2O): \frac{32}{4} \cdot \frac{1}{26,8} = 0,298 \text{ g / Ah}$$

$$Li (Li \rightarrow Li^+): \frac{6,94}{1} \cdot \frac{1}{26,8} = 0,259 \text{ g / Ah}$$

$$Pb (Pb \rightarrow Pb^{2+}): \frac{207,2}{2} \cdot \frac{1}{26,8} = 3,86 \text{ g / Ah}$$

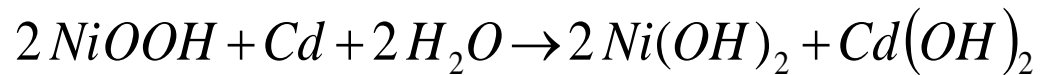
$$PbO_2 (Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}): \frac{239,2}{2} \cdot \frac{1}{26,8} = 4,46 \text{ g / Ah}$$

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Energie théorique maximale

$$nF(f.e.m) = [C.V] = [A.s.V] = [W s] = \frac{1}{3600} [W h]$$

Exemple: Accumulateur Ni-Cd

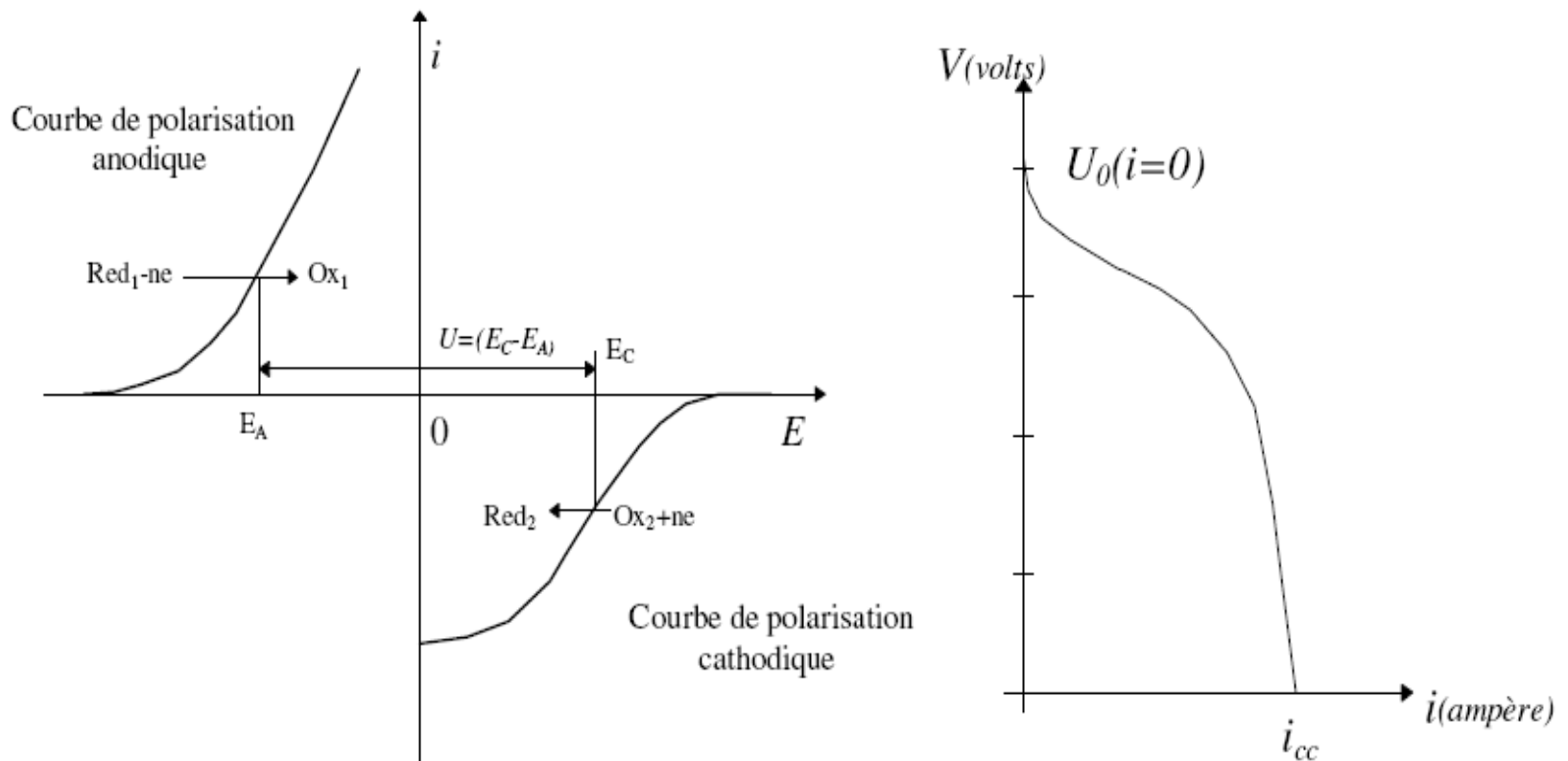


$$f.e.m = 1,29V$$

$$nF(f.e.m) = \frac{2 \times 96.500 \times 1,29}{3600} = 69W.h$$

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Tension aux bornes d'un accumulateur



GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité pratique

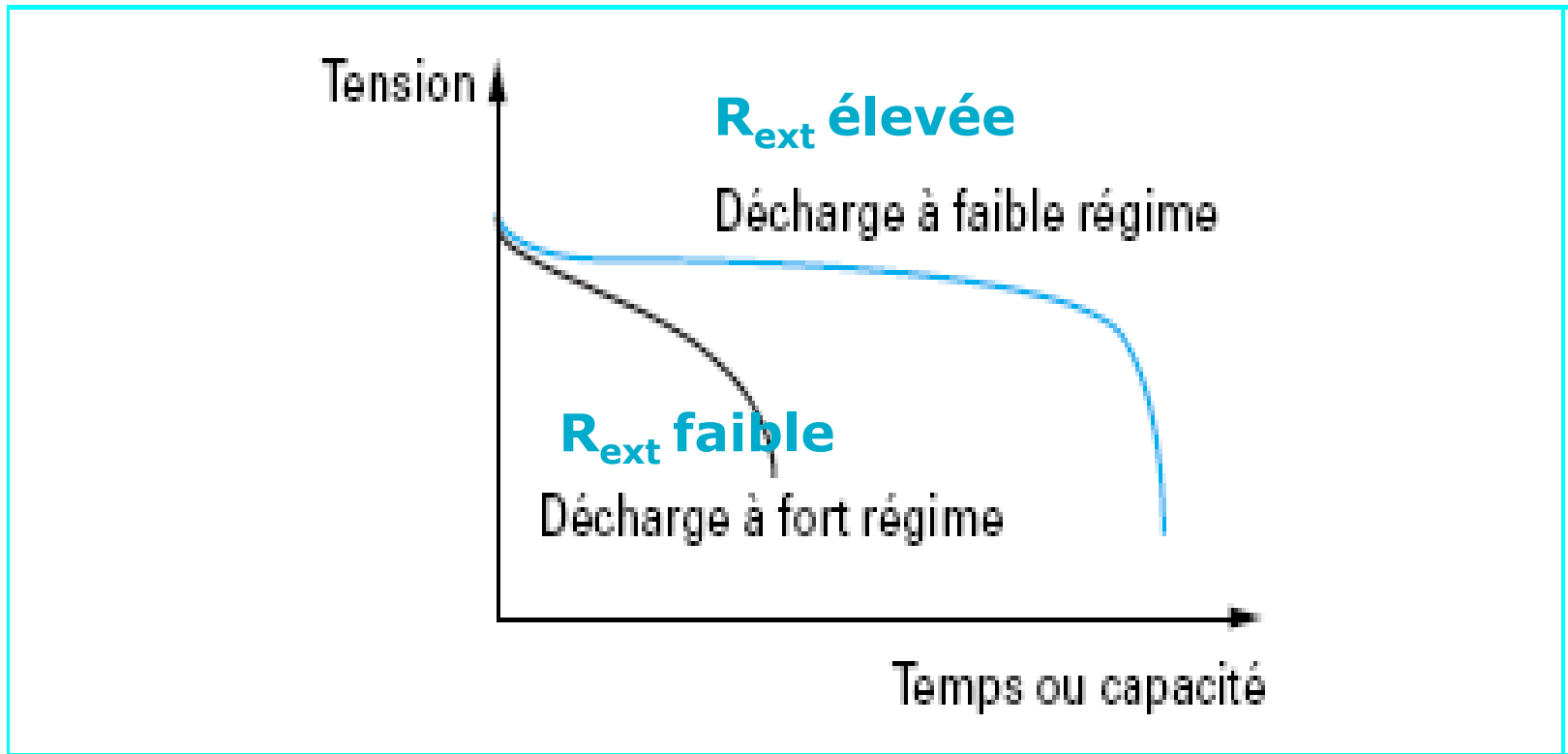
En pratique, on ne dispose jamais de la capacité théorique.

La capacité pratique dépend de:

- l'intensité du courant de décharge
- la conductivité volumique et de la température de l'électrolyte
- la façon dont on réalise la décharge (continue ou discontinue)
- la résistance interne
- l'âge de la batterie pour un accumulateur (matière active diminue avec le nombre de cycles)

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité pratique – courbes de décharge



GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité pratique – Influence de la température

La température influence:

- La valeur de la f.e.m de la pile
- La conductivité de l'électrolyte
- La cinétique des réactions électrochimiques

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

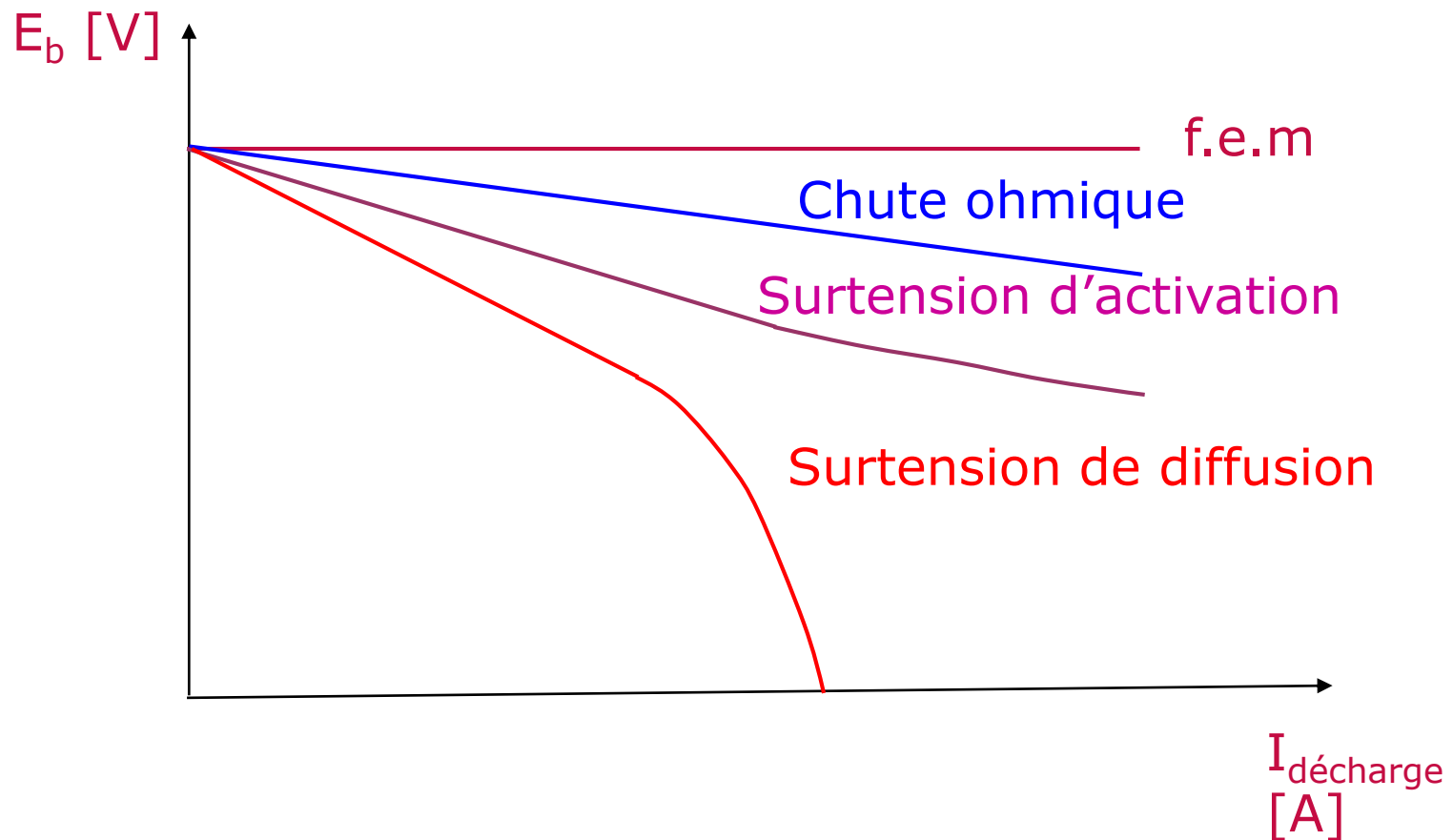
Capacité pratique – Influence du courant de décharge

Intensité du courant de décharge = facteur le plus important.

Plus le courant de décharge est élevé, plus la capacité récupérée est faible: la diffusion des matières actives limite très fort la vitesse des réactions électrochimiques

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité pratique – Influence du courant de décharge



GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité pratique

On considère la courbe $E_b = f(\text{temps})$ à décharge constante (résistance extérieure constante).

Limite généralement fixée de l'énergie utilisable: 50% de la f.e.m

Exemple:

$$\text{f.e.m} = 1,5 \text{ V}$$
$$0,75 \text{ V}$$

$$R_{\text{ext}} = 5 \Omega$$

$$E_{\text{lim}} = 50\% \text{ de } 1,5 \text{ V} =$$

$$t_{\text{lim}} = 8 \text{ h}$$

$$E_{\text{moyen}} = \frac{1}{t_{\text{lim}}} \int_0^{t_{\text{lim}}} E_b(t) dt = 1,015 \text{ V}$$

$$I_m = \frac{E_m}{R_{\text{ext}}} = \frac{1,015}{5} = 0,203 \text{ A}$$

$$Q = 8 \times 0,203 = 1,624 \text{ Ah}$$

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité nominale

Energie que peut délivrer une batterie à partir de son état de pleine charge et dans un environnement de référence pour terminer à la tension d'arrêt

Mesure effectuée lors de la décharge à courant constant

$$I = \frac{C_n}{n} \quad \text{pendant } n \text{ heures}$$

Valeurs usuelles: $n = 20, 10, 5$ ou 3 h

Tension d'arrêt

Exemple: $C_{10} = 20$ Ah

Batterie capable de fournir 2 A pendant 10 h à t_{amb} .

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Capacité énergétique pratique en Wh

La capacité énergétique en Wh = capacité en Ah multipliée par la tension moyenne E_m

$$Q_{Wh} = Q_{Ah} \times E_m = \int_0^{t_{\text{lim}}} \frac{E_b^2(t)}{R_{\text{tot}}} \cdot dt = \frac{E_m^2}{R_{\text{ext}}} t$$

Capacité énergétique spécifique ou (énergie spécifique)

Capacité énergétique ramenée à l'unité de volume [Wh/dm³] ou de poids [Wh/kg]

Volume et poids pratiques complets des piles et batteries avec tous les accessoires

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Energie massique théorique (Wh/kg)

Tension initiale théorique multipliée par la capacité massique théorique obtenue à partir de la réaction globale de décharge, quant celle-ci est connue et bien identifiée

Energie massique pratique (Wh/kg)

Tension moyenne en décharge, laquelle dépend du régime et du type de décharge, multipliée par la capacité massique obtenue en fin de décharge de la pile dans les conditions fixées

GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Energie volumique théorique (Wh/m^3)

Tension initiale théorique multipliée par la capacité volumique théorique obtenue à partir de la réaction globale de décharge, quant celle-ci est connue et bien identifiée

Energie volumique pratique (Wh/m^3)

Tension moyenne en décharge, laquelle dépend du régime et du type de décharge, multipliée par la capacité volumique obtenue en fin de décharge de la pile dans les conditions fixées.

CLASSIFICATION DES PILES

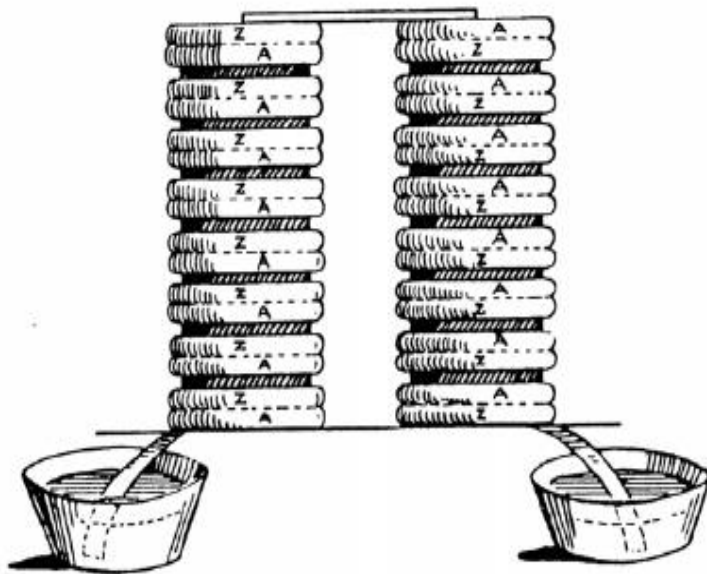
Tableau 3 – Classification des piles

Piles amorcées		Piles amorçables	
		Amorçage	Type
Zinc	Saline Alcaline	À l'eau de mer	Magnésium-chlorure d'argent
	Oxyde d'argent Oxyde de mercure Air...	Thermique : – à réserve d'électrolyte	Lithium-chlorure de thionyle
Lithium	Dioxyde de soufre Chlorure de thionyle Dioxyde de manganèse Oxyde de cuivre Polyfluorure de carbone Disulfure de fer...	– à sels fondus	Calcium-chromate de calcium Lithium-sulfure de fer
		Mécanique : – à réserve d'électrolyte	Plomb-acide fluoroborique

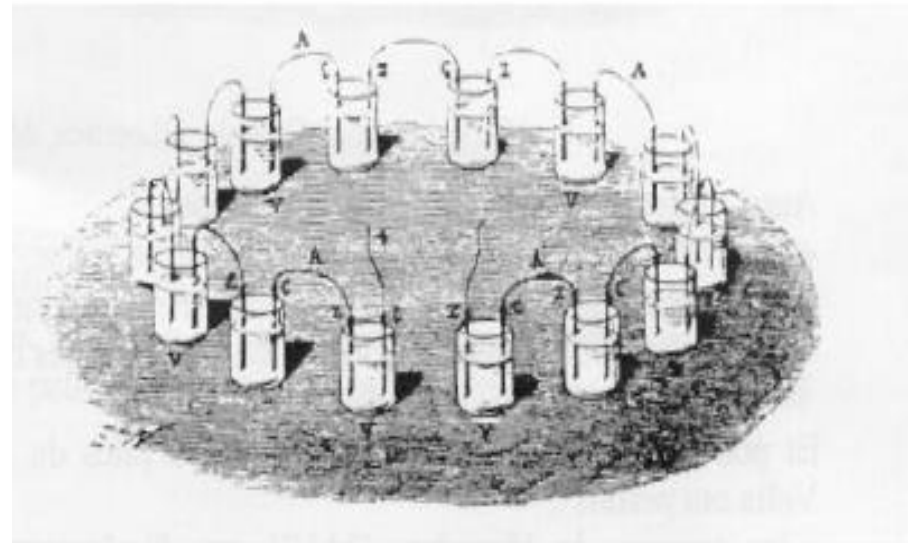
LES PREMIERES PILES

La pile de Volta

1800: Découverte de la pile électrique

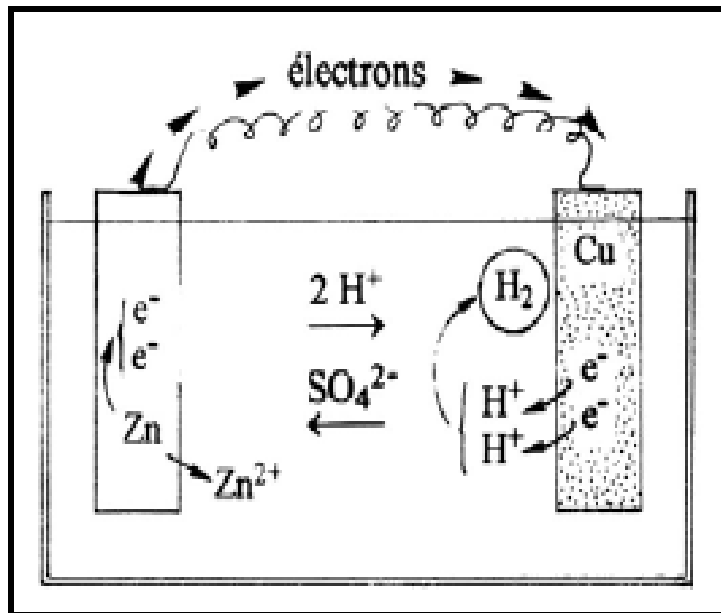


Dessin des piles proposées par Volta dans une lettre du 20 mars 1800 (d'après A. Volta, Philosophical Transactions, tome 90, p. 403, 1800).

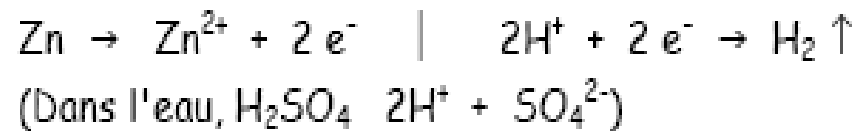


LES PREMIERES PILES

La pile de Volta



Dans une pile du type Volta $\text{Zn(s)} / \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) / \text{Cu}$, les demi-réactions d'oxydo-réduction sont les suivantes :

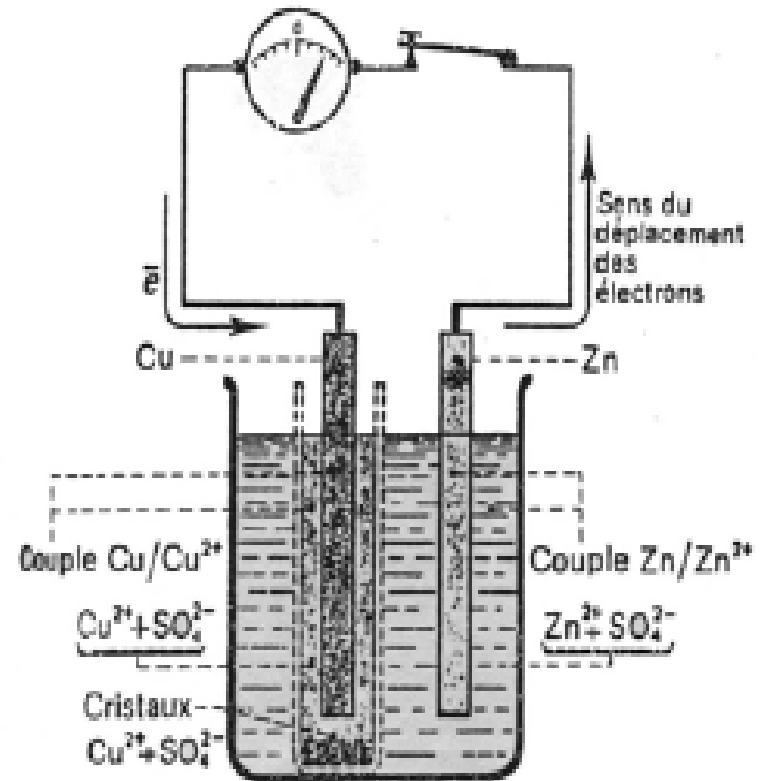
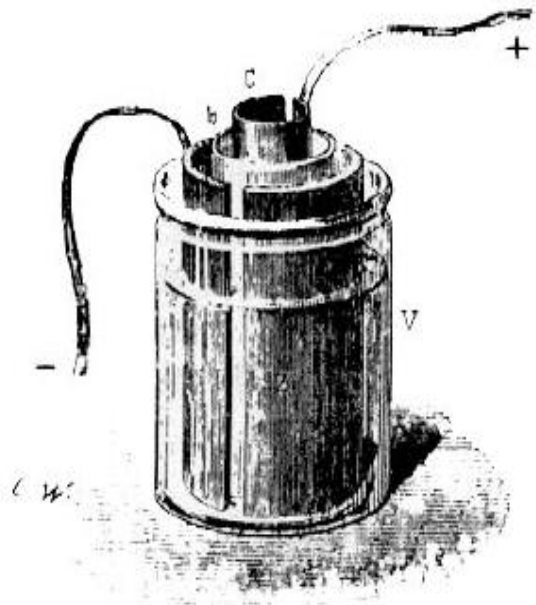


f.e.m $\approx 0,7 \text{ V}$

Réaction globale: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow + \text{énergie électrique}$

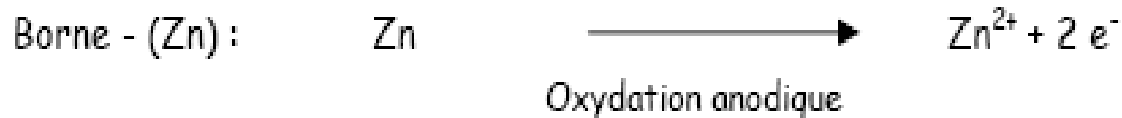
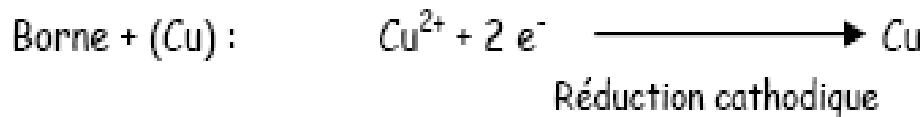
LES PREMIERES PILES

La pile de Daniell - 1836



LES PREMIERES PILES

La pile de Daniell - 1836 .



$$\text{f.e.m} = 1,1 \text{ V}$$

FORMATS CYLINDRIQUES

Tableau 4 – Formats des piles cylindriques les plus utilisés, d'après [8]

CEI	ANSI	Diamètre maximal (mm)	Hauteur maximale (mm)
R6	AA	14,5	50,5
R12	B	21,5	60
R14	C	26,2	50
R20	D	34,2	61,5

CEI : Commission Électronique Internationale (*Publications 86-1 de 1976 et 86-2 de 1977*)

ANSI : American National Standards Institute (*Référence C18.1 de 1965*)

CLASSIFICATION DES PILES



4.5-volt, D, C, AA, AAA, A23, 9-volt, CR2032, LR44