

# **PILES ELECTRIQUES : PRESENTATION GENERALE**

## **1. INTRODUCTION**

La pile est un générateur non rechargeable permettant de produire de l'énergie électrique à partir des réactions mettant en jeu des espèces chimiques et des électrons ; c'est un **générateur électrochimique** d'électricité. La pile a une importance particulière dans l'activité humaine, en ce sens qu'elle permet l'utilisation autonome des moyens et d'équipements électriques ou électroniques, auxquels elle fournit de l'énergie électrique à partir d'un volume réduit et transportable de produits réactifs.

Une pile, également appelée **générateur primaire ou non rechargeable**, comporte, comme tous les générateurs électrochimiques :

- une région cathodique, site d'une réaction globale de réduction (**pôle positif**) ;
- une région anodique, site d'une réaction globale d'oxydation (**pôle négatif**) ;
- une région séparatrice dite « séparateur », qui sépare physiquement les deux électrodes et élimine les éventuels risques de courts-circuits qui pourraient se produire. Cette région doit être poreuse afin d'accommoder la solution d'électrolyte ;
- une solution électrolytique qui imbibe les trois régions ci-dessus, et qui est nécessaire au fonctionnement de la pile par les échanges ioniques qu'elle permet.

La solution électrolytique correspond à un volume réparti dans les trois régions que nous venons de citer, volume dans lequel se déplacent en effet les espèces ioniques qui sont nécessaires aux réactions électrochimiques se produisant aux deux électrodes, lors de la décharge de la pile. Les déplacements ioniques sont dus à plusieurs phénomènes :

- la **migration** (effet du champ électrique sur les particules chargées) ;
- la **diffusion** (effet de gradient de concentration) ;
- la **convection** (effet des gradients de densité dus aux effets thermiques de la pile).

## **2. STRUCTURE GENERALE D'UNE PILE.**

Une pile est constituée de deux électrodes différentes baignant dans un électrolyte liquide ou solide. Les électrodes sont constituées elles-mêmes d'un collecteur électronique (plaque, grille ou déployé métallique) qui sert de structure conductrice électronique, sur lequel est appliquée de la matière réactive, positive ou négative, dite « matière active ». L'électrolyte liquide est constitué d'un sel ionisable dissous dans un solvant ou mélange de solvants adapté, pour constituer une solution ; lorsqu'il est solide, plusieurs types d'électrolytes sont possibles : soit à base de polymère dans lequel un sel ionisable est dissous ou alors de composés minéraux comportant des ions mobiles dans leur structure. Ces différents électrolytes présentent une conductivité de type ionique nécessaire au fonctionnement d'une pile.

Pour des raisons pratiques, l'électrolyte liquide est imbibé dans un séparateur fibreux ou poreux permettant une séparation physique des électrodes ; il empêche ainsi les courts-circuits éventuels entre ces électrodes. De son côté, l'électrolyte solide présente généralement une tenue mécanique suffisante pour permettre cette séparation physique par lui-même, éventuellement sans ajout d'une barrière solide inerte incorporée.

L'ensemble des deux électrodes et de l'électrolyte est inclus dans un boîtier de forme adaptée, généralement étanche, dont la forme varie : cylindrique ou prismatique, éventuellement plus complexe dans les applications professionnelles ou militaires ou dans les générateurs amorçables.

La pile permet la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. De nombreux travaux ont été effectués pour améliorer l'efficacité de cette conversion en essayant de développer la connaissance des mécanismes de base (Etudes et recherches concernant les réactions, modifications des matériaux actifs élaborés et utilisés, analyse de leur structure...) et aussi en adaptant les choix aux performances visées. Globalement, les travaux ont eu pour but principal d'accroître les **énergies massique et volumique des piles**, la puissance étant obtenue par le développement de technologies adaptées.

L'augmentation des énergies massiques des piles passait donc par plusieurs étapes clés dans les recherches à effectuer.

## 2.1. Etude des solvants d'électrolytes.

Il s'agissait d'identifier et de mettre au point des solvants non aqueux dans lesquels il était possible de dissoudre des sels ionisables. Les électrolytes ainsi constitués (figure 1) pouvaient alors permettre l'utilisation de réactants plus énergétiques aux électrodes, et conduire à des tensions de cellule de plus de 1,23 V (tension de décomposition de l'eau, solvant d'électrolyte dans les piles dites « classiques » : piles Leclanché, alcalines, zinc-air par exemple).

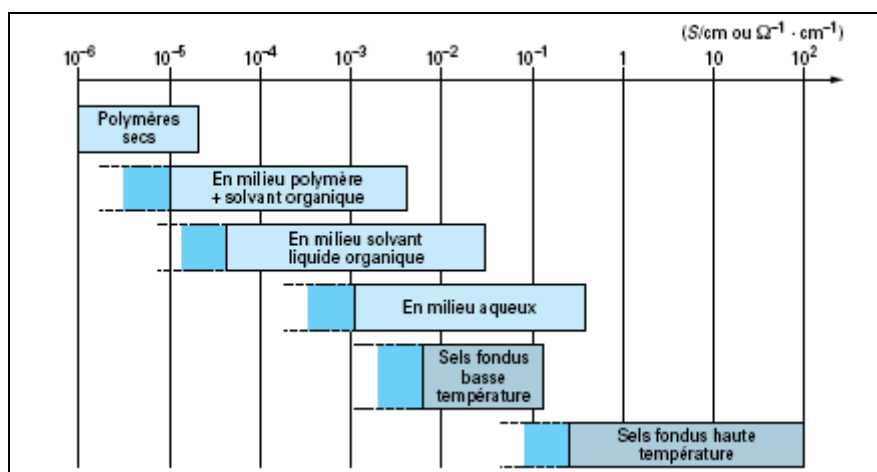


Figure 1 : Conductivités de différents électrolytes.

Le **choix du solvant de l'électrolyte** revêt un caractère très expérimental ; celui-ci peut en effet avoir une tension de décomposition basse si l'on se réfère aux calculs thermodynamiques alors que, dans la pratique, il peut permettre une tension de

fonctionnement plus élevée que cette valeur, du fait d'une cinétique de réaction de décomposition lente (exemple : accumulateur au plomb).

## 2.2. Etude des matériaux d'anode.

Le choix d'un matériau d'anode (**électrode négative**) en vue d'augmenter la tension de cellule unitaire est effectué en recherchant des composés dont le potentiel est le plus bas possible. Ce choix est limité pratiquement aux différentes espèces métalliques (tableau 1), comme le plomb, le zinc, l'aluminium, le magnésium, le calcium, le lithium,...

Le choix du lithium, bien que difficile sur le plan technique du fait de sa très grande réactivité, s'est imposé car ce métal alcalin est le matériau solide pratiquement utilisable ayant la plus grande capacité massique (3.860 Ah/kg) ; c'est aussi le métal le plus électronégatif. Le lithium a en effet le potentiel le plus bas (-3,01 V/ENH) et a donc la plus forte propension à perdre son électron périphérique. Il permet ainsi les tensions de cellule élémentaire les plus élevées lorsqu'il est associé à des cathodes appropriées.

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 <sup>3</sup> )	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	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 <sup>-</sup> ) .....	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 <sup>-</sup> ) .....	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 <sup>-</sup> ) .....	65,38	819,82	5 820,74	7,14	-1,25
Cadmium (OH <sup>-</sup> ) .....	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

## 2.3. Matériau de cathode.

Le choix d'un matériau de cathode (**électrode positive**) est effectué en vue d'augmenter la tension de cellule unitaire, en recherchant les matériaux dont le potentiel du pôle positif est le plus élevé possible. Ici, le choix peut se faire parmi une palette de composés bien plus large que dans le cas de l'anode ; il existe en effet de nombreux oxydes, sulfures et halogénures ou composés mixtes qui permettent de réaliser des couples électrochimiques à haut potentiel (Tableau 2).

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

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

## 2.4. Séparateur.

Le séparateur, bien que moins important que dans le cas des accumulateurs, permet de séparer physiquement les électrodes et d'éviter les courts-circuits éventuels. Il doit également être stable vis-à-vis des matériaux avec lesquels il est en contact (matière active des électrodes, électrolyte et solvant(s) de celui-ci), avoir de bonnes propriétés de rétention de l'électrolyte afin d'assurer une imprégnation homogène des structures des électrodes et leur assurer un fonctionnement optimal. Le séparateur doit en effet permettre les échanges d'ions entre les deux électrodes, échanges d'ions qui se font par l'intermédiaire de l'électrolyte qui l'imbibe, et qui sont nécessaires pour le déroulement des réactions électrochimiques aux électrodes.

## 2.5. Compatibilité des matériaux.

L'assemblage d'une pile nécessite des collecteurs et un récipient, métalliques, qui peuvent induire des réactions parasites et faire notamment l'objet de corrosion avec dégradation éventuelle de la capacité de la pile ou simplement dégradation physique de celle-ci. La pile devient alors inapte à un fonctionnement correct. Des études de compatibilité des matériaux constituant ces composants avec le fonctionnement électrochimique du couple réalisé doivent également être effectuées dans les différentes conditions d'utilisation, afin de valider la stabilité – viabilité de l'ensemble réalisé.

C'est ainsi que le choix de l'anode de lithium a permis de réaliser des piles de tension unitaire jusqu'à près de 4V, lesquelles sont maintenant fabriquées à travers le monde :

- Le lithium - fluorure de carbone : 1,8 – 2 V ;
- Le lithium - dioxyde de soufre : 2,7 – 2,9 V ;

- Le lithium - dioxyde de manganèse : 3 V ou encore lithium-chlorure de thionyle : 3,65 V.

### **3. REACTIONS ELECTROCHIMIQUES.**

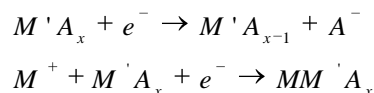
La décharge d'une pile est provoquée lorsque nous cherchons à alimenter un dispositif consommateur de courant électrique. La mise de ce « consommateur » aux bornes de la pile revient à placer l'électrode négative à un potentiel plus positif que son potentiel d'équilibre et l'électrode positive à un potentiel plus négatif que son potentiel d'équilibre, du fait de la liaison établie par le circuit extérieur.

L'**électrode négative** sur laquelle nous provoquons une remontée du potentiel est alors le siège d'une réaction d'oxydation ; c'est-à-dire que l'espèce réactive à l'électrode va céder ses électrons pour chercher à se rapprocher du potentiel que nous lui imposons de l'extérieur. Comme la matière active d'une électrode négative est généralement un métal, la réaction d'oxydation générique peut s'écrire (dans le cas d'un composé monovalent) selon la formule :



Le cation métallique  $M^+$  formé va alors soit s'associer à un anion présent dans la solution électrolytique et former une espèce insoluble qui précipite à l'électrode, soit alors passe en solution partiellement ou en totalité, si le sel formé est partiellement ou totalement soluble dans le milieu électrolytique utilisé. Dans le premier cas, il y aura transfert d'anions vers l'anode, alors que dans le second, il y aura transfert partiel ou total de cations vers la cathode.

L'**électrode positive** sur laquelle nous provoquons une baisse de potentiel est, de son côté, le siège d'une réaction de réduction ; c'est-à-dire que l'espèce réactive de l'électrode va capter les électrons ayant traversé le dispositif extérieur pour se rapprocher du potentiel que nous lui imposons de l'extérieur. Comme la matière active d'une électrode positive est généralement un composé comportant au moins un atome métallique à degré d'oxydation multiple (élément de transition) en combinaison avec au moins un autre atome non métallique, nous écrirons alors la réaction générique de réduction selon les formules suivantes :



### **4. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES.**

#### **4.1. La f.e.m. (ou tension à vide de la pile)**

La force électromotrice d'une pile dépend des couples oxydo réducteurs utilisés. Elle est d'autant plus grande que l'écart entre les potentiels des deux couples est grand. Elle dépend de la concentration des électrolytes ainsi que de la température et il est important qu'elle demeure la plus constante possible au cours de la vie de la pile.

En pratique, on a intérêt à utiliser des piles qui donnent une fem la plus grande possible. Si on travaille en milieu aqueux, on est limité par le domaine d'électroactivité de l'eau.

Actuellement, des piles au lithium qui utilisent des électrolytes non-aqueux permettent d'atteindre des fem de 3,5 V par élément.

Pour atteindre des fem élevées exigées par les applications pratiques, on met en général plusieurs éléments en série.

#### 4.2. La résistance interne

Lorsque la pile débite un courant  $I$ , de la puissance est dissipée dans le générateur sous forme calorifique et vaut  $R \cdot I^2$ ,  $R$  étant la résistance interne du générateur; en pratique, il est important que cette résistance interne soit la plus faible possible.

Pour y arriver il faut que :

- la surface des électrodes soit grande;
- la distance qui sépare les électrodes soit petite;
- les électrolytes choisis soient très conducteurs, ce qui donne  $R = \rho \frac{l}{S}$  petit

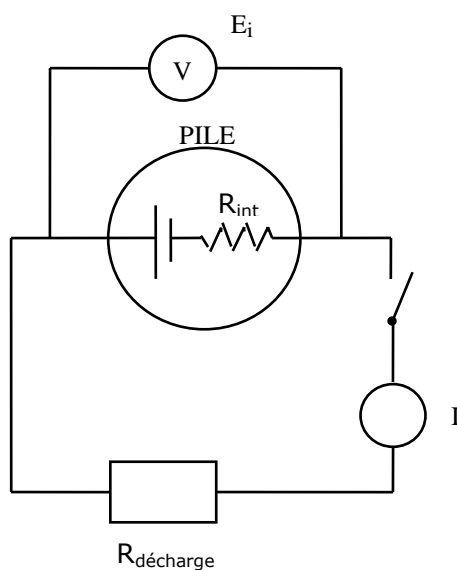


Figure 2 : Résistance interne d'une pile ou accumulateur

$$I = \frac{fem}{R_{int} + R_{déch\ arg\ e}} = \frac{E_i}{R_{déch\ arg\ e}}$$

$$R_{int} = R_{déch\ arg\ e} \left( \frac{fem}{E_i} - 1 \right)$$

### 4.3. La capacité

On appelle capacité d'un générateur la quantité totale d'électricité qu'il peut débiter pendant sa durée de fonctionnement. Celle-ci est toujours exprimée en ampère-heure (1 Ah=3600 C).

Cette capacité caractérise d'une certaine façon la taille de la pile ou de l'accumulateur.

Au départ, la capacité est déterminée par la quantité de matière active dont elle est pourvue.

La loi de Faraday permet de calculer la capacité théorique. Un équivalent électrochimique d'une substance active est réduit ou oxydé par 96500 C ou 26,8 Ah. Par exemple, pour une quantité d'électricité d'1 Ah, on a besoin des quantités de matière active calculées comme ci-après.

Pour MnO<sub>2</sub> matière active dans la pile Leclanché qui passe de Mn<sup>4+</sup> à Mn<sup>3+</sup>, il faut :

$$\left( \frac{P_{\text{mol}} \cdot \text{MnO}_2}{1} \right) \cdot \frac{1}{26,8} = \frac{86,93}{1} \times \frac{1}{26,8} = 3,24 \text{ g / Ah}$$

ainsi pour quelques matières électroactives, 1 A.h nécessite :

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

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

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

$$\text{O}_2 \text{ (O}_2 \text{ vers H}_2\text{O)} : \frac{32}{4} \cdot \frac{1}{26,8} = 0,298 \text{ g / Ah}$$

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

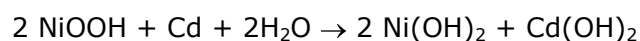
$$\text{Pb (Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}\text{)} : \frac{207,2}{2} \cdot \frac{1}{26,8} = 3,86 \text{ g / Ah}$$

$$\text{PbO}_2 \text{ (Pb}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}\text{)} : \frac{239,2}{2} \cdot \frac{1}{26,8} = 4,46 \text{ g / Ah}$$

L'énergie théorique maximale s'obtient si on connaît la fem; en effet,

$$nF \cdot (\text{fem}) = [C] \cdot [V] = [A \cdot \text{sec}] \cdot [V] = W \cdot s = 1/3600 \cdot \text{Wh}$$

Ex : Accumulateur Ni - Cd



$$\text{fem} = 1,29 \text{ V} \Rightarrow nF \cdot (\text{fem}) = 2 \times 96500 \times 1,29 = 69 \text{ Wh}$$

En pratique, on ne pourra jamais disposer de cette capacité théorique et la capacité pratique dépendra notamment :

- de l'intensité du courant de décharge ;
- de la conductivité volumique et de la température de l'électrolyte ;
- de la façon dont la décharge est réalisée (continue ou discontinue) ;
- de la résistance interne ;
- de l'âge de la batterie pour un accumulateur et de la quantité de matière active qui diminue en effet en fonction du nombre de cycles.

#### **4.4. Courbe de décharge.**

La courbe de décharge d'une pile est la représentation graphique de l'évolution de sa tension aux bornes pendant la décharge. Cette évolution est représentée en fonction soit du temps, soit de la capacité déchargée, dans des conditions fixées : généralement à courant quasi constant sur une résistance à une température donnée. Il est possible d'effectuer des décharges à puissance constante, mais celles-ci sont plutôt utilisées pour la caractérisation des accumulateurs et rarement des piles. Une courbe de décharge de pile est présentée sur la figure 3.

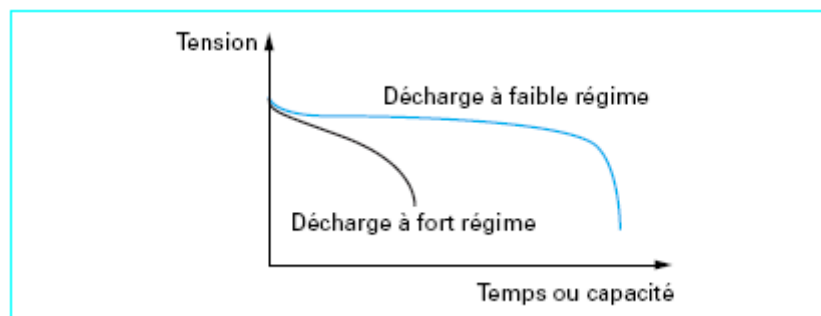


Figure 3 : Exemple de courbe de décharge de pile

##### **a) Influence de la température sur la capacité et la tension aux bornes**

La température joue à la fois sur la fem de la pile, sur la conductivité de l'électrolyte et sur la cinétique des réactions électrochimiques. Par grand froid ( $-18^{\circ}\text{C}$ ), les éléments perdent une partie importante de leur capacité comme l'indique la figure 4. L'effet de la température porte surtout sur les aspects cinétiques dans un domaine de  $+30$  à  $-30^{\circ}\text{C}$ .



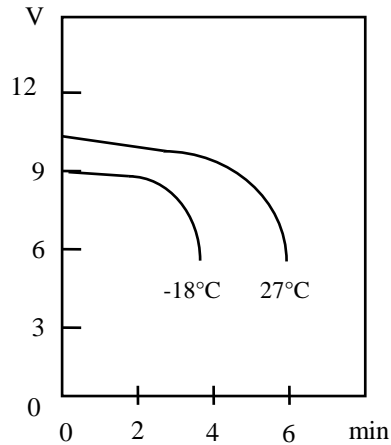


Figure 4 : Décharge d'une batterie de 12 V à - 18°C et + 27°C au courant d'essai à basse température

### b) Effet de l'intensité du courant de décharge sur la capacité

L'intensité du courant de décharge est le plus important de tous les facteurs. Plus le courant de décharge est élevé, plus la capacité récupérée est faible en pratique. Cette constatation s'explique facilement par le fait que pour des courants de décharge élevés, la diffusion des matières actives limite très fort la vitesse des réactions électrochimiques.

La figure 5 donne les contributions des divers types de surtensions à la détermination de la tension aux bornes d'un générateur en fonction du courant débité.

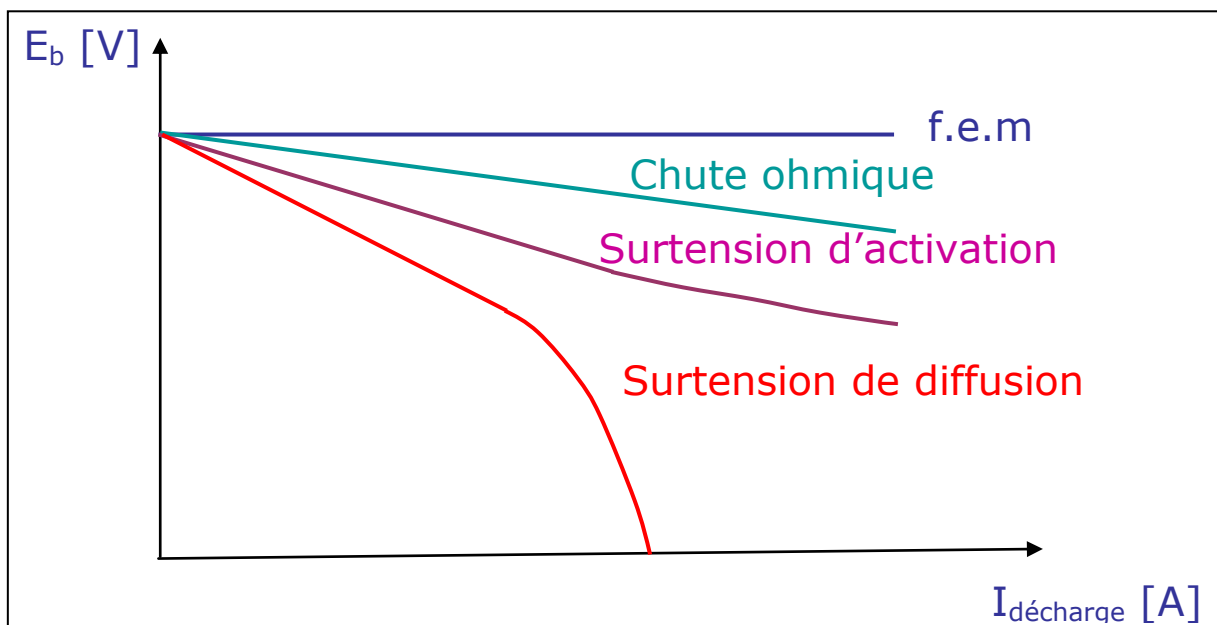


Figure 5 : Pertes dues à la chute ohmique et aux différentes surtensions.

Pour obtenir la capacité pratique, on considère la courbe qui donne l'évolution de la tension aux bornes en fonction du temps à charge constante (résistance extérieure constante) (figure 6) et on fixe généralement la limite de l'énergie utilisable à 50 % de la tension à vide (fem).

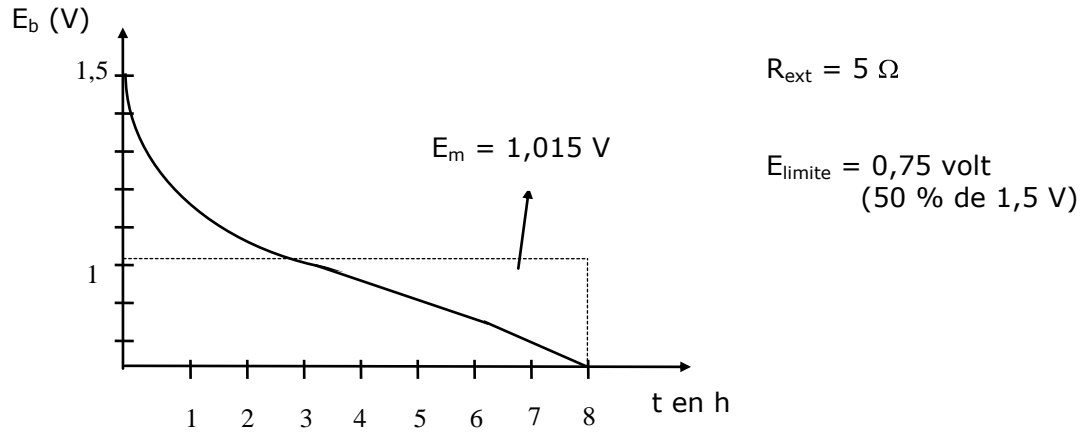


Figure 6

On calcule

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

$$I_m = \frac{E_m}{R_{ext}}$$

et si on appelle  $t_{moyen}$  le temps de décharge correspondant à  $E_{moyen}$ , on tire :

$$Q = I_m \times t_{moyen} \text{ en Ah}$$

On aurait pu également trouver Q :

$$Q = \int_0^{t_{lim}} \frac{E_b(t)}{R} dt$$

Dans le cas de la figure 6, on trouve :

$$E_m = 1,015 \text{ V}$$

$$I_m = 1,015/5 = 0,203 \text{ A}$$

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

La capacité pratique d'un générateur dépend donc fortement du régime de décharge  
 décharge douce :  $R_{ext}$  grande  
 décharge dure :  $R_{ext}$  faible

Dans la pratique, pour un accumulateur on donne souvent la capacité dite nominale qui correspond à un courant de décharge fixé.

ex : accumulateur au plomb de 40 Ah capable de donner 5A pendant 8 heures.

### c) Capacité énergétique pratique en Wh

La capacité énergétique en Wh s'obtient en multipliant la capacité en Ah par la tension moyenne  $E_m$

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

## 4.5. Energie.

Ce que l'on calcule principalement pour une pile, c'est habituellement son énergie volumique. Les piles sont en effet des modules destinés à être utilisés dans des équipements portables et doivent donc rester de dimensions modestes. Cependant, pour des raisons de masse leur énergie massique présente également de l'intérêt.

**L'énergie massique théorique** (en Wh/kg) d'une pile est obtenue en multipliant la tension initiale théorique de cette pile par la capacité massique théorique obtenue à partir de la réaction globale de décharge, quant celle-ci est connue et bien identifiée.

**L'énergie massique pratique** (en Wh/kg) est obtenue en multipliant la tension moyenne en décharge, laquelle dépend du régime et du type de décharge, par la capacité massique obtenue en fin de décharge de la pile dans les conditions fixées.

De la même façon, on peut définir les énergies volumiques théorique et pratique.

**L'énergie volumique théorique** (en Wh/m<sup>3</sup>) d'une pile est obtenue en multipliant la tension thermodynamique de cette pile par la capacité volumique théorique obtenue à partir de la réaction globale de décharge, quant celle-ci est connue et bien identifiée.

**L'énergie massique pratique** (en Wh/m<sup>3</sup>) est obtenue en multipliant la tension moyenne de décharge, laquelle dépend du régime et du type de décharge, par la capacité volumique récupérée jusqu'à la fin de la décharge.

## 5. LES DIFFERENTS CONCEPTS.

Les piles dont nous parlons ici se distinguent des piles à combustible notamment par le fait que ce sont des générateurs autonomes vis-à-vis du milieu ambiant. Ce sont des systèmes fermés (à l'exception des piles métal-air et de certaines piles amorçables à l'eau de mer ; dans ce dernier cas, elles sont généralement réservées soit à des applications professionnelles, soit à des applications militaires) qui ont en effet la totalité de leur produits réactifs (oxydant et réducteur) contenus dans leur volume propre, et les produits de réaction ne s'en échappent pas.

Nous pouvons distinguer deux grands types de piles (tableau 3) :

- les **piles amorcées**, les piles au sens commun du terme, c'est-à-dire prêtes à l'emploi ;
- les **piles amorçables**, réservées à des applications spéciales. Comme leur appellation le laisse comprendre, ces dernières nécessitent une étape d'activation par le déclenchement d'un dispositif adapté.

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...	<b>Thermique :</b> - 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
		<b>Mécanique :</b> - à réserve d'électrolyte	Plomb-acide fluoroborique

## 5.1. LES DIFFERENTS CONCEPTS.

### 5.1. Piles amorcées

Elles sont du type de celles que l'on trouve dans le commerce, c'est-à-dire qu'elles sont prêtes à l'usage, l'utilisateur branche alors directement la pile dans l'appareil devant être alimenté.

Sur le plan technique, cela veut dire que les électrodes comportent leurs réactifs à l'état chargé ainsi que l'électrolyte liquide, qui imprègne le séparateur disposé entre les électrodes et les électrodes elles-mêmes. L'ensemble est étanche et, sauf défection du joint ou corrosion du boîtier par l'électrolyte, la pile ne fuit pas.

Dans le cas de longues durées de stockage avant utilisation, les phénomènes d'oxydoréduction se produisant aux électrodes n'étant pas totalement inexistant, leur importance devient prépondérante par accumulation de leurs effets dans le temps. C'est le phénomène appelé **autodécharge** qui conduit à une dégradation de la quantité d'énergie stockée dans la pile : elle se décharge par elle-même, plus ou moins lentement, suivant le couple électrochimique considéré et le type d'électrolyte et de séparateur mis en œuvre. En parallèle à ce phénomène d'autodécharge, des phénomènes de **corrosion** peuvent avoir lieu également ; ces derniers ne dégradent pas nécessairement la quantité d'énergie disponible, mais mettent en péril l'intégrité physique de la pile, qui ne peut plus remplir sa fonction dans des conditions normales.

### 5.2. Piles amorçables

Dans la recherche d'une autodécharge très faible dans le cas d'applications avec stockage préalable de grande durée et activation par l'utilisateur, la mise en œuvre de systèmes dits « amorçables » se révèle très intéressante. Cette solution permet en effet de rendre

la pile totalement inerte lors de la phase de stockage, qui peut alors durer jusqu'à près de 25 ans dans certains cas, sans dégradation notable des performances.

Les types d'amorçages utilisés sont de trois sortes :

- **amorçage par l'eau de mer** (piles dépendant du milieu environnant : la mer) ;
- **amorçage par voie thermique** (piles comportant une composition pyrotechnique permettant de déclencher son fonctionnement à un moment choisi par l'utilisateur) ;
- **amorçage mécanique** (projectiles subissant de fortes accélérations).

Dans le cas d'un **amorçage par voie thermique**, deux sous-types existent :

- les **piles utilisant un électrolyte à base de sels fusibles** (fondus lors du déclenchement de la composition pyrotechnique) et fonctionnant à haute température : 400 à 600°C ;
- les **piles utilisant un électrolyte liquide à température ambiante**. Ce dernier est introduit sous pression au sein du cœur de la pile lors du déclenchement d'une composition pyrotechnique qui comprime un réservoir d'électrolyte.

**Le cas des piles zinc-air est un cas particulier** : en stockage et avant utilisation, un film adhésif obture l'orifice par lequel l'oxygène de l'air diffusera pour permettre la décharge de la pile. C'est en quelque sorte une forme simplifiée de pile amorçable, et celle-ci aurait donc pu, à ce titre, figurer dans le paragraphe des piles amorçables.

## PILES ELECTRIQUES : PILES AU ZINC

### 1. PILES SALINES (Zn/MnO<sub>2</sub>)

#### 1.1. Généralités.

Les piles à anode de zinc (figure 1), cathode de dioxyde de manganèse et électrolyte salin (encore appelées **piles alcalines**, **piles Leclanché** ou **piles sèches**) ont représenté pendant longtemps la plus grande partie des fabrications industrielles à travers le monde, pour l'alimentation de petits équipements électriques et électroniques autonomes ou portables. Ce type de pile est connu depuis plus d'une centaine d'années et reste encore fabriqué aujourd'hui en très grande quantité du fait de son très faible coût.

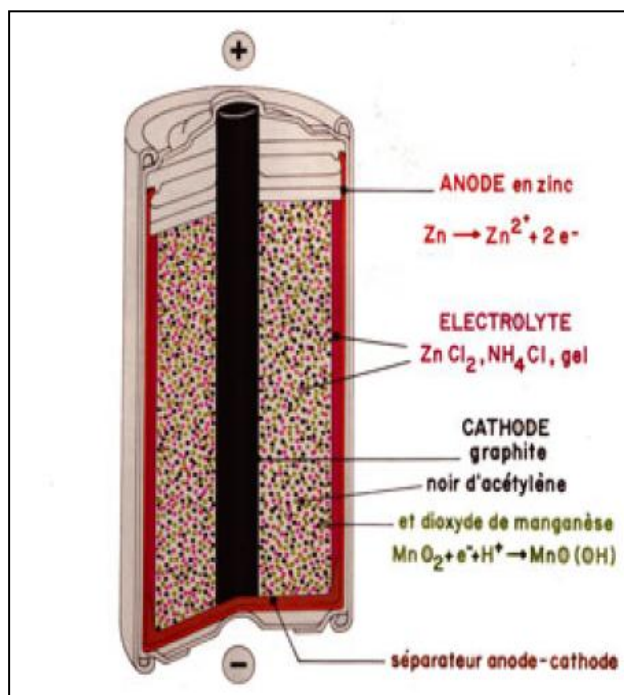


Figure 1 : Pile Leclanché

La **matière active cathodique** (pôle positif) est constituée par un mélange, dans des proportions variables suivant les piles et leurs usages, de dioxyde de manganèse et de carbone ; un agent gélifiant leur est ajouté afin d'obtenir une bonne tenue mécanique au sein de l'électrode.

Le **milieu électrolytique**, comportant des sels dissous à forte concentration en eau, comprend deux familles :

- l'une à une solution très concentrée de chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl) additionnée ou pas de chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) en quantité variable ;
- l'autre à solution de chlorure de zinc uniquement.

La **matière active anodique** (pôle négatif) est constituée par du zinc dont les caractéristiques peuvent varier d'une pile à l'autre.

## 1.2. Constituants.

### a) **Matière active à la cathode**

Elle comporte du dioxyde de manganèse dont l'origine est soit naturelle, soit artificielle. Selon le  $MnO_2$  et l'électrolyte utilisés, les piles salines ont une tension d'élément qui peut varier de 1,55 à 1,8 V. Bien que la tension de ces piles soit rarement de 1,5 V, même lors de la décharge pendant laquelle la tension est plus basse que cette valeur, l'usage veut que ces piles (comme les piles alcalines) soient appelées des **piles 1,5 V** lorsqu'il s'agit des piles aux formats cylindriques usuels : R6, R14, R20.

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*)

### b) **Masse cathodique**

Elle est constituée d'un mélange de la matière active cathodique et des autres constituants (conducteur carboné et liant) qui comporte un composé carboné dont le rôle est d'assurer une bonne conductivité électronique au sein de la matière active cathodique. Il s'agit de graphite naturel pur (bonne conductivité) et/ou de « noirs linéaires » de structure moins organisée, comme le noir d'acétylène, qui assure une conductivité électronique suffisante, une bonne tenue mécanique de la matière ainsi qu'une bonne imprégnation de la masse cathodique par l'électrolyte. Les proportions de carbone utilisées varient en fonction des objectifs de puissance visés ; le rapport carbone utilisé sur matière active ( $MnO_2$ ) peut aller de 1/10 à 1/1 environ.

### c) **Masse active anodique**

Le zinc, utilisé dans les piles Leclanché pour constituer les anodes, comporte différents additifs afin de lui conférer de bonnes propriétés mécaniques, d'une part (réalisation des godets de zinc ou de l'électrode de zinc par déformation mécanique ou emboutissage) et de déplacer le potentiel de dégagement de l'hydrogène sur le zinc afin de réduire la corrosion, d'autre part. Les additifs utilisés ont été le cadmium, le mercure et le plomb en faible quantité (0,01 à 0,06% en masse) ; cependant, ces piles sont quasiment ou même totalement sans mercure maintenant.

Les études effectuées pour remplacer les métaux lourds utilisés et réputés toxiques ont permis d'identifier de nouveaux additifs ne présentant pas le caractère polluant de ces

métaux lourds que sont le plomb, le cadmium ou le mercure ; ces additifs permettent de conserver une surtension de dégagement d'hydrogène sur le zinc, qui soit aussi bonne qu'auparavant. Cependant, la suppression du mercure dans le zinc implique l'utilisation d'un zinc plus pur. Notamment, le zinc ne doit pas comporter d'impureté métallique pouvant provoquer sa corrosion.

#### **d) Milieu électrolytique**

C'est généralement une solution concentrée de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) pouvant comporter du chlorure de zinc. Ce sel dissous dans l'eau est dissocié en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cl}^-$ , formant ainsi un milieu conducteur ionique. Il permet alors les échanges d'ions entre les deux électrodes et joue donc un rôle important dans le fonctionnement de la pile. S'il permet les échanges ioniques nécessaires au fonctionnement de la pile, il peut également permettre les échanges ioniques se produisant lors des phénomènes de corrosion à l'électrode négative (**autodécharge**) ou de certaines parties inactives de la pile (collecteurs, connexions internes et boîtier par exemple).

De la même façon, l'utilisation du chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$  pur répond aux mêmes soucis d'échange des espèces ioniques ; il permet cependant de meilleures caractéristiques de décharge en régime continu.

Les compositions des solutions électrolytiques utilisées sont en général de 60 à 80% en masse d'eau pour 40% à 20% en masse de sel ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  et/ou  $\text{ZnCl}_2$ ) ou de mélange de ces sels. Les additifs inhibiteurs de corrosion  $\gamma$  sont éventuellement ajoutés en faible quantité.

Lors de la décharge de la pile, le sel est consommé pendant la décharge. Les chlorures sont fixés par le zinc à l'anode pour former un sel dérivé du chlorure de zinc dont la composition peut varier avec les conditions de décharge (lente ou rapide). A la cathode, les protons libérés par les cations ammonium sont fixés par les  $\text{O}_2^-$  de la structure du dioxyde de manganèse ; ils conduisent à la formation de  $\text{MnOOH}$ , dans lequel le métal de transition est à un niveau d'oxydation plus faible (III au lieu de IV). Ces protons doivent donc pouvoir diffuser dans la structure des grains de dioxyde de manganèse afin d'accéder aux sites réactifs. Du fait de la lenteur des phénomènes de diffusion dans le solide, et afin d'obtenir de bonnes caractéristiques lors de la décharge de la pile, la granulométrie de la poudre de ce dioxyde de manganèse doit donc être adaptée, afin de pouvoir accéder à la totalité des sites réactifs du matériau et obtenir la capacité la plus grande.

#### **e) Séparateur.**

Il évite tout contact physique entre les deux électrodes. C'est en général un papier imprégné d'un gel à base de méthylcellulose, qui permet d'obtenir une bonne rétention de l'électrolyte qui l'imprègne.

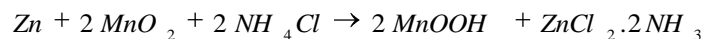
### **1.3. Réaction globale de décharge**

Selon l'électrolyte utilisé et les conditions de décharge, la réaction globale qui se produit dans la pile peut varier et a fait l'objet de nombreuses études. Ces études ont montré notamment que la nature des produits de la réaction et leur composition varient (sels de zinc formés).

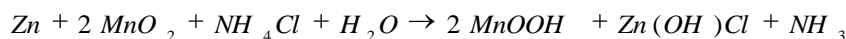


L'utilisation d'un **électrolyte à base de chlorure d'ammonium**, principalement pour les applications ayant des demandes intermittentes de courant, ou fonctionnant avec un faible courant de décharge, conduirait aux réactions globales de décharge suivante :

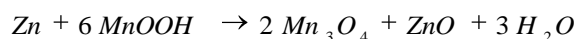
- En décharge lente :



- En décharge rapide :

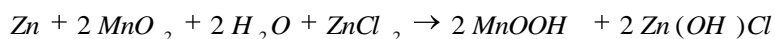


- Et en prolongeant la décharge :

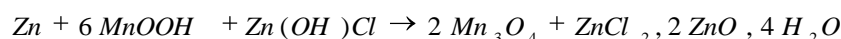


Dans le cas de l'utilisation d'un **électrolyte à base de chlorure de zinc**, l'électrolyte principalement utilisé pour les applications demandant plus de puissance et d'énergie (meilleur rendement), la réaction globale de la pile serait alors la suivante :

- En décharge lente et rapide :



- Et en prolongeant la décharge :



La réaction de décharge des piles sèches dépend en fait de conditions comme la concentration de l'électrolyte, la géométrie de la pile, la vitesse de décharge, la profondeur de décharge et le type de  $\text{MnO}_2$  utilisé. De plus, les oxydes de manganèse sont des oxydes non stœchiométriques dont les compositions peuvent varier en fonction de la provenance et de leur mode de préparation. Les réactions de décharge données ci-dessus sont donc toujours controversées et continuent à faire l'objet de travaux de base.

Les capacités pratiques de ces piles peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 85 A.h/kg aux faibles régimes et baisser jusqu'à des valeurs d'environ 35 A.h/kg pour des régimes élevés.

#### **1.4. Caractéristiques.**

La **tension** des piles salines en circuit ouvert dépend de la qualité du dioxyde de manganèse et de la composition de l'électrolyte utilisée. Elle peut aller de 1,6 V à plus de 1,75 V par élément en circuit ouvert et avant toute décharge.

La caractéristique de décharge (figure 2) d'une pile est obtenue généralement en effectuant cette décharge sur une résistance constante.

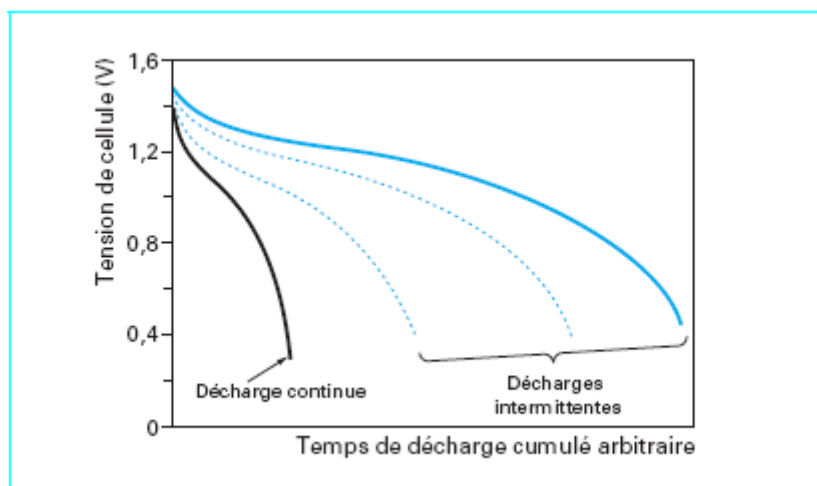


Figure 2 : Courbe de décharge typique d'une pile zinc/MnO<sub>2</sub> saline, en fonction de l'utilisation (intermittence du fonctionnement croissante).

Les réactions détaillées permettent de calculer les énergies spécifiques théoriques lors des réactions de décharge. Nous avons reporté dans le tableau 2 les capacités massiques théoriques calculées à partir des réactions citées, ainsi que les tensions et les énergies massiques correspondant aux deux électrolytes.

Tableau 1 – Caractéristiques théoriques des piles salines		
Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
<b>Électrolyte NH<sub>4</sub>Cl :</b> 154 + 90 (décharge prolongée)	1,61 minimum 1,72 maximum	248 + 145 = 393 265 + 155 = 420
<b>Électrolyte ZnCl<sub>2</sub> :</b> 130 + 65 (décharge prolongée)	1,64 minimum 1,76 maximum	213 + 107 = 320 229 + 114 = 343

Tableau 2 : (Techniques de l'ingénieur)

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles salines est d'environ 70 Wh/kg (valeurs recueillies entre 65 à 90 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 110 Wh/dm<sup>3</sup> (valeurs recueillies entre 100 à 170 Wh/dm<sup>3</sup> suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire correspondant à une masse volumique moyenne de 1,6 g/cm<sup>3</sup>.

Les piles salines ont pour particularité un rendement très dépendant du régime de décharge : ainsi à des régimes très faibles, la capacité restituée est très supérieure à celle obtenue à des régimes de décharge élevés. Le rapport entre les régimes les plus faibles et les régimes les plus élevés peut atteindre un facteur 10 dans les capacités restituées ; ces capacités dépendent d'ailleurs, de façon importante, de la tension d'arrêt de la décharge, fonction de l'utilisation de la pile.

### 1.5. Applications et formats.

Les applications pour lesquelles les piles salines sont les mieux adaptées sont celles qui nécessitent peu de puissance ou ont un fonctionnement intermittent.

Elles sont multiples : lampes de poche, postes de radio à transistors, télécommandes, certains jouets, pendules, caméras super 8, appareils photographiques, flashes électroniques, allume-gaz, certaines calculatrices, télécommandes diverses, etc...

Les formats fabriqués en très grande quantité sont les formats cylindriques correspondant aux normes ANSI et CEI (tableau 4 – techniques de l'ingénieur).

## 2. PILES ALCALINES (Zn/MnO<sub>2</sub>)

### 2.1. Généralités.

A la différence des piles salines, les piles alcalines utilisent un électrolyte à base de potasse très concentrée, qui modifie les réactions électrochimiques se produisant à chaque électrode au bénéfice des performances de la pile. Ces piles ont, comme pour les piles salines, une anode de zinc et une cathode de dioxyde de manganèse. Leurs caractéristiques électriques sont meilleures que celles des piles salines lors de leur utilisation dans des équipements demandant plus de puissance.

Les applications des piles alcalines sont multiples et les conditions d'utilisation sont plus larges que dans des piles salines, sans modification notable de leurs performances. Notamment, la gamme de température peut aller de - 20°C à +70°C.

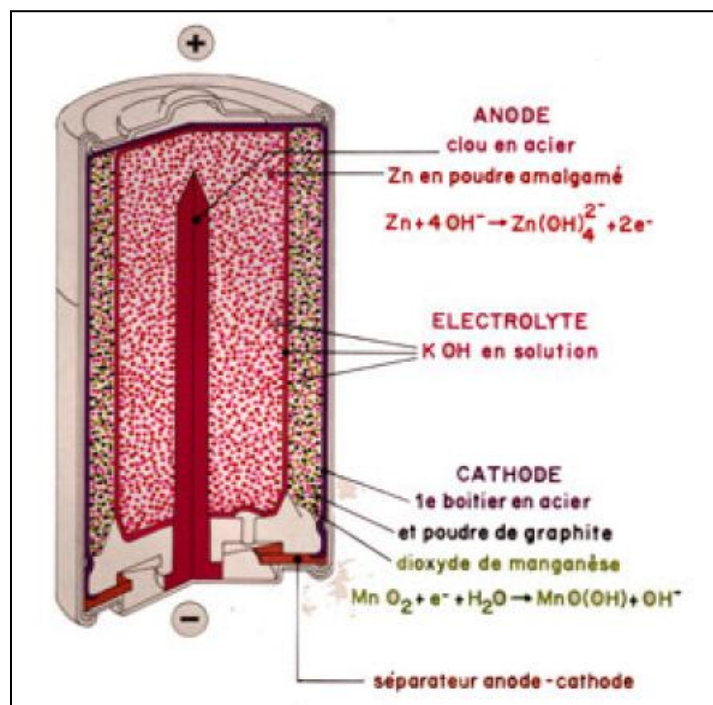


Figure 3 : pile alcaline

## 2.2. Constituants.

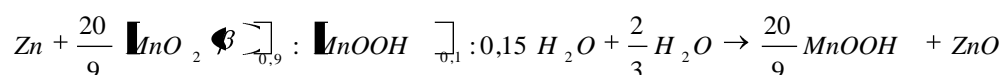
Dans le cas des piles alcalines, le zinc utilisé doit être de haute pureté (99,9% en masse). Il est obtenu par électrodéposition ou encore par distillation.

Pour les autres paramètres, se référer à l'électrode saline.

## 2.3. Réaction globale de décharge

L'électrolyte est composé de potasse très concentrée (solutions aqueuses comportant 30% à 50% en masse de potasse ; soit des concentrations 7 à 14 fois molaire environ).

La réaction globale de décharge de la pile est la même en décharge rapide ou lente et s'écrit, en utilisant la structure du dioxyde de manganèse gamma.



## 2.4. Caractéristiques.

Les piles alcalines utilisent pratiquement toujours du dioxyde de manganèse électrochimique. Leur tension en circuit ouvert est d'un peu plus de 1,5 V par élément. La comparaison des piles alcalines avec les piles salines montre que les tensions de fonctionnement pendant leurs décharges sont assez proches en moyenne : de l'ordre de 1,5 à 1,2 V suivant les régimes de décharge. Ces deux types de piles sont cependant appelées **piles 1,5 V** du fait que leur tension moyenne de fonctionnement est à peu près de 1,5 V lors de **décharges à régime faible**.

Le tableau 3 reprend les capacités massiques théoriques suivant les réactions mentionnées ainsi que les tensions et les énergies massiques correspondant aux deux types d'électrolyte.

Tableau 2 – Caractéristiques théoriques des piles alcalines		
Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Électrolyte KOH :		
207	1,516	316
224,0 (1)	1,50 (1)	336 (1)
(1) Valeurs retenues pour la réaction $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ .		

Tableau 3 (Techniques de l'ingénieur).

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles alcalines est d'environ 100 Wh/kg (valeurs recueillies entre 70 à 120 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 250 Wh/dm<sup>3</sup> (valeurs recueillies entre 220 à 330 Wh/dm<sup>3</sup> suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire pour une masse volumique moyenne de 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

Ces piles alcalines ont donc une énergie massique théorique du même ordre de grandeur que celle des piles salines ; cependant, leur rendement peut se révéler très supérieur à celui des piles salines, notamment à des régimes de décharge élevés ou dans des conditions d'utilisation plus sévères. Dans ces conditions, en pratique, l'énergie massique des piles alcalines se révélera donc supérieure à celle des piles salines.

## 2.5. Applications et formats.

Les applications pour lesquelles les piles alcalines sont les mieux adaptées sont celles qui nécessitent de la puissance, comme dans les appareils mettant en œuvre des petits moteurs électriques : rasoirs, magnétophones portables, appareil photo, jouets, tournebroche, etc.

Les formats fabriqués en grande quantité sont les mêmes que ceux utilisés pour les piles salines.

## 3. PILES ZINC – OXYDE D'ARGENT (Zn/Ag<sub>2</sub>O)

### 3.1. Généralités.

Les piles à anode de zinc, cathode d'oxyde d'argent et électrolyte alcalin (encore appelées piles à l'argent) (figure 4) ont été étudiées et mises au point du fait des fortes énergies massiques qu'elles permettent, associées à une aptitude à fournir des courants de décharge importants. Leur fonctionnement aux basses températures (-20°C et moins) permet leur utilisation dans ce domaine. L'aptitude à fournir des énergies massiques élevées, alliée au coût élevé de l'argent métal, on fait que ce système a été rapidement développé :

- pour la réalisation de piles « bouton » (faible quantité d'argent) ;
- dans la réalisation de piles à hautes performances utilisées dans certaines applications militaires : propulsion des torpilles électriques notamment (elles sont dans ce cas amorçables, éventuellement rechargeables quelques 10 à 30 dizaines de cycles suivant l'usage fait).

Ces piles, comme les autres piles à anode de zinc, sont connues depuis plus d'une centaine d'années. Elles sont encore fabriquées en faible quantité du fait de leur prix, et leurs marchés habituels ont maintenant souvent été conquis par les piles au lithium-dioxyde de manganèse notamment.

La **matière active cathodique** (pôle positif) est constituée par le mélange d'oxyde d'argent à l'état d'oxydation I, composé stable dans des conditions variées de température.

Le **milieu électrolytique** est une solution alcaline de potasse ou de soude.

La **matière active anodique** (pôle négatif) est composée de zinc amalgamé ou de poudre de zinc gélifiée.

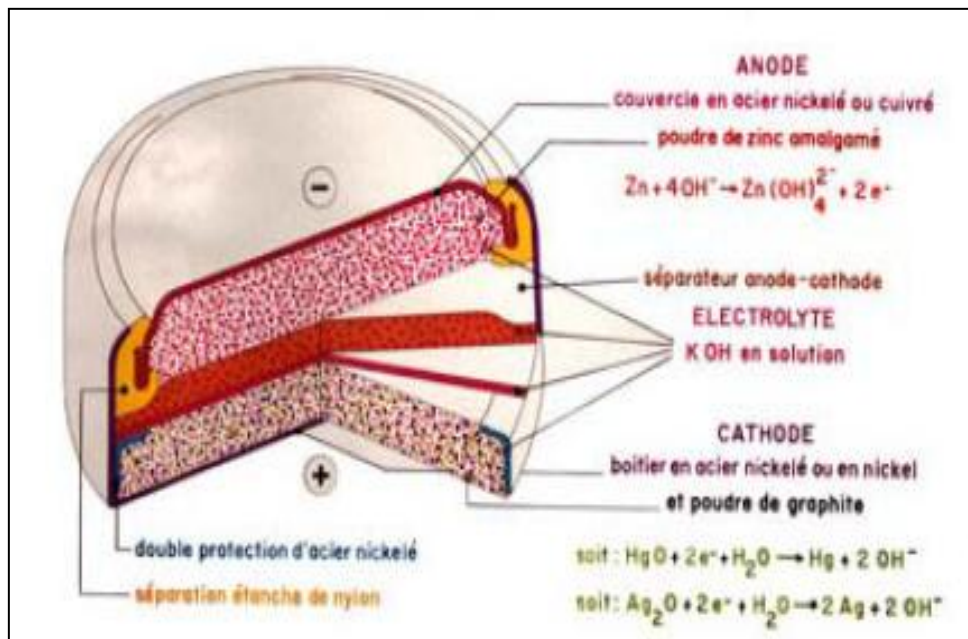


Figure 4 : pile bouton

### 3.2. Constituants.

La **masse cathodique** comporte de l'oxyde d'argent à l'état d'oxydation (I) auquel est ajouté du graphite (moins de 10% généralement), afin d'assurer dans cette masse active une conductivité électronique suffisante dans les conditions de décharge envisagées dans l'application, et limiter les pertes d'énergie par chute ohmique. Lorsque la décharge progresse, de l'argent métallique se forme et la conductivité de la masse active devient alors très bonne.

L'oxyde d'argent à l'état d'oxydation (II) n'est généralement pas utilisé, car il conduit à deux plateaux de tension lors de la décharge, et de plus la stabilité de l'oxyde d'argent dans cet état d'oxydation n'est pas bonne en milieu alcalin. Le premier plateau de décharge est à plus de 1,8 V alors que le second est de tension identique à celle de l'oxyde d'argent monovalent, c'est-à-dire environ 1,6 V ; ces deux plateaux de tension observés lors de la décharge correspondent à la réduction successive des deux valences de l'argent.

La **matière active anodique** est de la poudre de zinc, amalgamé ou non, de haute surface spécifique et gélifiée par des agents comme la CMC (carboxyméthylcellulose) ou d'autres liants de type polymère.

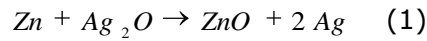
Le **milieu électrolytique** est habituellement une solution concentrée de potasse, mais celle-ci est parfois remplacée par de la soude (30 à 50% en masse). Afin d'éviter la génération d'hydrogène, de l'oxyde de zinc est ajouté à des teneurs de moins de 10% en masse.

Lors de la décharge ni le solvant, ni l'électrolyte n'est consommé au niveau de la réaction globale de décharge. Les ions hydroxydes formés à la cathode sont transportés vers l'anode lors de cette décharge.

Le **séparateur**, qui évite tout contact physique entre les deux électrodes, est en général choisi parmi les matériaux polymères comme les dérivés cellulosiques, l'alcool polyvinylique, le polyéthylène, etc., matériaux qui permettent un bon maintien de la matière active sur l'électrode. Celui-ci est imbibé de l'électrolyte.

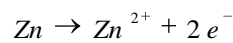
### 3.3. Réaction globale de décharge

La **réaction globale de la décharge** qui est généralement acceptée pour la décharge de cette pile peut s'écrire :

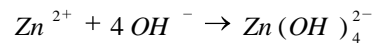


Cette réaction conduit à la formation d'argent qui améliore les caractéristiques de conductivité dans la masse active cathodique au fur et à mesure de la décharge, assurant les caractéristiques de stabilité en tension.

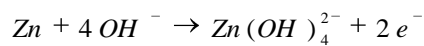
La **réaction d'oxydation à l'anode** comprend une réaction électrochimique :



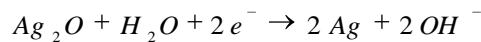
Suivi d'une réaction de dissolution de l'espèce formée selon :



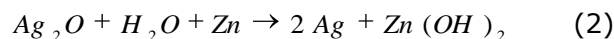
Soit, à l'anode, la réaction globale citée :



La **réaction de réduction à la cathode** est :



Ce qui donne la **réaction globale de décharge** :



Il y a consommation d'eau à la cathode pour former des ions hydroxyles et consommation de ces ions hydroxyles à l'anode pour former à nouveau l'eau consommée à la cathode.

### 3.4. Caractéristiques.

La **tension maximale** des piles zinc-oxyde d'argent en circuit ouvert, calculée à l'aide de la variation d'enthalpie libre dans le cas des réactions globales (1) et (2) qui sont respectivement de -309,3 kJ et -305,2 kJ donne une tension thermodynamique de 1,603 et 1,582 V, valeurs en bon accord avec celles mesurées, proches de 1,6 V par élément (figure 5).

Les réactions écrites permettent de calculer l'énergie spécifique théorique de ce type de pile, à partir de la capacité massique théorique selon la réaction globale de décharge et la tension de couple prise égale à 1,6 V (tableau 4).

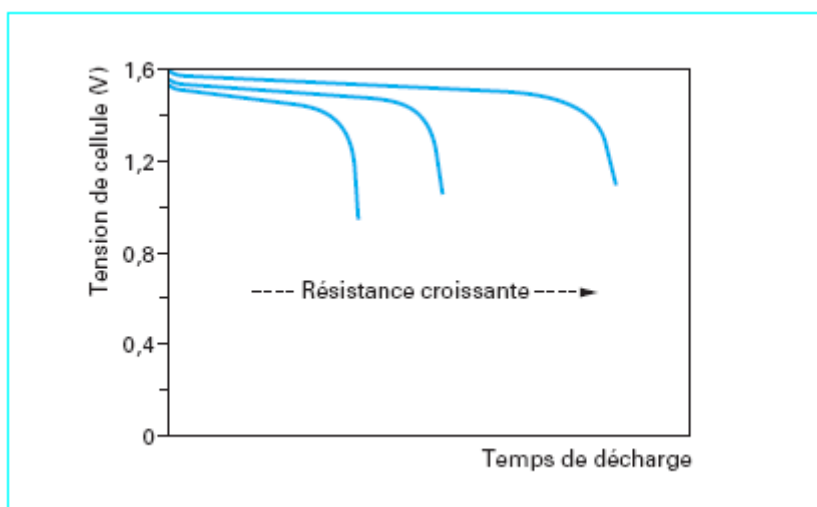


Figure 5 : Courbe de décharge typique pour une pile zinc-oxyde d'argent.

Tableau 3 – Caractéristiques théoriques des piles Zn/Ag <sub>2</sub> O		
Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
170,1 [réaction (12)]	1,60 V	272
180,4 [réaction (7)]		289

Tableau 4 : Techniques de l'Ingénieur

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles à l'argent est d'environ 100 Wh/kg (valeurs recueillies entre 80 à 140 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 395 Wh/dm<sup>3</sup> (valeurs recueillies entre 300 à 510 Wh/dm<sup>3</sup> suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire pour une masse volumique moyenne de 3,95 g/cm<sup>3</sup>.

La particularité de cette pile est d'avoir une très bonne stabilité de la tension en circuit ouvert, aussi bien en fonction de la durée de stockage qu'en fonction de la température, ce qui justifie son **emploi occasionnel comme pile de référence**.

L'autodécharge des piles à l'argent est assez faible. Entre +20°C et 45°C, la perte de capacité en stockage est à peine augmentée ; elle est de l'ordre de 1% environ par mois pendant 24 mois.



### **3.5. Applications et formats.**

Les piles à l'argent sont adaptées dans les applications pour lesquelles les **régimes de décharge sont élevés**. Les grandes énergies massique et volumique que l'on obtient avec ses systèmes en font un système de choix pour la réalisation de boutons ayant de bonnes performances.

Les applications actuelles sont encore multiples : petites lampes de poche, désignateurs lasers de poche, cellule d'appareils photographiques, calculatrices, montres, instrumentation. Elles sont aussi utilisées pour des applications militaires spécifiques : la propulsion des torpilles électriques, l'alimentation des intensificateurs de lumière, les bouées actives, les systèmes de secours, les systèmes de surveillance, certains capteurs de sécurité, etc.

Les piles zinc-oxyde d'argent ont été fabriquées en quantités importantes principalement dans les formats « bouton ». En ce qui concerne les applications spéciales, elles ont un format propre, adapté à chaque cas et généralement de type prismatique.

## **4. PILES ZINC – OXYDE DE MERCURE (Zn/HgO)**

### **4.1. Généralités.**

Les piles à anode de zinc, cathode d'oxyde de mercure et électrolyte alcalin (encore appelées piles au mercure) ont fait l'objet de travaux de mise au point du fait des fortes capacités volumiques qu'il est possible d'obtenir avec la cathode d'oxyde de mercure. La stabilité de la tension, ainsi que la très faible autodécharge de ce système, ont conduit à son développement par Samuel Ruben, lors de la deuxième guerre mondiale ; c'est une pile à forte capacité volumique dont le stockage dans les conditions tropicales est possible. Bien que des formats cylindriques de type R20 aient été réalisés pour des applications militaires, ce couple a été utilisé depuis, presque uniquement pour la réalisation de piles bouton (figure 4).

Ces piles, comme les autres piles à anode de zinc, sont connues depuis plus d'une centaine d'années. Elles ne sont plus vendues maintenant car le mercure ainsi que ces composés sont très toxiques.

La **matière active cathodique** (pôle positif) est constituée par le mélange d'oxyde de mercure très peu conducteur et de graphite compacté pour former l'électrode.

Le **milieu électrolytique** est un gel alcalin de potasse ou de soude, qui est introduit entre les deux électrodes pour assurer les échanges entre celles-ci.

La **matière active anodique** (pôle négatif) est composée de zinc amalgamé ou de poudre de zinc.

### **4.2. Constituants.**

La **masse cathodique** comporte de l'oxyde de mercure très peu conducteur auquel est ajouté du graphite (moins de 10% généralement) conférant à la masse active une

conductivité électronique suffisante, et limite les pertes par chute ohmique. Lorsque la décharge progresse, la matière carbonée favorise la dispersion du mercure et conduit à une baisse de la résistance interne globale de la masse active.

La **matière active anodique** est soit de la poudre de zinc, soit du zinc massif amalgamé (feuillard). Comme dans le cas des piles Leclanché, des additifs (principalement le mercure : jusqu'à 15% en masse) ont été utilisés afin de déplacer le potentiel de dégagement de l'hydrogène et de réduire la corrosion.

L'utilisation d'une **anode de cadmium** permet de résoudre les problèmes avec l'électrode de zinc, du fait de la très forte surtension de dégagement d'hydrogène sur ce métal. Aucune amalgamation n'est en effet nécessaire dans ce cas.

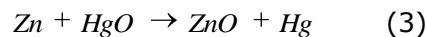
Le **milieu électrolytique** est habituellement une solution concentrée de potasse, mais celle-ci est parfois remplacée par de la soude (30 à 45% en masse). Afin d'éviter la génération d'hydrogène, de l'oxyde de zinc est ajouté à des teneurs de moins de 10% en masse.

Lors de la décharge ni le solvant, ni l'électrolyte n'est consommé au niveau de la réaction globale de décharge.

Le **séparateur** est identique à celui des piles Zn/Ag<sub>2</sub>O.

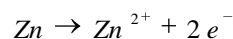
### **Réaction globale de décharge**

La **réaction globale de la décharge** de cette pile peut s'écrire :

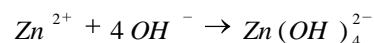


Cette réaction conduit à la formation de mercure métallique qui améliore les caractéristiques de conductivité dans la masse active cathodique au fur et à mesure de la décharge, assurant par là une bonne stabilité de la tension de fonctionnement.

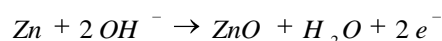
La **réaction d'oxydation à l'anode** comprend une réaction électrochimique :



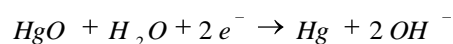
Suivi d'une réaction de dissolution de l'espèce formée selon :



Soit, à l'anode, la réaction globale :



La **réaction de réduction à la cathode** est :



Il y a consommation d'eau à la cathode pour former des ions hydroxyles et consommation de ces ions hydroxyles à l'anode pour former à nouveau l'eau consommée à la cathode.

### 4.3. Caractéristiques.

La **tension maximale** des piles zinc-oxyde de mercure en circuit ouvert, calculée à l'aide de la variation d'enthalpie libre dans le cas de la réaction globale (3) qui est de  $-262 \text{ kJ}$  correspond à une tension thermodynamique de  $1,358 \text{ V}$ , valeurs en bon accord avec celles mesurées :  $1,34$  à  $1,36 \text{ V}$  par élément (figure 6).

Dans le cas de la variante cadmium - oxyde de mercure, le même calcul, réalisé à partir de la variation d'enthalpie libre de la réaction globale :  $-169,9 \text{ kJ}$ , donne une tension maximale de  $0,88 \text{ V}$  ; là aussi en bon accord avec les mesures effectuées sur les piles en circuit ouvert, c'est-à-dire de  $0,89$  à  $0,93 \text{ V}$ .

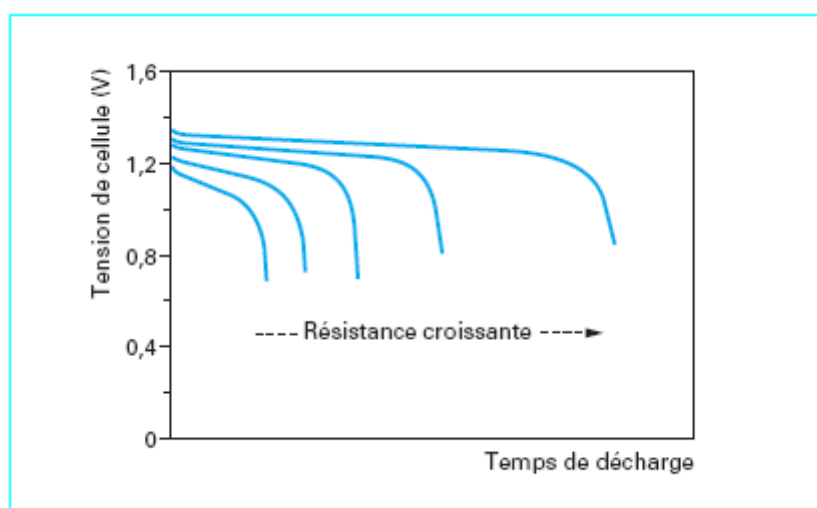


Figure 6 : Courbe de décharge typique pour une pile zinc-oxyde de mercure.

Tableau 4 – Caractéristiques théoriques des piles Zn/HgO et Cd/HgO		
Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Zn/HgO : 190,09	1,36	258
Cd/HgO : 162,92	0,88	143

Tableau 5 : Techniques de l'Ingénieur

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles au mercure est d'environ  $90 \text{ Wh/kg}$  (valeurs recueillies entre  $60$  à  $115 \text{ Wh/kg}$  suivant les constructions utilisées) pour  $355 \text{ Wh/dm}^3$  (valeurs recueillies entre  $250$  à  $480 \text{ Wh/dm}^3$  suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire pour une masse volumique moyenne de  $3,95 \text{ g/cm}^3$ .

La particularité de cette pile est d'avoir une très bonne stabilité de la tension en circuit ouvert, aussi bien en fonction de la durée de stockage qu'en fonction de la température, les a fait utiliser comme **pile de référence**.

Leur autodécharge relativement faible est du même ordre de grandeur que celle des piles Zn/Ag<sub>2</sub>O.

### **Applications et formats.**

Les piles au mercure les mieux adaptées dans les applications pour lesquelles les conditions d'utilisation ou de stockage sont tropicales, mais aussi lorsque l'on cherche à avoir des énergies volumiques élevées, ce qui est typiquement le cas des piles boutons par exemple.

Autrefois utilisées pour les stimulateurs cardiaques, elles ont été remplacées par des piles au lithium. Les applications ont été multiples : aides auditives, cellules d'appareil photo, calculatrices, montres, détecteurs de fumée, parfois des piles étalons, instrumentation, détonateur, etc., mais elles sont maintenant remplacées par des piles à l'argent moins polluantes pour l'environnement.

Dans les applications militaires, on trouvait les bouées actives, les systèmes de secours, les systèmes de surveillance, certains capteurs de sécurité, etc.

Les piles zinc-oxyde de mercure ont été fabriquées en quantités importantes principalement dans trois formats : les formats bouton et cylindriques type R6, R20 et R50. En ce qui concerne les applications spéciales, elles avaient généralement un format propre adapté à chaque cas.

Les piles cadmium-oxyde de mercure ont été fabriquées dans des formats de type bouton, prismatique et cylindrique.

## **5. PILES ZINC – AIR**

### **5.1. Généralités.**

Un des grands avantages de piles zinc-air (figure 7) est que le composé réactif cathodique, l'oxygène, n'est pas contenu dans la pile mais dans l'air environnant, libérant de la place et de la masse pour mettre une plus grande quantité de composé anodique et aboutir à des énergies massiques élevées. Cependant, la place libérée ne peut être significative que si les régimes de décharge sont faibles (ex : décharge en un temps supérieur à 10h). La réduction de l'oxygène à la cathode doit en effet avoir lieu sur une structure d'électrode non consommable, mais adaptée à cette réduction, et la surface d'autant plus grande que l'on cherchera à débiter des courants importants.

Il est ainsi possible, avec les systèmes zinc-air fonctionnant à faible régime, d'obtenir des densités d'énergie très élevées, de 150 à 350 Wh/kg (avant décharge). Il faut en effet remarquer que la décharge de ces piles conduit à fixer l'oxygène de l'air, et à stocker les produits de réaction qui alourdissent la pile de façon significative lors de cette décharge ; cet alourdissement peut atteindre plus de 20% entre le début et la fin de la décharge. Il est également nécessaire de prévoir l'augmentation de volume des matières actives du fait de la fixation de l'oxygène.

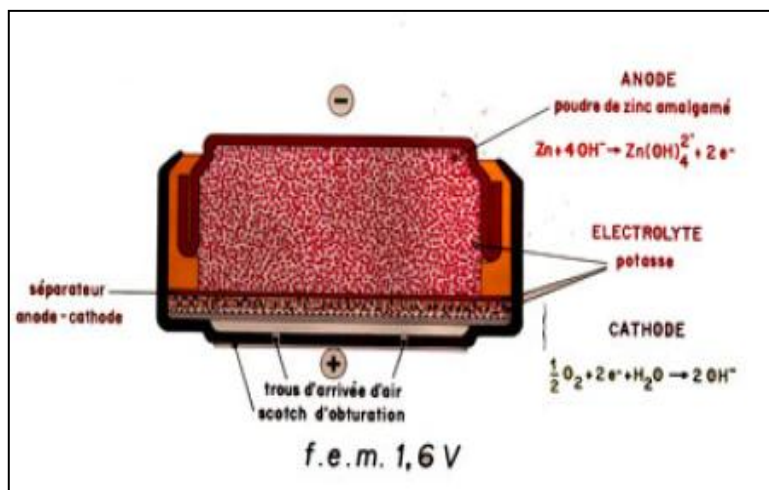


Figure 7 : Pile zinc-air

Ces fortes densités d'énergie, associées aux faibles coûts du W.h des piles zinc-air est parmi les plus bas des piles existantes. A cet avantage de forte densité d'énergie s'ajoute l'aptitude des systèmes fonctionnant en milieu alcalin fort, dont la tension de décharge présente un plateau de pente assez faible : cependant la polarisation de son électrode à air reste élevée. Ce type de pile présente par ailleurs une bonne sécurité de fonctionnement et une faible pollution de l'environnement (oxyde de zinc, potasse et eau) lors de son élimination après usage, si le zinc ne contient pas de mercure.

Les piles zinc-air ont été beaucoup développées après la mise au point de composés polymères fluorocarbonés, dans le cadre des activités de recherche et développement initiées pour la conquête spatiale (1960 – 1973). Ces composés fluorocarbonés ont permis de réaliser des électrodes à air dont la stabilité des performances en fonctionnement était suffisante pour conduire à des réalisations industriellement viables. Les éléments fabriqués à travers le monde ont des capacités qui vont de quelques mA.h (**bouton**) à plus d'un millier A.h (**prismatique**).

La **matière active cathodique** (pôle positif) est constituée par l'oxygène de l'air environnant ; l'oxygène n'est donc pas stocké dans la pile. La pile présente une ouverture pour l'accès de l'oxygène à l'électrode afin de permettre sa réduction.

Le **milieu électrolytique** est une solution alcaline de potasse concentrée, qui n'est pas consommée par la réaction de décharge de la pile.

La **matière active anodique** (pôle négatif) est composée de zinc sous forme soit métallique, soit de poudre de zinc gélifiée.

## 5.2. Constituants.

La **masse cathodique** (figure 8) est constituée d'une structure poreuse de carbone (contenant éventuellement un catalyseur de réduction de l'oxygène) comportant un polymère hydrophobe afin de constituer une interface dite à « triple contact ». Afin que la réaction de réduction de l'oxygène arrive au contact de la structure poreuse conductrice électronique (apport d'électrons) en même temps que les espèces ioniques formées sont évacuées dans un milieu d'accueil (l'électrolyte). Pour assurer une arrivée d'oxygène en quantité suffisante et rapidement pour des régimes de décharge élevés, il faut éviter que la surface conductrice électronique de la cathode soit complètement noyée dans un électrolyte liquide « massif » ; l'oxygène dissous serait en effet très rapidement épuisé et son apport par diffusion très faible compte tenu des distances à franchir dans ce cas. Le rôle du composé hydrophobe est ainsi d'assurer la stabilité de ces films d'électrolyte aqueux qui se forment dans le milieu poreux carboné ; ces films sont responsables du bon fonctionnement de l'électrode à air.

L'électrode à air doit donc avoir une structure à grande surface développée afin de favoriser la formation des films d'électrolyte sur les surfaces conductrices. L'interface entre ces films d'électrolyte et les surfaces conductrices électroniques constitue quasiment la totalité de la zone active pour la réduction de l'oxygène. La stabilité de ces films d'électrolyte d'épaisseur micrométrique est un point clé qui permet de garantir la stabilité des performances de la pile lors de décharges à courant élevé notamment, ou sur de longues durées.

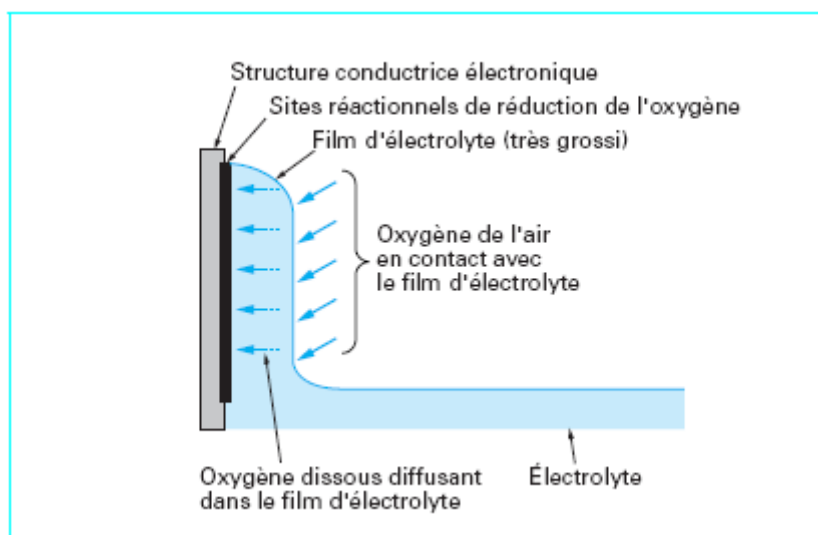


Figure 8 : Schéma de base du fonctionnement d'une électrode à air.

La **matière active anodique** est de la poudre de zinc, amalgamé ou non, de haute surface spécifique et gélifiée par des agents comme la CMC (Carboxy Méthyl Cellulose) ou d'autres liants de type polymère. Des additifs comme pour les autres piles à zinc sont utilisés afin de déplacer le dégagement de l'hydrogène et de réduire la corrosion (Hg).

Le **milieu électrolytique** est habituellement une solution concentrée de potasse, mais celle-ci est parfois remplacée par de la soude (30 à 45% en masse).

Lors de la décharge, ni le solvant (l'eau), ni l'électrolyte n'est consommé au niveau de la réaction globale de décharge. Du fait des ions hydroxydes formés à la cathode, il y a un flux de ces ions qui s'établit de la cathode vers l'anode lors de la décharge.

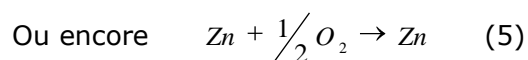
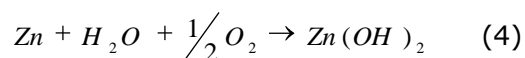
Du fait de l'accès de l'air environnant à l'intérieur de la pile, qui contient l'électrolyte de potasse concentrée, il est nécessaire d'introduire un dispositif de décarbonatation de l'air entrant afin d'éviter que le dioxyde de carbone ne soit fixé par la potasse sous la forme de carbonate de potassium. La carbonatation de l'électrolyte dégrade en effet ses propriétés et, par conséquent, le fonctionnement de la pile. Ce dispositif n'est cependant nécessaire que dans les piles dont le fonctionnement en décharge est prévu sur de longues périodes. Dans le cas de piles utilisées à régime élevé (décharge en un temps court), la carbonatation de l'électrolyte n'a pas le temps d'avoir un effet suffisamment important pour diminuer ses caractéristiques de façon notable.

Enfin, lors du stockage, afin d'éviter la dégradation de l'électrolyte avant l'utilisation de ces piles zinc-air, un opercule est obturé par un système que l'utilisateur peut ouvrir ou enlever pour « amorcer » le fonctionnement de la pile ; l'air peut alors pénétrer et permettre l'établissement des réactions électrochimiques de décharge.

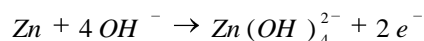
Le **séparateur** est identique aux précédents.

### 5.3. Réaction globale de décharge.

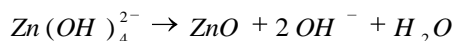
La **réaction globale de la décharge** de cette pile peut s'écrire :



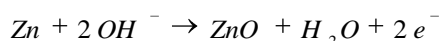
Cette réaction conduit à la formation d'oxyde de zinc partiellement soluble dans l'électrolyte alcalin concentré utilisé. La **réaction d'oxydation à l'anode** comprend une réaction électrochimique :



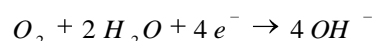
Suivi d'une réaction de dissociation de l'espèce formée selon :



Soit, à l'anode, la réaction globale :



La **réaction de réduction à la cathode** est :



Il y a consommation d'eau à la cathode pour former des ions hydroxyles et consommation de ces ions hydroxyles à l'anode pour former à nouveau l'eau consommée à la cathode.

#### 5.4. Caractéristiques.

La **tension maximale** des piles zinc-air en circuit ouvert, calculée à l'aide de la variation d'enthalpie libre dans le cas des réactions globales (4) et (5), est respectivement de -316,3 kJ et de -320,5 kJ, soit une tension thermodynamique de 1,62 V à 1,64 V, supérieure aux valeurs mesurées expérimentalement de 1,2 à 1,4 V par élément (figure 9).

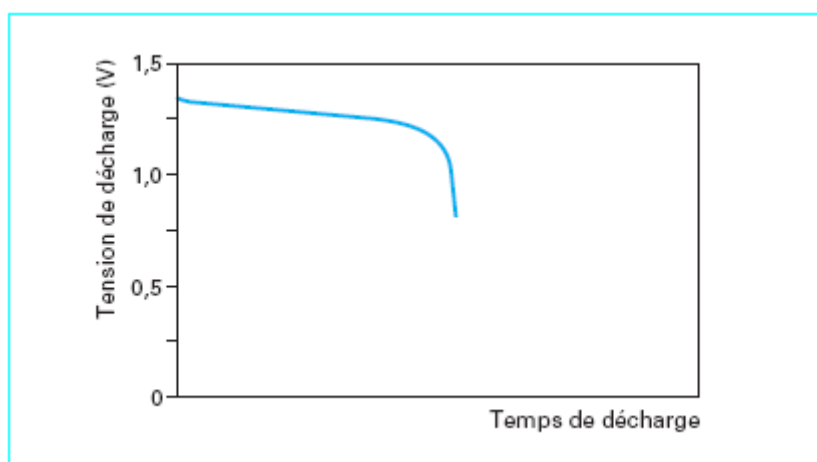


Figure 9 : Courbe de décharge typique pour une pile zinc-air.

Tableau 5 – Caractéristiques théoriques des piles zinc-air		
Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
641,6 [réaction (18)]	1,62	1 039
819,8 [réaction (19)]	1,64	1 344
L'oxygène n'étant pas contenu dans la pile, son poids n'est pas pris en compte dans le calcul de l'énergie massique théorique.		

Tableau 6 : Techniques de l'Ingénieur

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles zinc-air est d'environ 230 Wh/kg (valeurs recueillies entre 150 à 350 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 400 Wh/dm<sup>3</sup> (valeurs recueillies entre 180 à 700 Wh/dm<sup>3</sup> suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire pour une masse volumique moyenne de 1,74 g/cm<sup>3</sup>.

#### Applications et formats.

Les piles zinc-air sont principalement utilisées pour la réalisation de sources d'énergie dans les applications pour lesquelles on recherche de longues durées de décharge



(régimes plutôt faibles) ; dans ces conditions elles permettent les coûts d'usage les plus bas.

Ces piles sont encore utilisées maintenant dans des applications industrielles comme la signalisation des chemins de fer et les clôtures électriques pour le bétail, l'alimentation des aides auditives, des petits systèmes électroniques portables comme les calculatrices et les montres.

Peu d'applications militaires semblent faire appel à cette source d'énergie, principalement du fait que, dans la plupart de ces applications, la puissance demandée est généralement importante.

Les piles zinc-air ont été fabriquées en quantités importantes principalement dans deux types de formats : les formats « bouton » et prismatiques, ces derniers principalement pour les applications industrielles. Quelques tentatives de réalisation de prototypes au format cylindrique avaient été tentées, mais ces produits n'ont pas eu d'essor industriel.

## **PILES ELECTRIQUES : PILES AU LITHIUM**

### **1. INTRODUCTION**

Le lithium, qui a le potentiel le plus négatif et la plus forte capacité massique des matériaux d'anode solides, est apparu comme le métal permettant d'atteindre les plus hautes énergies massiques dans les piles, lorsqu'il est associé à une cathode de potentiel élevé.

Sur le plan idéal, pour améliorer les sources d'énergies électrochimiques, il faudrait prendre le lithium qui a le potentiel le plus négatif et la plus forte capacité massique des matériaux d'anode solides d'une part et le fluor qui a le potentiel le plus élevé et la capacité massique des matériaux de cathode la plus importante (+ 1,87 V/ENH et 1410,65 A.h/kg). S'il était possible de faire fonctionner une telle pile, l'élément aurait une tension de 5,91 V environ, alors que l'énergie massique théorique serait alors de 6 106 W.h/kg. L'énergie massique pratique pourrait atteindre 1 500 W.h/kg à 2 000 W.h/kg. Malheureusement, l'utilisation (ainsi que la manipulation) du fluor est difficile et dangereuse, et relève de technologies sophistiquées, alors qu'au plan électrochimique les fluorures sont généralement bloquants du fait de la formation de couches très isolantes, ionique et électronique.

La recherche de capacités massiques importantes pour les matériaux d'anode a donc tout naturellement conduit les scientifiques à sélectionner le lithium, matériau solide à la température ambiante (température de fusion : 180,5°C). Ce métal alcalin est le plus électronégatif et a, de ce fait, un potentiel d'électrode parmi les plus négatifs.

A température ambiante, les principales caractéristiques du lithium sont :

- potentiel d'électrode à 25°C : -3,045 V/ENH ;
- capacité massique : 3 861,67 A.h/kg ;
- capacité volumique : 2 062, 13 A.h/dm<sup>3</sup> ;
- masse volumique : 0,534 g/cm<sup>3</sup>.

Le potentiel très négatif du lithium lui conférant une réactivité élevée, il a été nécessaire d'étudier des électrolytes capables de supporter ces potentiels très bas sans présenter de réaction de réduction notable, au moins cinétiquement.

Les avantages des piles au lithium sont d'avoir une énergie massique bien plus élevée que les piles classiques à anode de zinc, mais aussi un potentiel d'élément généralement plus élevé (réduction du nombre d'élément dans les packs pour les tensions élevées), une plage de température de fonctionnement qui peut être plus grande (les piles lithium – chlorure de thionyle peuvent fonctionner jusqu'à - 40°C) et une aptitude au stockage bien meilleure (très faible autodécharge ; pour les piles lithium-oxyde de cuivre, la perte de capacité réellement mesurée est de l'ordre du % sur une période de 10 ans).

L'inconvénient majeur des piles au lithium apparaît lors de leur fabrication. La réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau, de l'oxygène en présence d'eau, de l'azote en présence d'eau est telle qu'il est nécessaire de les fabriquer dans des conditions adaptées afin

d'obtenir les performances voulues. Notamment, leur fabrication en salle sèche est une quasi-obligation, ce qui conduit à des investissements très supérieurs à ceux effectués par les piles classiques. La réaction de leur coût de fabrication ne pourra donc être effective que si ces mêmes fabrications atteignent des volumes suffisants pour amortir les investissements supérieurs liés à la mise en œuvre de ces nouveaux systèmes.

### **1.1. Réaction de décharge de l'électrode de lithium.**

Dans tous les systèmes comportant une anode de lithium, la réaction de décharge est :



Cette réaction correspond à l'oxydation du lithium métallique en ions lithium, qui passent en solution dans l'électrolyte et sont transportés vers la cathode dans laquelle la combinaison matériau de cathode-ions de lithium (ayant traversé le circuit extérieur dans lequel leur énergie a été utilisée) donne des produits de réaction.

### **1.2. Différents couples de piles fabriquées.**

La variété des piles au lithium est grande. La classification des piles au lithium peut être faite selon la nature des matériaux de cathode, en distinguant, par exemple, les piles à cathode solide des piles à cathode liquide (ou soluble) ; il existe également des piles à électrolyte solide telles que les piles lithium-iode utilisées dans les stimulateurs cardiaque (Li-I<sub>2</sub>), ainsi que d'autres versions comportant une cathode de composé au plomb (PbI<sub>2</sub>, PbS).

### **1.3. Piles à cathode liquide.**

Le fonctionnement vient de la particularité du lithium (très réactif) à se recouvrir d'une couche de passivation par réaction directe avec la cathode liquide, lors du remplissage de la pile avec la solution électrolytique comportant donc le matériau de cathode. La mise en contact direct de l'anode et de la cathode dans une pile doit en principe conduire à une autodécharge complète de celle-ci. Cependant, dans le cas présent, la formation d'une fine couche de passivation conductrice ionique non conductrice électronique permet, d'une part, d'arrêter l'autodécharge et, d'autre part, d'effectuer la décharge de la pile lors d'une utilisation du fait de sa conductivité ionique. La cathode liquide sert par ailleurs de solvant de l'électrolyte, qui est généralement du tétrachloroaluminate de lithium LiAlCl<sub>4</sub> dans le cas de la pile au chlorure de thionyle (Li-SOCl<sub>2</sub>) ou du bromure de lithium LiBr dans le cas d'une pile lithium-oxyde de soufre (Li-SO<sub>2</sub>).

### **1.4. Piles à cathode solide.**

Leur fonctionnement est plus classique en ce sens qu'il comporte un solvant d'électrolyte de type organique, ou mélange de solvants organiques (carbonate de propylène,

carbonate d'éthylène, diméthoxyéthane, gamma-butyrolactone, etc.) dans lequel est dissous un sel de lithium  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ , etc.

## 2. PILES LITHIUM – DIOXYDE DE SOUFRE.

### 2.1. Généralités.

Les piles lithium-dioxyde de soufre ( $\text{Li}/\text{SO}_2$ ) font partie des piles à cathode liquide ; le dioxyde de soufre est en effet liquide sous de faibles pressions (quelques bars à la température ambiante) et est mélangé à de l'acétonitrile pour pouvoir dissoudre, en quantité suffisante, le bromure de lithium qui servira d'électrolyte. Ce générateur électrique, de tension en circuit ouvert proche de 3 V, était déjà cité dès le milieu des années 1960 ; elles permettaient des courants importants et conduisaient donc à des piles de forte puissance massique : la très bonne conductivité des milieux dioxyde de soufre – acétonitrile – sels alcalins (de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  à  $20^\circ\text{C}$  avec  $\text{LiBr}$ ), même à  $0^\circ\text{C}$ , fait que ces piles autorisent des fonctionnements à basse température tout en fournissant de bonnes performances (perte de capacité de 25% à 50% selon le format et la structure interne de la pile, à  $-30^\circ\text{C}$  par rapport à la température de  $20^\circ\text{C}$ ).

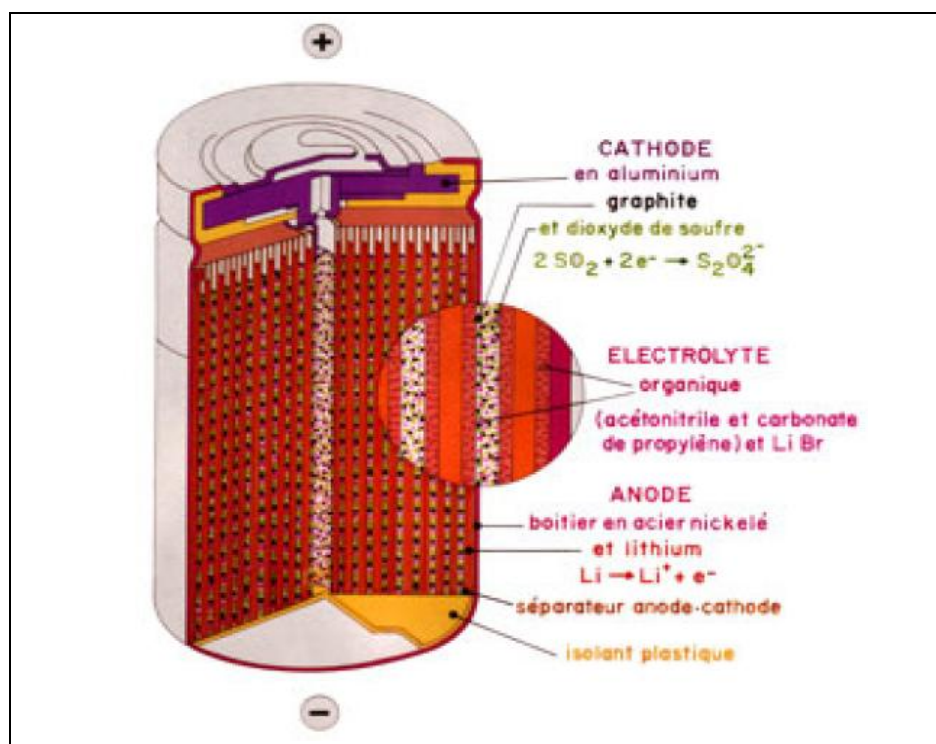


Figure 1 : Représentation d'une pile lithium-dioxyde de soufre.

### 2.2. Constituants.

La **masse positive**, qui ne comporte pas le produit cathodique, est constituée d'une pâte de carbone, liée à l'aide d'un matériau polymère (généralement du PTFE (polytétrafluoroéthylène)). Ce carbone est choisi pour sa structure apte à accueillir les produits de réaction formés, essentiellement le dithionite de lithium ; sa porosité peut

atteindre plus de 75%. Sa structure est réalisée de telle façon que le volume disponible pour les produits de réaction soit au moins égal à celui qui est nécessaire pour une réaction complète de la quantité de dioxyde de soufre présent ou de la quantité de lithium métallique présent, suivant la conception utilisée pour la pile. Les épaisseurs courantes de ces électrodes positives sont de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$  ou plus.

La **masse active cathodique** est constituée par le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) qui, associé à l'acétonitrile, sert en même temps de solvant de l'électrolyte.

La **masse active anodique** est constituée d'un feuillard de lithium métallique d'environ 50  $\mu\text{m}$  utilisé tel quel, ou plaqué sur un micro-déposé métallique servant de collecteur électronique. La réaction directe du lithium avec le  $\text{SO}_2$  lors du remplissage conduit à la formation d'une couche passive de dithionite de lithium qui empêche toute progression de l'autodécharge de la pile ainsi réalisée.

Le **milieu électrolytique** utilise le dioxyde de soufre comme solvant (qui est également le composé cathodique). Cependant, la mauvaise solubilité du bromure de lithium dans le dioxyde de soufre a conduit à l'ajout d'acétonitrile et parfois également de carbonate de propylène (de 20 à 40% en masse). L'ajout de ces cosolvants assure qu'une concentration suffisante de sel soit atteinte (généralement à partir de 1 M) ainsi qu'une conductivité ionique élevée ; la variation de la conductivité ionique avec la température est d'ailleurs relativement faible (baisse d'environ 30% seulement entre  $+25^\circ\text{C}$  et  $-25^\circ\text{C}$ ). Du fait de l'utilisation du  $\text{SO}_2$  gazeux dans les conditions normales de température et de pression, la pile doit être hermétique car la pression interne atteinte est de l'ordre de quelques bars à  $25^\circ\text{C}$ . Ce type de pile n'est cependant pas utilisable aisément lorsque la température dépasse  $60^\circ\text{C}$ , car la pression interne dépasse alors la dizaine de bars et un contenu approprié doit être utilisé pour assurer des conditions de sécurité acceptable pour l'utilisateur.

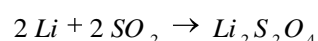
Le **séparateur** comme dans la plupart des piles au lithium, est constitué d'un film de polypropylène microporeux ou d'un non-tissé de fibres de verre, lesquels allient solidité et résistance à la perforation ainsi qu'une porosité suffisante pour accueillir l'électrolyte nécessaire au fonctionnement de la pile.

Comme toutes les piles au lithium, les piles lithium-dioxyde de soufre comportent un opercule qui permet de satisfaire les contraintes de sécurité d'utilisation (dépressurisation de la pile).

La pile est généralement assemblée en module cylindrique et comporte des électrodes spiralées, ainsi qu'une traverse verre-métal, technique permettant d'assurer la tenue dans le temps de ces piles.

### **2.3. Réaction globale de décharge.**

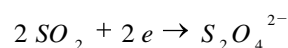
La réaction globale généralement acceptée pour la décharge de cette pile est :



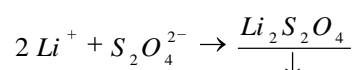
Cette réaction conduit à la formation de dithionite de lithium qui précipite dans la structure poreuse de la masse cathodique, en remplissant petit à petit sa porosité.

Cette réaction globale est la résultante de deux réactions électrochimiques :

- La réaction d'oxydation à l'anode, et passage en solution des ions lithium formés ;
- La réaction électrochimique de réduction à la cathode :



Qui est suivie par une réaction de précipitation du dithionite de lithium dans le poreux carbone de l'électrode positive :



L'examen de ces deux réactions électrochimiques montre que la pile ne consomme pas les ions de l'électrolyte ; il y a un simple transfert d'ions lithium de l'anode vers la cathode où précipite le sel de dithionite de lithium formé.

#### 2.4. Caractéristiques.

La **tension** des piles lithium-dioxyde de soufre, mesurée en circuit ouvert, a une valeur entre 2,91 et 3,1 V correspondant à des valeurs de variation d'enthalpie libre de -561,54 à - 598,2 kJ suivant la réaction considérée.

Tableau 1 – Caractéristiques des piles Li/SO <sub>2</sub>			
Caractéristique	Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Théorie	377,5	2,91	1 098
		3,1	1 170
Pratique		2,91 vco (1)	180 à 310
		2,9 à 2,6	Suivant les régimes de décharge utilisés

(1) vco tension en circuit ouvert

Tableau 1 : Techniques de l'ingénieur.

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles lithium-dioxyde de soufre est d'environ 250 Wh/kg (valeurs recueillies entre 180 et 310 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 405 Wh/dm<sup>3</sup> (valeurs recueillies entre 280 à 490 Wh/dm<sup>3</sup> suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire une masse volumique moyenne pour ce type de pile de 1,6 g/cm<sup>3</sup>.

La particularité de ces piles est d'avoir une très bonne stabilité de la tension, même à des courants de décharge élevés, ainsi qu'une large gamme de courants de décharge possible (Figure 2).

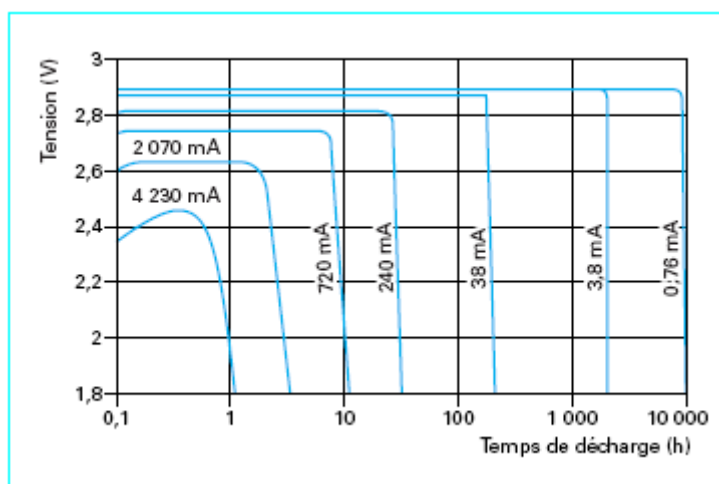


Figure 2 : Courbes de décharge d'une pile Li/SO<sub>2</sub>.

## 2.5. Formats.

Les piles lithium-dioxyde de soufre ne sont fabriquées qu'en format cylindrique à électrodes spirales, particulièrement dans les formats courants : R6, R14, R20.

## 2.6. Applications.

Les applications sont surtout militaires (radiocommunications, systèmes d'observation de nuit, les détecteurs, les équipements électroniques portables, les systèmes de surveillance, les bouées actives et certains missiles) car les conditions de sécurité d'utilisation sont assez sévères et apparaissent trop contraignantes à l'utilisateur civil.

## 3. PILES LITHIUM – CHLORURE DE THIONYLE.

### 3.1. Généralités.

Les piles lithium-chlorure de thionyle (Li/SOCl<sub>2</sub>) font partie des piles à cathode liquide, celle-ci étant un oxyhalogénure.

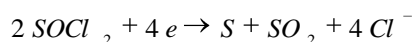
Leur particularité est que le composé actif utilisé à la cathode est un liquide qui joue en même temps le rôle de solvant de l'électrolyte. Cette particularité conduit bien sûr, lors de la réalisation de la pile, et plus précisément lors de l'introduction de la solution électrolytique, à un premier état de court-circuit interne puisque ce composé actif se retrouve en contact direct avec la matière active de l'anode : le lithium, très réducteur. Ce court-circuit n'est cependant pas de longue durée puisque la réaction spontanée entre le lithium et le chlorure de thionyle conduit à la formation d'une couche constituée principalement de chlorure de lithium, qui est suffisamment isolante pour séparer alors le milieu liquide cathodique de l'anode, empêchant une progression rapide de l'autodécharge résultant de ce court-circuit interne (perte de capacité de la pile).

### 3.2 Réactions aux électrodes, réaction globale de décharge.

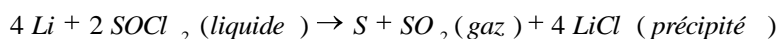
Les réactions électrochimiques qui se produisent dans cette pile conduisent à une réaction entre le lithium métallique et le chlorure de thionyle pour former du soufre, du dioxyde de soufre et du chlorure de lithium. L'électrode de lithium métallique comporte un collecteur, qui peut être du nickel ou de l'acier inoxydable, sur lequel il est plaqué. Lors de la décharge, le lithium est oxydé progressivement et les ions lithium formés passent en solution. A l'électrode positive, constituée d'un collecteur comportant une composition carbonée poreuse, les ions chlorures issus de la réaction de réduction forment, avec les ions lithium de la solution, du chlorure de lithium insoluble dans le chlorure de thionyle. Celui-ci se dépose dans la porosité de cette électrode, alors que le soufre et le dioxyde de soufre formés sont solubles dans l'électrolyte.

A l'anode se produit l'oxydation du lithium.

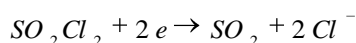
A la cathode, la réaction globale est la suivante :



La réaction globale de décharge de la pile est obtenue en combinant les deux réactions électrochimiques ce qui conduit à :



Une variante de ce couple électrochimique a été étudiée, en remplaçant le chlorure de thionyle par le chlorure de sulfuryle. Le fonctionnement et le comportement sont très semblables et la réaction globale de décharge à la cathode s'écrit :



### 3.3 Potentiel.

Le potentiel thermodynamique de cette pile peut être calculé en utilisant la variation d'enthalpie libre due à la réaction globale de la décharge.

En utilisant l'équation reliant les enthalpies libres au potentiel thermodynamique, nous avons :

$$\Delta G_r = -nF E = -1401000 \text{ J}$$

Dans l'équation de la réaction de décharge,  $n=4$  et  $F=96484,5 \text{ C}$ , ce qui conduit à une tension thermodynamique de 3,64 V pour la cellule élémentaire.

Dans le cas du **lithium-chlorure de sulfuryle**, nous arrivons à une variation d'énergie libre de - 755,2 kJ, ce qui correspond à une tension maximale de 3,91 V.



### 3.4 Energie.

Potentiellement, au niveau des matières actives uniquement, nous pouvons calculer l'énergie massique théorique qui est de 5 273 kJ/kg (1 470 Wh/kg en effectuant la produit de la capacité massique théorique en Ah par la tension du couple en V).

En ce qui concerne les densités des matières actives, nous avons pour le lithium et le chlorure de thionyle une masse volumique respectivement de 0,584 g/cm<sup>3</sup> et 1,655 g/cm<sup>3</sup>, ce qui conduit à une énergie volumique théorique par rapport aux matières actives de 7 157 kJ/dm<sup>3</sup> (ou encore 1 988 Wh/dm<sup>3</sup>).

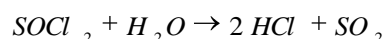
### 3.5. Chimie du système.

Le chlorure de thionyle (SOCl<sub>2</sub>) présente la particularité d'avoir des atomes de chlore très labiles et donc facilement réductibles ; cela explique son potentiel de réduction élevé : 0,65 V/ENH, mais cependant plus bas que celui du chlore à 1,36 V/ENH. Lors de la réaction de réduction, les atomes de chlore sont réduits en ions chlorures libérant le radical monoxyde de soufre ; celui-ci se dismute au sein de l'électrode poreuse, lieu de la réduction, et conduit à la formation de soufre et de dioxyde de soufre dans le milieu.

Lors de la fabrication de la pile, dès l'entrée en contact du chlorure de thionyle avec le lithium, il y a formation d'une couche de chlorure de lithium qui passive le lithium.

L'inconvénient majeur que comporte ce système est souvent lié aux conditions de stockage et à la composition de la solution électrolytique ; si celles-ci ne sont en effet pas adaptées, la réaction de formation de la couche de passivation progresse et conduit inmanquablement à ce qui est appelé le *Delay effect* ou **effet retard** à l'établissement de la tension. La présence d'une couche de passivation trop épaisse introduit une résistance série élevée qui, lors de la mise en service de la pile conduit à un effondrement de la tension. Cet effondrement est soit définitif et la pile est alors inutilisable si le courant débité est trop fort, ou bien, si la couche n'était pas suffisamment épaisse, elle se fissure sous les contraintes de la décharge et la pile récupère progressivement ses caractéristiques de départ.

A la très grande réactivité du lithium, qui conduit à la formation de cette couche de passivation protectrice, est associée la sensibilité à l'eau du chlorure de thionyle utilisé comme matériau liquide cathodique ; celui-ci réagit avec elle pour former de l'acide chlorhydrique et du dioxyde de soufre selon la réaction :



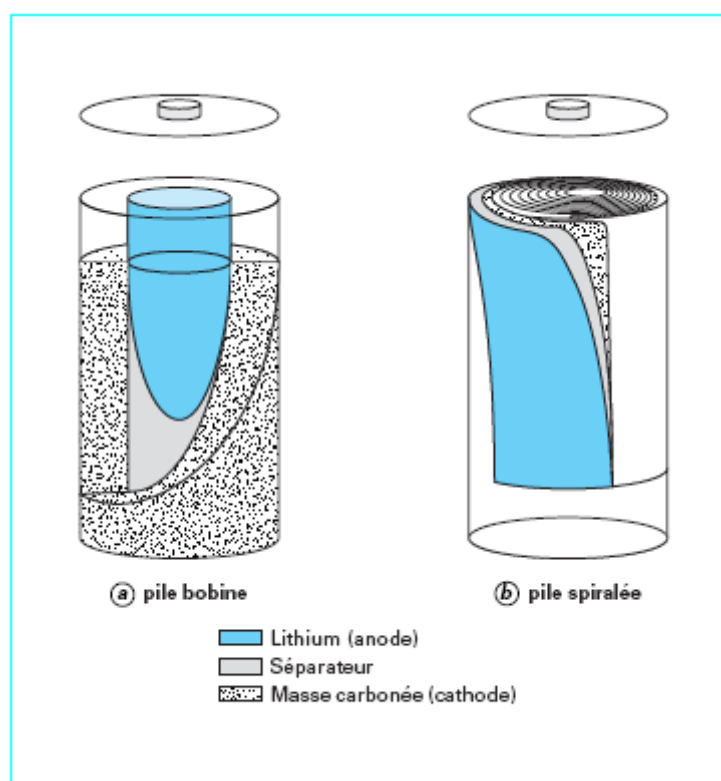
La formation d'acide chlorhydrique a un effet néfaste et provoque des réactions de corrosion des parties métalliques internes.

### 3.6. Cellule ou pile.

Ce type de pile a été développé dans de nombreuses technologies. Les plus courantes sont les deux technologies de pile cylindriques.

Les **piles de structure dite bobine** (figure 3a) comportent en fait deux électrodes concentriques épaisses, l'une de lithium généralement placée au centre et la seconde d'une composition carbonée poreuse à la périphérie, isolées par un séparateur en forme de godet. Cette structure est généralement utilisée pour obtenir de fortes énergies massiques.

Les **piles de structure dite spiralée** (figure 3b) comportent deux électrodes planes rectangulaires fines dont la largeur devra loger dans la hauteur du godet et dont la longueur est telle que, une fois enroulées sur elles-mêmes, elles constituent un cylindre dont le diamètre permet son introduction dans le godet prévu à cet effet. Cette structure est généralement utilisée pour obtenir des puissances continues plus importantes ; les collecteurs ont en effet une surface développée bien supérieure dans ce cas et permettent de mieux drainer les charges au sein des matières actives (meilleure accessibilité des sites réactifs).



Le tableau 2 donne un exemple de caractéristiques obtenues dans des conditions similaires pour les deux formats cylindriques C et D.

Tableau 2 – Caractéristiques des piles Li/SOCl <sub>2</sub>				
Type de pile	Énergie massique (Wh/kg)		Énergie volumique (Wh/dm <sup>3</sup> )	
Format cylindrique	Bobine	Spiralée	Bobine	Spiralée
- C (R14) .....	530	345	950	710
- D (R20) .....	675	475	1 105	870
<b>Autres géométries :</b>				
- prismatique grosse capacité [15].....	600		1 100	
- amorçable [15] .....	200		320	

En comparant les deux technologies bobine et spiralée, on observe une diminution d'environ 30 à 35% de l'énergie massique lorsqu'on passe de la première à la seconde technologie, alors qu'elle est de 20 et 25% dans le cas de l'énergie volumique. Ces résultats sont dus à l'utilisation d'une surface de collecteur plus importante dans le second cas, afin de pouvoir fournir les puissances recherchées par l'utilisateur ; cette surface plus grande de collecteur oblige à réduire la quantité de matière active présente dans la pile pour un volume donné, et conduisent par conséquent à une masse et un volume des parties non actives supérieurs.

### **3.7. Utilisations.**

Les performances très élevées qu'il est possible d'obtenir avec ces générateurs électrochimiques les rendent utiles dans de nombreuses applications militaires, spatiales ou certaines applications professionnelles. Citons à titre d'exemples :

- Télécommunications par très grands froids (jusqu'à -40°C sans difficulté);
- Lanceurs (dans les étages de propulsion) ;
- Maintien mémoire CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) ;
- Instruments portables ou de contrôle.

## **4. PILES LITHIUM – DIOXYDE DE MANGANESE.**

### **4.1. Généralités.**

La pile lithium/MnO<sub>2</sub> a été une des premières piles au lithium à cathode solide à être utilisée commercialement (1976). L'oxyde de manganèse conduit à une pile dont la tension est de l'ordre de 3 V en circuit ouvert, et cette tension élevée lui confère d'emblée une forte énergie massique, au moins le double des piles alcalines.

Très approximativement, à format de pile et tension équivalents (deux éléments en série pour les systèmes classiques salins et alcalins), si les piles alcalines ont des temps de décharge environ double de ceux obtenus avec des piles salines, les piles Li/MnO<sub>2</sub> permettent des temps de décharge au moins deux fois supérieurs à ceux des piles alcalines ; dans certaines conditions, cette supériorité peut atteindre près de 10x. De plus, leur tension moyenne de décharge de l'ordre de 2,8 V est également supérieure à la

tension moyenne de décharge des éléments conventionnels qui est de l'ordre de  $2 \times 1,2 \text{ V}$  (deux éléments en série).

Ce type de pile présente de bonnes caractéristiques de conservation en stockage et permet une large gamme de température d'utilisation.

#### **4.2. Constituants.**

La **masse active cathodique** est constituée par un mélange de dioxyde de manganèse, de noir d'acétylène et d'un polymère comme le Teflon, l'ensemble étant comprimé pour former la cathode.

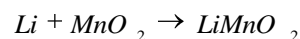
La **masse active anodique** est constituée par du lithium métallique sous forme d'une feuille mince utilisée tel que, ou plaquée sur un microdéployé métallique servant de collecteur électronique. Pour des productions significatives, l'assemblage des électrodes ainsi que leur mise en boîtier sont effectués en salle sèche afin d'éviter une reprise en eau, néfaste à un bon fonctionnement du système.

Le **milieu électrolytique** est généralement une solution de perchlorate de lithium dans un mélange de solvants organiques comme le carbonate de propylène avec 1,2 diméthoxyéthane dont la conductivité est un peu supérieure à  $0,01 \text{ S/cm}$  pour un mélange 1 :1 à la température ambiante. Cependant d'autres solvants peuvent être utilisés comme la gamma-butyrolactone et le diméthylsulfoxyde, ou alors d'autres sels de lithium comme le tétrafluoroborate de lithium  $\text{LiBF}_4$ . Les solvants utilisés sont distillés sous vide afin d'éliminer la plus grande partie de l'eau présente, alors que les sels sont séchés sous vide à température élevée. La préparation des électrolytes est effectuée soit en boîte à gants sous atmosphère contrôlée, soit en salle sèche.

Le **séparateur** utilisé dans cette pile est un non-tissé de fibres de polypropylène ou un film microporeux.

#### **4.3. Réaction globale de décharge.**

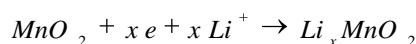
La réaction globale de décharge est une réaction à un seul électron par motif de dioxyde de manganèse :



Cette réaction, dans laquelle le métal de transition, le manganèse, passe de l'état d'oxydation (IV) à l'état d'oxydation (III), conduit à la formation d'un oxyde de manganèse lithié.

Au plan électrochimique, cette réaction globale est la résultante de deux réactions :

- la réaction d'oxydation à l'anode avec passage en solution des ions lithium formés ;
- la réaction électrochimique de réduction à la cathode. La réaction d'insertion d'ions lithium dans la structure du matériau de cathode s'écrit généralement :



Avec  $0 \leq x \leq 1$ .

#### 4.4. Caractéristiques.

La **tension maximale** des piles Li/MnO<sub>2</sub>, en circuit ouvert, peut se calculer également à l'aide de la variation d'enthalpie libre de la réaction globale ; cependant elle n'est pas bien identifiée. Les mesures effectuées sur les piles montrent que leur tension d'utilisation est généralement de 2,7 à 2,9 V pour des régimes de décharge moyens, et leur tension pratique en circuit ouvert un peu au-dessus de 3 V.

Caractéristique	Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Théorie	285,5	3,5	999
Pratique		2,9 vco (1) 2,7 à 2,8	135 à 330 Suivant la conception et les régimes de décharge utilisés
(1) vco tension en circuit ouvert			

Dans la pratique (Tableau 4), en moyenne, l'énergie massique des piles lithium-dioxyde de manganèse est d'environ 205 Wh/kg (valeurs recueillies entre 135 et 330 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 455 Wh/dm<sup>3</sup> (valeurs recueillies entre 305 à 710 Wh/dm<sup>3</sup> suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire une masse volumique moyenne pour ce type de pile de 2,2 g/cm<sup>3</sup>.

La particularité de ces piles est d'avoir une très bonne aptitude à la conservation de la charge ; leur autodécharge n'est en effet que de l'ordre de quelques % par an. Cependant, le fonctionnement de ces piles en dessous de -20°C conduit à une perte de capacité importante, mais de très faibles courants permettent d'obtenir des capacités encore raisonnables jusqu'à -50°C.

#### 4.5. Formats.

Ces piles ont été fabriquées essentiellement dans des formats bouton, cylindriques et prismatiques, pour des applications à faible ou moyenne puissance.

#### 4.6. Applications.

Les applications sont nombreuses et concernent notamment des applications civiles comme dans les montres, les appareils photos, les calculatrices, le maintien mémoire (CMOS), les horloges électroniques, la télémétrie, les compteurs de chaleur, les alarmes électroniques, mais aussi des applications industrielles et militaires. Dans les technologies permettant des puissances supérieures, les applications sont alors les

lecteurs comportant des moteurs électriques, les flashes photo, les jouets et la petite électronique.

## **5. PILES LITHIUM – OXYDE DE CUIVRE.**

### **5.1. Généralités.**

La pile lithium/CuO fait partie des piles à cathode solide ; l'oxyde de cuivre qui présente la particularité d'avoir une capacité volumique parmi les plus hautes avec 4 260 Ah/dm<sup>3</sup> semblait en effet bien adapté à la réalisation de piles à forte densité d'énergie. Bien que sa tension en circuit ouvert soit de l'ordre de 2,25 V, sa tension de fonctionnement n'est que d'environ 1,5 V, c'est-à-dire qu'elle est de ce fait compatible avec les piles conventionnelles. Cependant, l'avantage indéniable de cette pile se révèle lors d'une utilisation à de très faibles courants de décharge ; à ces faibles régimes, l'utilisateur peut profiter de la forte capacité volumique du matériau cathodique.

### **5.2. Constituants.**

La **masse active cathodique** est constituée par un mélange de dioxyde de cuivre (CuO) avec du noir d'acétylène, l'ensemble étant lié par un polymère tel que le Téflon.

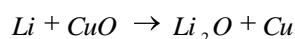
La **masse active anodique** est constituée par du lithium métallique sous forme d'une feuille mince utilisée tel que, ou plaquée sur un microdéployé métallique servant de collecteur électronique.

Le **milieu électrolytique** est une solution d'un sel de lithium (le perchlorate de lithium) dans un solvant organique comme le dioxolanne, le carbonate de propylène, ou un mélange de solvants organiques comme le carbonate de propylène avec le tétrahydrofuranne. Les conductivités obtenues dans les milieux utilisés ne sont pas très élevées ; de l'ordre de 5 à 10 mS/cm à la température ambiante, mais permettent cependant une utilisation dans une gamme de température très large, avec un fonctionnement possible jusque vers 150°C.

Le **séparateur** utilisé dans cette pile est un non-tissé de fibres de verre ; le fonctionnement possible à haute température ainsi que les contraintes mécaniques importantes pouvant avoir lieu, empêchent l'utilisation d'un séparateur à base de polymère.

### **5.3. Réaction globale de décharge.**

La réaction globale de décharge peut s'écrire :



Elle conduit à la formation d'oxyde de lithium et de cuivre métallique, qui assure une bonne conductivité électronique dans le mélange cathodique au fur et à mesure que la décharge progresse. Cependant, la réaction réelle est plus complexe, et change probablement en fonction du régime de décharge utilisé, compte tenu du nombre des réactions et des espèces possibles avec ce couple de matériaux.

Au plan électrochimique, cette réaction globale est la résultante de deux réactions :

- la réaction d'oxydation à l'anode avec passage en solution des ions lithium formés ;
- la réaction électrochimique de réduction à la cathode, qui n'a pas été complètement identifiée. Lorsque la pile est assemblée au départ, sa tension en circuit ouvert est de l'ordre de 3,3 V ; cette tension décroît avec le temps jusque vers 2,4 V après environ un mois, parfois moins. Les explications fondamentales concernant les raisons de ces variations de potentiel n'ont pas encore été établies, mais il semble bien que l'intervention de différentes réactions possibles soit à l'origine de ces observations.

#### 5.4. Caractéristiques.

La **tension maximale** des piles Li/CuO, en circuit ouvert, peut se calculer également à l'aide de la variation d'enthalpie libre de la réaction globale ; cependant elle n'est pas bien identifiée. Les mesures effectuées sur les piles montrent que leur tension d'utilisation est d'environ 1,5 V seulement.

Caractéristique	Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Théorie	573,7	2,24	1 285
Pratique		2,24 vco (1) 1,5	130 à 370 Suivant la conception et les régimes de décharge utilisés

(1) vco tension en circuit ouvert

Dans la pratique (Tableau 5), en moyenne, l'énergie massique des piles lithium-oxyde de cuivre est d'environ 255 Wh/kg (valeurs recueillies entre 130 et 370 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 540 Wh/dm<sup>3</sup> (valeurs recueillies entre 310 à 710 Wh/dm<sup>3</sup> suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire une masse volumique moyenne pour ce type de pile de 2,1 g/cm<sup>3</sup>.

La particularité de ces piles est d'avoir une très bonne aptitude à la conservation de la charge. Cependant, le fonctionnement de ces piles en dessous-de -20°C conduit à une perte de capacité importante, mais de très faibles courants permettent d'obtenir des capacités encore raisonnables jusqu'à -50°C. Contrairement aux autres piles au lithium, la pile Li/CuO ne présente pas d'effet retard à l'établissement de la tension lors de sa mise en décharge, même après des stockages prolongés à température élevée.

### 5.5. Formats.

Ces piles ont été fabriquées essentiellement dans des formats bouton et cylindriques pour des applications à faible ou moyenne puissance, et jusqu'à des capacités de quelques Ah.

### 5.6. Applications.

Les applications, assez peu nombreuses, sont celles pour lesquelles les températures de fonctionnement peuvent être élevées comme dans l'électronique utilisée dans les forages pétroliers, mais aussi lorsque les courants demandés sont faibles : maintien mémoire, horloges électroniques, télémétrie, compteurs de chaleur et certains instruments industriels et militaires.

## 6. PILES LITHIUM – Fluorure de carbone.

### 6.1. Généralités.

La pile lithium/fluorure de carbone  $[Li/(CF_x)_n]$  a été, également, l'une des premières piles au lithium à cathode solide à être utilisée commercialement.

La tension de l'élément en fonctionnement est de l'ordre de 2,5 à 2,8 V pour les faibles courants de décharge (inférieurs au mA), alors qu'elle peut baisser en dessous de 2,5 V pour des courants moyens (centaine de mA). L'intérêt de ce système réside dans les hautes énergies, massiques et volumiques, qu'il est possible d'atteindre. Du fait des caractéristiques intrinsèques du matériau de cathode, ce système est donc plutôt destiné à des applications dans lesquelles les courants débités sont moyens ou faibles.

### 6.2. Constituants.

La **masse active cathodique** est constituée par un polymonofluorure de carbone, composé de couleur blanche, qui est obtenu par réaction du fluor gazeux avec un carbone, dans diverses conditions de température et de pression suivant le carbone utilisé pour le préparer. Dans la formule du fluorure de carbone :



La valeur de l'indice  $x$  peut aller de 0,5 à 1. Du fait du caractère isolant du composé cathodique, il est nécessaire d'ajouter du noir d'acétylène ou du graphite afin d'assurer une conductivité suffisante à la matière active, au moins en début de décharge, et lorsque l'on souhaite utiliser des courants de décharge importants.

La particularité de cette cathode est que le polymonofluorure de carbone se transforme petit à petit en carbone au fur et à mesure que la décharge progresse, rendant la masse active de l'électrode meilleure conductrice électronique ; cette caractéristique donne une bonne stabilité de la tension en même temps qu'un bon rendement de décharge de la pile.



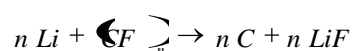
La **masse active anodique** est identique à celle des piles Li/MnO<sub>2</sub>.

Le **milieu électrolytique** est généralement une solution de tétrafluorure de lithium dans la gamma-butyrolactone (GBL). Cependant d'autres solvants peuvent être utilisés comme le diméthylsulfite (DMSI), le tétrahydrofurane (THF), le carbonate de propylène (CP) ou le diméthoxyéthane (DME), ou alors d'autres sels comme l'hexafluoroarséniate de lithium LiAsF<sub>6</sub> par exemple. Les solvants utilisés sont distillés sous vide afin d'éliminer la plus grande partie de l'eau présente, alors que les sels sont séchés sous vide à température élevée. La préparation des électrolytes utilisés est effectuée soit en boîte à gants sous atmosphère contrôlée, soit en salle sèche.

Le **séparateur** utilisé dans cette pile est un non-tissé de fibres de polypropylène; il est suffisant compte tenu de la très faible solubilité de la cathode dans les milieux organiques utilisés.

### 6.3. Réaction globale de décharge.

C'est une réaction à un électron par motif CF, qui peut donc s'écrire :



Dans cette réaction l'ion lithium se combine avec l'ion fluor formé à la cathode pour constituer du fluorure de lithium insoluble qui reste à la cathode. La réaction est complètement irréversible.

Au plan électrochimique, cette réaction globale est la résultante de deux réactions :

- la réaction d'oxydation à l'anode avec passage en solution des ions lithium formés ;
- la réaction électrochimique de réduction à la cathode. C'est une réaction d'intercalation d'ions lithium dans la structure du matériau CF<sub>n</sub>, qui s'écrit généralement :



### 6.4. Caractéristiques.

La **tension maximale** des piles Li/CF<sub>x</sub>, en circuit ouvert, peut se calculer à l'aide de la variation d'enthalpie libre de la réaction globale ; cependant comme les compositions des fluorures de carbone peuvent varier, la tension de cellule en circuit atteint 2,82 à 3,30 V. Les mesures effectuées sur les piles montrent que leur tension d'utilisation est généralement de 2,7 à 2,9 V pour des régimes de décharge faibles, et leur tension pratique en circuit ouvert proche de 3V.

Tableau 6 – Caractéristiques des piles Li/(CF <sub>x</sub> ) <sub>n</sub>			
Caractéristique	Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Théorie	706,2 (x = 1)	2,82	1 990
		3,30	2 330
Pratique		3,0 vco (1)	195
		2,7 à 2,8	Suivant la conception et les régimes de décharge utilisés

(1) vco tension en circuit ouvert

Dans la pratique (Tableau 6), en moyenne, l'énergie massique des piles lithium-monofluorure de carbone est d'environ 195 Wh/kg (valeurs recueillies entre 130 et 300 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 375 Wh/dm<sup>3</sup> (valeurs recueillies entre 220 à 530 Wh/dm<sup>3</sup> suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire une masse volumique moyenne pour ce type de pile de 1,9 g/cm<sup>3</sup>.

La particularité de ces piles est d'avoir une très bonne aptitude à la conservation de la charge comme la plupart des piles à cathodes solides. Leur autodécharge est de moins de 1% par an. Leur fonctionnement en dessous de la température de -20°C peut être relativement bon en termes de stabilité de la tension de décharge si l'on utilise une solution électrolytique comme le tétrafluoroborate de lithium dans un mélange 1 :1 de gamma-butyrolactone et de tétrahydrofurane ; cependant cette tension de fonctionnement est alors en dessous de 2 V. Si l'on considère en effet une décharge jusqu'à une tension de coupure de 2 V, alors, en dessous de -20°C, la capacité restituée est quasiment nulle dès que les régimes de décharge sont moyens.

### 6.5. Formats.

Ces piles ont été fabriquées essentiellement dans des formats bouton et cylindriques pour des applications à faible ou moyenne puissance ainsi que pour des capacités plutôt modestes : de quelques centaines de mA à quelques Ah.

### 6.6. Applications.

Elles sont principalement utilisées pour le marché japonais. Ce sont des applications essentiellement civiles comme dans les instruments de l'aéronautique, les montres, les calculatrices, le maintien mémoire, la microélectronique, les communications sous-marines, l'exploration minière, le contrôle de sites isolés, les systèmes de sécurité, et certains appareils photos.

## **7. PILES LITHIUM – DISULFURE DE FER.**

### **7.1. Généralités.**

De commercialisation relativement récente, la pile lithium/disulfure de fer (Li/FeS<sub>2</sub>) a l'avantage d'avoir une tension de 1,4 à 1,6 V en fonction du régime de décharge, valeurs qui assurent une compatibilité avec les applications des piles salines et alcalines couramment utilisées (1,5 V). Cependant, compte tenu des coûts plus élevés que les piles salines et alcalines, elles remplacent plus directement les piles de type oxyde d'argent-zinc ou oxyde de mercure-zinc. Il faut cependant noter que leur fonctionnement jusqu'à 60°C ne conduit à aucune dégradation de leurs performances, en capacité notamment.

Ces piles, qui ont notamment été fabriquées dans des formats « bouton », le sont maintenant en éléments cylindriques au format R6 (ou AA) soit de structure bobine, soit de structure spiralée. Ce format d'élément permet d'envisager un développement des applications de ce système à cathode solide. Les performances de ces piles sont meilleures que celles des piles salines et alcalines à toutes les températures ; cependant, l'utilisation d'un électrolyte organique leur confère une impédance qui reste supérieure (et donc potentiellement une puissance spécifique inférieure) à celle des piles classiques comme AgO-Zn, HgO-Zn, dont l'électrolyte alcalin en milieu aqueux est bien meilleur conducteur ionique.

### **7.2. Constituants.**

La **masse active cathodique** est constituée de disulfure de fer (pyrite). Comme dans beaucoup de cathodes solides, du noir d'acétylène ou du graphite est ajouté afin d'assurer une conductivité suffisante à la matière active ; cependant, dans le cas particulier de la pyrite, sa faible conductivité intrinsèque rend cet ajout moins critique qu'avec l'utilisation d'autres matériaux de cathode.

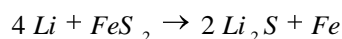
La **masse active anodique** est identique à celle des piles Li/MnO<sub>2</sub>.

Le **milieu électrolytique** est généralement constitué d'une solution de sel de lithium classiquement utilisé : perchlorate de lithium, tétrafluoroborate de lithium ou trifluorométhylsulfonate de lithium, dans un solvant ou mélange de solvants organiques comme le carbonate de propylène (CP) ou le diméthoxyéthane (DME). Les solvants utilisés sont distillés sous vide afin d'éliminer les impuretés et la plus grande partie de l'eau présente, alors que les sels sont séchés sous vide à température élevée. La préparation des électrolytes utilisés est effectuée soit en boîte à gants sous atmosphère contrôlée, soit en salle sèche.

Le **séparateur** est un non-tissé de fibres de polypropylène; il est suffisant compte tenu de la très faible solubilité de la cathode dans les milieux organiques utilisés.

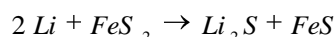
### 7.3. Réaction globale de décharge.

C'est une réaction à quatre électrons par mole de disulfure :

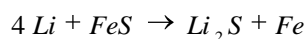


Cependant, cette réaction procéderait en deux étapes :

- La première aboutirait à la formation de monosulfure de fer :



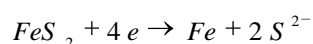
- La seconde impliquerait le monosulfure de fer :



Dans ces réactions, l'ion lithium se combine avec les atomes de soufre libérés, par le disulfure à la cathode pour constituer du sulfure de lithium insoluble qui reste dans la cathode et du fer à l'état métallique. La réaction de décharge est par ailleurs complètement irréversible dans les conditions utilisées.

Au plan électrochimique, cette réaction globale est donc principalement la résultante de deux réactions :

- la réaction d'oxydation à l'anode avec passage en solution des ions lithium formés ;
- la réaction électrochimique globale de réduction du disulfure de fer à la cathode :



### 7.4. Caractéristiques.

La **tension maximale** des piles lithium-disulfure de fer, en circuit ouvert, peut se calculer à l'aide de la variation d'enthalpie libre de la réaction globale. Dans ce cas, la variation d'enthalpie libre de la réaction globale. Dans ce cas, la variation d'enthalpie libre est de - 674,4 kJ, représentant donc une tension de 1,748 V.

Si nous considérons la première réaction de décharge, le calcul thermodynamique donne une variation d'enthalpie libre de - 354,2 kJ qui représente une tension de 1,836 V alors que la seconde réaction a une variation d'enthalpie libre de -320,3 kJ représentant une tension de 1,660 V. En pratique, dans le cas de décharges lentes ou très lentes, les deux plateaux de tensions sont observés, à des valeurs légèrement inférieures à celles qui ont été calculées, c'est-à-dire environ, respectivement 1,7 V et 1,5V.

Tableau 7 – Caractéristiques des piles Li/FeS <sub>2</sub>			
Caractéristique	Capacité massique (Ah/kg)	Tension (V)	Énergie massique (Wh/kg)
Réaction (15) : Li/FeS <sub>2</sub>			
- théorie	725,6	1,748	1 268 (décharge : 2 réactions)
- pratique		1,7 vco (1)	120 (250 Wh/dm <sup>3</sup> ) Suivant la conception et les régimes de décharge utilisés
Réaction (16) : Li/FeS <sub>2</sub>			
- théorie	400,4	1,836	735 (premier plateau uniquement)
- pratique		1,7 vco (1)	
Réaction (17) : Li/FeS			
- théorie	526,6	1,66	874 (second plateau uniquement)
- pratique		1,5 vco (1)	
(1) vco tension en circuit ouvert			

Dans la pratique (Tableau 7), en moyenne, l'énergie massique des piles lithium-disulfure de fer est d'environ 200 Wh/kg (valeurs recueillies entre 145 et 260 Wh/kg suivant les constructions utilisées) pour 390 Wh/dm<sup>3</sup> (valeurs recueillies entre 280 à 500 Wh/dm<sup>3</sup> suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire une masse volumique moyenne pour ce type de pile de 1,95 g/cm<sup>3</sup>.

La particularité de ces piles est d'avoir une très bonne aptitude à la conservation de la charge comme la plupart des piles à cathodes solides. Leur autodécharge n'est que de 1 à 2% par an. Le fonctionnement de cette pile en dessous de la température de 0°C se dégrade fortement ; dans ce cas, son choix est donc à éviter.

### 7.5. Formats.

Ces piles ont été fabriquées essentiellement dans des formats bouton et cylindriques pour des applications à faible ou moyenne puissance ainsi que pour des capacités plutôt modestes : de quelques centaines de mA à quelques Ah.

### 7.6. Applications.

Elles sont encore assez peu nombreuses, comparées à celles des autres couples au lithium ; cependant, ces piles sont préconisées lorsque l'on cherche une compatibilité en tension avec les piles courantes (salines ou alcalines), mais avec des performances améliorées en énergie et parfois en puissance délivrée. Les applications actuelles concernent les instruments de l'aéronautique, les montres, les calculatrices, le maintien mémoire, la micro-électronique, les communications sous-marines, l'exploration minière, le contrôle de sites isolés, les systèmes de sécurité, certains appareils photo.

## **8. AUTRES PILES AU LITHIUM.**

Les paragraphes précédents ont présenté les piles à anode de lithium qui ont été étudiées, développées, et qui sont actuellement fabriquées à travers le monde en quantités significatives. Cependant, beaucoup d'autres couples à anode de lithium ont été étudiés, développés et même fabriqués, même s'ils ne le sont actuellement ou le sont encore en très faible quantité pour certains.

- Piles lithium-chromate d'argent ;
- Piles lithium-oxyde de plomb ;
- Piles lithium-sulfure de cuivre ;
- Piles lithium-pentoxyde de vanadium ;
- Piles lithium-iode.

Ces piles ne seront pas détaillées dans le cadre de ce cours.