

L'USINE NOUVELLE

SÉRIE | EEA

Pierre Mayé

GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

DUNOD

Pierre Mayé

GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

**Piles, accumulateurs
et piles à combustibles**

DUNOD

Illustrations : © Raphaëlle Danet

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du

droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2010
ISBN 978-2-10-055564-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

TABLE DES MATIÈRES

1 • Généralités	1
1.1 Introduction	1
1.2 Principes de base	4
1.3 Paramètres d'un générateur électrochimique	7
1.4 Influence du courant de décharge sur la capacité	11
2 • Thermochimie	15
2.1 Transformations et réactions chimiques	15
2.2 Fonctions d'état utilisées en thermochimie	17
2.3 Grandeurs molaires partielles	18
2.4 Grandeurs de réaction	18
2.5 Grandeurs standard de réaction	19
2.6 Grandeurs standard de formation	20
2.7 Calcul des grandeurs standard de réaction	21
3 • Électrochimie	25
3.1 Thermodynamique électrochimique	25
3.2 Chute de tension	30
4 • Alimentation des systèmes électroniques portables	35
4.1 Alimentations autonomes	35
4.2 Régulateurs linéaires	37
4.3 Régulateurs à découpage	40
4.4 Régulateurs à pompe de charges	42
5 • Piles au zinc	45
5.1 Pile Leclanché	45
5.2 Pile alcaline à l'oxyde de manganèse	52
5.3 Pile à l'oxyde de mercure	58
5.4 Pile à l'oxyde d'argent	61
5.5 Pile alcaline air-zinc	64

6 • Piles au lithium	69
6.1 Présentation générale	69
6.2 Pile lithium-dioxyde de soufre	70
6.3 Pile lithium-dioxyde de manganèse	71
6.4 Pile lithium-dichlorure de thionyle	74
6.5 Pile lithium-iode	76
7 • Accumulateurs au plomb	79
7.1 Historique et évolution	79
7.2 Constitution	79
7.3 Réactions électrochimiques	79
7.4 Force électromotrice	84
7.5 Causes de défaillance	86
7.6 Entretien	87
7.7 Caractéristiques	88
7.8 Technologie	90
7.9 Applications	92
8 • Accumulateurs au nickel	93
8.1 Accumulateur nickel-cadmium	93
8.2 Accumulateur nickel-hydrure métallique	98
9 • Accumulateurs au lithium	103
9.1 Accumulateur aux ions lithium	103
9.2 Accumulateur lithium-polymère	106
10 • Charge des accumulateurs	109
10.1 Processus de charge	109
10.2 Chargeurs	112
11 • Notions générales sur les piles à combustible	119
11.1 Historique	119
11.2 Principe	120
11.3 Constitution	121
11.4 Applications	126
12 • Types de piles à combustible	129
12.1 Pile à combustible alcaline (AFC)	129
12.2 Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	131
12.3 Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)	133

12.4	Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)	135
12.5	Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)	137
12.6	Pile à combustible à utilisation directe de méthanol (DMFC)	138
12.7	Pile à combustible à utilisation directe d'éthanol (DEFC)	141
12.8	Pile à combustible à utilisation directe d'hydrazine (DHFC)	142
12.9	Pile à combustible à utilisation directe de borohydrure (DBFC)	144
13	• Modélisation des piles à combustible	147
13.1	Grandeurs standard de réaction	147
13.2	Force électromotrice	154
13.3	Tension	163
13.4	Puissance	165
13.5	Débit des réactifs	166
13.6	Rendement	168
14	• Combustibles	173
14.1	Propriétés générales du dihydrogène	173
14.2	Production du dihydrogène	174
14.3	Purification du dihydrogène	185
14.4	Stockage du dihydrogène	187
14.5	Autres combustibles	190
	Lexique	193
	Bibliographie	195

1.1 Introduction

1.1.1 Définition

Un générateur électrochimique est une source d'énergie électrique obtenue par transformation directe d'énergie chimique.

Les générateurs électrochimiques sont destinés la production ou au stockage d'énergie électrique. Ils permettent de disposer d'une source d'énergie autonome indispensable pour les applications portables, pour les véhicules ou en cas d'absence ou de défaillance du réseau électrique.

Le développement des appareils électroniques autonomes provoque une demande croissante de générateurs électrochimiques de plus en plus performants avec une taille et une masse toujours plus faibles. La baisse des ressources disponibles pour les énergies fossiles et les problèmes de pollution qui obligent à réduire l'émission de dioxyde de carbone ont accru l'intérêt porté à l'énergie électrique. Le principal problème rencontré dans ce domaine est celui du stockage pour lequel les générateurs électrochimiques constituent une solution privilégiée qui doit conduire à des développements nouveaux.

1.1.2 Classification

On distingue trois grandes catégories de générateurs électrochimiques : les piles, les accumulateurs et les piles à combustibles.

Une pile est un générateur électrochimique qui n'est pas conçu pour être rechargé. Elle fournit l'électricité provenant de son potentiel chimique par construction (il n'y a pas de première charge à établir à la fabrication). Quand l'un des réactifs est épuisé, la pile est usée et il faut la jeter et la remplacer.

Un accumulateur est un générateur électrochimique conçu pour être rechargé. Il peut servir à stocker de l'énergie. L'énergie électrique provient de l'énergie chimique des réactifs, mais lorsque la quantité de réactifs atteint un certain seuil, il faut recharger l'accumulateur, c'est-à-dire le brancher sur une source de tension continue pour inverser le sens de la transformation chimique et reconstituer les réactifs de départ.

Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique à partir de réactifs renouvelés continuellement.

Remarque

Dans le langage courant, l'appellation *pile rechargeable* est souvent employée improprement pour désigner un petit accumulateur de même format qu'une pile.

Un élément est une unité fonctionnelle de base d'un générateur électrochimique, consistant en un assemblage d'électrodes, d'électrolyte, de conteneur, de bornes et généralement de séparateurs.

Une batterie est formée de plusieurs éléments d'accumulateur associés. Par exemple, dans une voiture, la batterie 12 V est constituée de six éléments d'accumulateur au plomb de 2 V chacun, branchés en série.

Remarque

Le terme *batterie* est parfois utilisé de façon impropre à la place de *pile* ou *accumulateur*. Ceci est dû aux traductions approximatives des notices de certains appareils. En effet, en anglais, le mot *battery* est utilisé aussi bien pour désigner les piles que les accumulateurs (on précise *primary battery* pour une pile et *secondary battery* pour un accumulateur). C'est d'ailleurs aussi un glissement de sens pour la langue anglaise car, à l'origine, le terme *battery* correspondait bien à *batterie* en français.

1.1.3 Symbole

Sur les schémas électriques, le symbole normalisé d'un élément de générateur électrochimique est formé de deux traits parallèles de longueurs différentes : le plus long correspond au pôle positif et le plus court au pôle négatif. Pour une batterie, le symbole est répété trois fois, indépendamment du nombre d'éléments (*figure 1.1*).



Figure 1.1 – Symbole normalisé d'un générateur électrochimique.

1.1.4 Historique

à la fin du XVIII^e siècle, le médecin et physicien italien Luigi Galvani constate que les muscles d'une cuisse de grenouille se contractent lorsqu'elle est mise en contact avec des métaux. Il attribue ce fait à l'existence d'une électricité animale. Son explication fait l'objet de controverses, en particulier avec Alessandro Volta, professeur de physique à l'université de Pavie, qui pose à cette occasion les fondements de l'électrochimie. En 1799, ce dernier réalise une première pile constituée de 24 groupes de rondelles de cuivre et de zinc empilées et séparées par du carton imbibé d'eau salée (*figure 1.2*). C'est d'ailleurs cette constitution par empilement qui est à l'origine du mot « pile ». En 1801, Volta présente une version un peu plus performante de sa pile à Napoléon. En 1802, le physicien et physiologiste allemand Johann-Wilhelm Ritter expérimente une pile sèche, et en 1803, il découvre le principe de l'accumulateur. Cependant, ses travaux ne convainquent pas ses contemporains et ils n'ont pas de suite. Les premières piles réalisées délivrent une tension suffisante (la pile de Volta est constituée d'éléments en série), mais elles

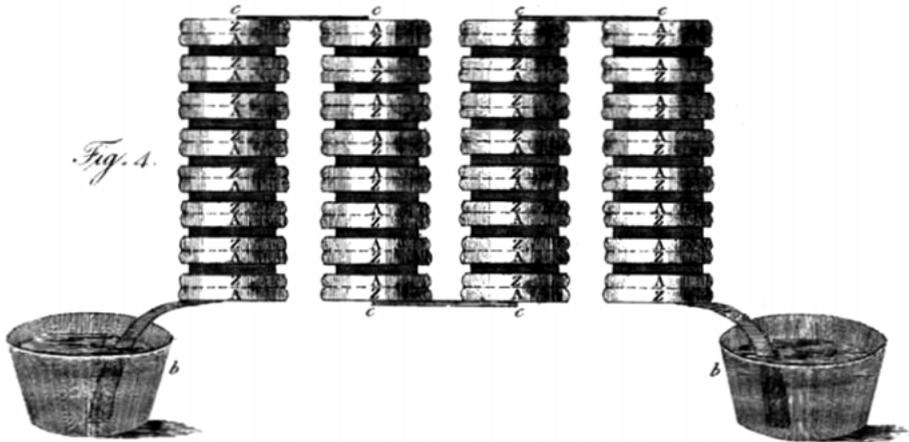


Figure 1.2 – Pile de Volta (article de Volta dans *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 1800).

sont inutilisables en pratique car l'intensité du courant qu'elles peuvent débiter diminue au fur et à mesure de leur utilisation en raison de l'accumulation de produits de réaction sur les électrodes : c'est le phénomène de polarisation.

C'est l'apparition du télégraphe électrique dans les années 1830 qui va encourager les recherches sur les générateurs électrochimiques et conduire aux premières piles réellement utilisables. John Daniell, professeur de chimie au *King's College* de Londres invente en 1836 la pile qui porte aujourd'hui son nom (figure 1.3). Il s'agit d'un élément impolarisable pouvant fournir un courant pendant une durée importante. La pile Daniell initiale est constituée d'un cylindre de cuivre contenant une solution de sulfate de cuivre où baigne une corne de bœuf. Celle-ci est remplie d'acide

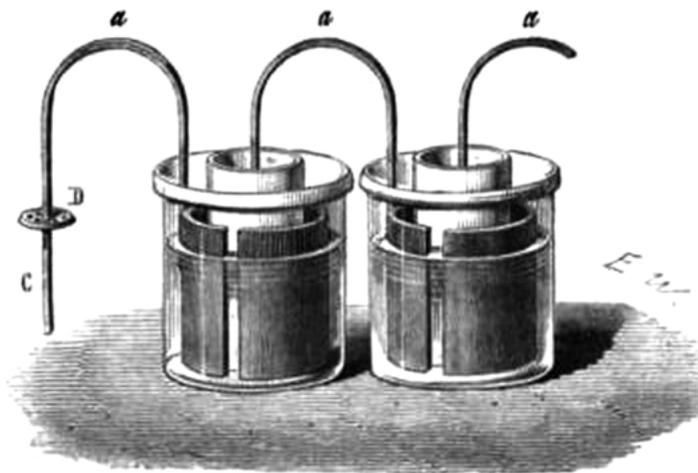


Figure 1.3 – Pile Daniell utilisée pour le télégraphe Bréguet (J. Gavarret, *Télégraphie électrique*, Masson, 1861).

sulfurique dans lequel est plongée une lame de zinc. En 1839, Sir William-Robert Grove réalise la première pile à combustible, mais ses performances réduites ne permettent pas d'envisager d'applications dans l'immédiat.

En 1859, Gaston Planté réalise le premier accumulateur au plomb qui est formé de deux feuilles de plomb enroulées en spirale, séparées par une toile de lin et plongées dans une solution d'acide sulfurique. Cependant, ce générateur nécessite une phase de formation longue et coûteuse.

En 1867, Georges Leclanché, ingénieur à la Compagnie des chemins de fer de l'Est, invente une nouvelle pile au dioxyde de manganèse. Après quelques modifications, cette découverte a conduit à la pile Leclanché, toujours en usage de nos jours.

C'est un ingénieur chimiste français, Camille Faure qui perfectionne l'accumulateur au plomb (brevet en 1880). Il accélère la formation en recouvrant les lames de plomb d'une pâte à base d'oxydes de plomb et d'acide sulfurique maintenue par un sac de feutre fixé par des rivets de plomb. Il s'agit du premier accumulateur industrialisé. Le Suédois Waldemar Jungner invente en 1899 l'accumulateur nickel-cadmium dont les applications vont se répandre au XX^e siècle. Edison a développé en 1901 l'accumulateur nickel-fer qui est resté le modèle le plus répandu jusqu'en 1920. La pile à l'oxyde de mercure apparaît dans les années 1930. Cette technologie reste utilisée jusqu'à la fin du XX^e siècle où elle est remplacée du fait des problèmes environnementaux posés par le mercure. La pile alcaline arrive à la fin des années 1950 et se développe dans les années 1960. C'est l'époque de la multiplication des lampes de poche et des appareils de radio. Au milieu des années 1960, les piles à combustibles font l'objet de quelques réalisations dans le domaine spatial.

Les années 1970 voient de nombreuses évolutions. Les piles boutons à l'oxyde d'argent et air-zinc sont commercialisées. Il faut en effet disposer de piles de petite taille pour les montres ou les appareils photos. Les piles au lithium commencent à être disponibles en 1977.

Les dernières décennies du XX^e siècle correspondent à un développement sans précédent des générateurs électrochimiques lié à la multiplication des appareils électroniques et électriques portables. Les accumulateurs nickel-hydrure métallique apparaissent dans les années 1970, mais ils ne sont commercialisés qu'en 1990. Les accumulateurs au lithium font également l'objet de recherches dans les années 1970 et ils arrivent sur le marché en 1991. Les piles à combustibles sont l'objet de nombreuses recherches dans les années 1990 et les premières applications significatives apparaissent.

Les besoins de stockage d'énergie liés aux évolutions de la production d'électricité, l'intérêt croissant pour les véhicules propres et le développement constant des appareils électroniques laissent augurer d'un bel avenir pour les générateurs électrochimiques.

1.2 Principes de base

1.2.1 Constitution

Un générateur électrochimique est composé de deux électrodes reliées à un circuit électrique extérieur et plongeant dans un compartiment rempli d'électrolyte (*figure 1.4*) ou dans deux compartiments séparés par une membrane perméable aux ions (*figure 1.5*).

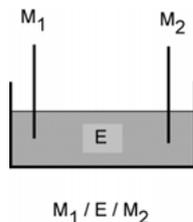


Figure 1.4 – Générateur électrochimique à un compartiment.

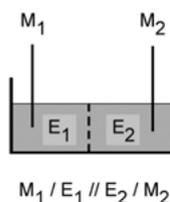


Figure 1.5 – Générateur électrochimique à deux compartiments.

L'anode est l'électrode où se produit la réaction d'oxydation et la cathode est l'électrode où se produit la réaction de réduction. Il y a plusieurs moyens mnémotechniques pour retenir ces définitions : le plus simple est de constater que les mots anode et oxydation commencent tous deux par une voyelle alors que cathode et réduction commencent par une consonne. Sur le plan électrique, l'anode est l'électrode par laquelle le courant entre et la cathode est l'électrode par laquelle le courant sort.

Remarque

Il est important de noter que les termes anode et cathode ne correspondent pas aux polarités des électrodes. Pour une pile, qui ne fonctionne qu'en générateur, le pôle négatif est l'anode et le pôle positif la cathode. En revanche, pour un accumulateur, le pôle négatif est l'anode et le pôle positif la cathode lors de sa décharge (fonctionnement en générateur), mais le pôle négatif est la cathode et le pôle positif l'anode lors de sa charge (fonctionnement en récepteur).

L'électrolyte est un conducteur ionique qui permet le transfert des ions entre les deux électrodes à l'intérieur du générateur électrochimique. Il peut être liquide (solution aqueuse ou non aqueuse) ou solide.

1.2.2 Représentation symbolique

On représente la chaîne électrochimique à un seul compartiment par $M_1/E/M_2$, le trait simple indiquant une interface électrode-électrolyte. Pour une chaîne à deux compartiments, le symbole est $M_1/E_1//E_2/M_2$, le trait double indiquant une membrane perméable aux ions.

1.2.3 Décharge

Un générateur électrochimique en fonctionnement délivre une énergie électrique à une charge extérieure (*figure 1.6*). Un courant sort du générateur par son pôle

positif (qui est alors la cathode), traverse la charge puis entre dans le générateur par son pôle négatif (qui est alors l'anode). Les porteurs de charge dans cette partie du circuit sont des électrons qui se déplacent en sens inverse du courant puisque ce sont des charges négatives. À l'intérieur du générateur, le circuit se referme par l'électrolyte grâce à des ions qui se déplacent de l'anode vers la cathode s'ils portent une charge positive (cations) ou dans le sens contraire s'ils portent une charge négative (anions).

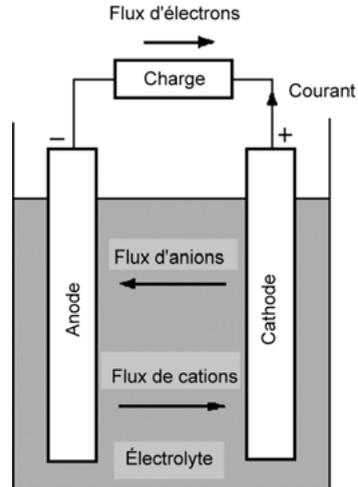


Figure 1.6 – Décharge.

1.2.4 Charge

Si les piles et les piles à combustible ne peuvent fonctionner qu'en décharge, les accumulateurs peuvent par contre se recharger en recevant une énergie électrique d'une source extérieure (*figure 1.7*). Le sens du courant est alors inversé. Celui-ci

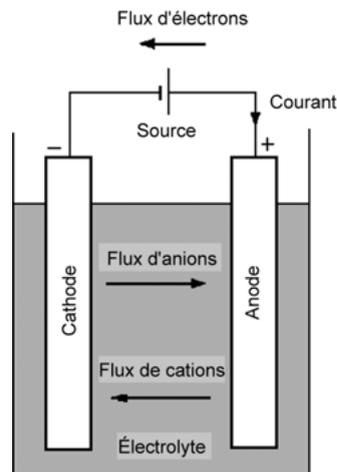


Figure 1.7 – Charge.

sort de la source externe, entre dans le générateur électrochimique par son pôle positif (qui est devenu l'anode), le traverse puis sort par le pôle négatif (qui est alors la cathode). Le sens de déplacement des électrons et des ions est évidemment également inversé.

1.2.5 Autodécharge

Un certain nombre de réactions d'oxydoréduction se produisent au niveau de chaque électrode et diminuent ainsi la capacité utilisable du générateur électrochimique : c'est le phénomène d'autodécharge. Ce dernier est favorisé quand la température augmente.

1.2.6 Comportement thermique

Les réactions d'oxydoréduction s'accompagnent d'une production d'énergie thermique plus ou moins importante selon les cas. Cette chaleur est souvent perdue, mais elle peut être utilisée dans le cas de certaines piles à combustible : c'est la cogénération, production simultanée d'énergie électrique et de chaleur.

1.3 Paramètres d'un générateur électrochimique

1.3.1 Force électromotrice

La force électromotrice E d'un générateur électrochimique est la différence de potentiel qui existe, en circuit ouvert, entre son électrode positive et son électrode négative. Il s'agit donc d'une grandeur positive, par définition.

1.3.2 Tension et courant

La tension V aux bornes d'un générateur électrochimique est la différence de potentiel qui existe entre son électrode positive et son électrode négative. Il s'agit donc d'une grandeur positive, par définition.

L'orientation des conducteurs dans un générateur électrochimique est habituellement choisie pour que l'intensité I du courant soit positive, en utilisant la convention générateur pour une pile ou un accumulateur en décharge (figure 1.8) et la convention récepteur pour un accumulateur en charge (figure 1.9).

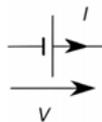


Figure 1.8 – Convention générateur.



Figure 1.9 – Convention récepteur.

1.3.3 Capacité

Lorsqu'un générateur électrochimique débite un courant d'intensité instantanée i pendant une durée Δt , il fournit au circuit extérieur une quantité de charge Q telle que :

$$Q = \int_0^{\Delta t} i dt$$

L'unité SI de quantité de charge Q est le coulomb (C), l'intensité i est en ampère (A) et la durée Δt en seconde (s).

Si le courant débité a une intensité constante I , la formule se simplifie :

$$Q = I\Delta t$$

La capacité d'un générateur électrochimique (pile ou accumulateur) est la quantité de charge maximale qu'il peut fournir dans des conditions de décharge spécifiées. L'unité SI de capacité d'un générateur électrochimique est le coulomb (C), mais l'unité pratique est l'ampère-heure (Ah) qui correspond à 3 600 C. Un sous-multiple couramment utilisé pour les piles et les petits accumulateurs est le milliampère-heure (mAh) qui correspond donc à 3,6 C.

La capacité d'un générateur électrochimique dépend de la quantité d'électrolyte et d'électrodes, mais elle est aussi liée aux conditions de la décharge. Pour une pile, la quantité de charge peut être utilisée tant que la chute de tension est tolérée par l'appareil alimenté. Par exemple, une lampe de poche éclaire de plus en plus faiblement au fur et à mesure de la décharge de la pile, mais c'est l'utilisateur qui décide du moment qui lui semble opportun pour le changement de pile. Avec les appareils qui possèdent un dispositif de détection d'usure de la pile, le remplacement s'effectue pour un certain seuil de tension, alors que la pile n'est pas encore totalement déchargée. Pour un accumulateur, la capacité est limitée par les conditions de bonne réversibilité des transformations électrochimiques. La capacité d'un accumulateur est alors définie comme étant la quantité de charge qu'il peut fournir dans des conditions de décharge spécifiées entre son état de pleine charge et un état caractérisé par sa tension d'arrêt (par exemple 1,75 V ou 1,80 V pour un élément au plomb de tension nominale 2 V).

La capacité d'un générateur électrochimique donné dépend :

- de l'intensité du courant de décharge ;
- de la tension d'arrêt ;
- de la température.

La capacité assignée d'un générateur électrochimique est la capacité déterminée dans des conditions données et déclarée par le fabricant. Ce dernier donne une capacité pour un courant de décharge donné ou pour une durée de décharge fixée. On note habituellement Q_h (ou C_h) la capacité (en ampères-heures) qui correspond à une décharge à courant constant I_h pendant une durée de h heures. L'intensité du courant de décharge peut alors être calculée :

$$I_h = \frac{Q_h}{h}$$

Par exemple, Q_5 représente la capacité assignée pour une durée de décharge de 5 h.

1.3.4 Régime de charge ou de décharge

Dans la pratique, surtout pour les accumulateurs, on ne donne pas les valeurs des intensités en ampères, mais on parle de charge ou de décharge à C/n ou nC , n étant un coefficient souvent entier.

Pour cela, on définit une intensité de référence I_t fonction de la capacité Q du générateur électrochimique par :

$$I_t = \frac{Q}{\Delta t} \text{ avec } \Delta t = 1 \text{ h}$$

L'intensité I_t en ampères est ainsi exprimée par le même nombre que la capacité Q en ampères-heures. Une charge ou une décharge à C/n se fait avec un courant dont l'intensité est :

$$I = \frac{I_t}{n}$$

Cela signifie par exemple qu'un accumulateur de capacité 500 mAh chargé à $C/10$ est parcouru par un courant d'intensité 50 mA. C'est une façon commode d'évaluer le taux de charge ou de décharge indépendamment de la taille de l'accumulateur.

Remarque

Cette définition provient d'une mauvaise habitude qui consistait à comparer une intensité I en ampères à une capacité Q en ampères-heures alors que les deux grandeurs n'ont pas la même dimension. Pour remédier à ce problème, la norme CEI 61434 donne la définition exposée ci-dessus qui est rigoureuse sur le plan de l'homogénéité tout en permettant de conserver l'appellation consacrée par l'usage.

1.3.5 État de charge

L'état de charge ε d'un générateur électrochimique (EDC ou SOC pour *State Of Charge* en anglais) est défini par :

$$\varepsilon = 1 - \frac{Q_d}{Q}$$

où Q_d est la quantité de charge manquante et Q la capacité assignée du générateur électrochimique.

1.3.6 Profondeur de décharge

La profondeur de décharge δ d'un générateur électrochimique (DOD pour *Depth of Discharge* en anglais) est définie par :

$$\delta = \frac{Q_d}{Q}$$

1.3.7 Énergie emmagasinée

L'énergie emmagasinée par un générateur électrochimique (pile ou accumulateur) est l'énergie chimique totale susceptible d'être transformée en énergie électrique. Si un générateur électrochimique débite un courant d'intensité instantanée i et

que la tension instantanée à ses bornes est v , l'énergie électrique W produite pendant la durée Δt est donnée par la relation :

$$W = \int_0^{\Delta t} v i dt$$

L'unité SI d'énergie est le joule (J), la tension v étant exprimée en volt (V), l'intensité i en ampère (A) et la durée Δt en seconde (s). L'unité pratique d'énergie emmagasinée par un générateur électrochimique est plutôt le watt-heure (Wh) qui correspond à 3 600 J.

1.3.8 Énergie massique et énergie volumique

Dans beaucoup d'applications, il est important de disposer d'un générateur électrochimique emmagasinant le plus d'énergie possible pour une masse ou un volume le plus faible possible. On est donc amené à définir :

- l'énergie massique W_m , rapport de l'énergie W que peut fournir le générateur électrochimique à sa masse m :

$$W_m = \frac{W}{m}$$

- l'énergie volumique W_v , rapport de l'énergie W que peut fournir le générateur électrochimique à son volume v :

$$W_v = \frac{W}{v}$$

L'unité SI d'énergie massique est le joule par kilogramme ($J \cdot kg^{-1}$) et l'unité SI d'énergie volumique est le joule par mètre cube ($J \cdot m^{-3}$), mais les unités pratiques sont respectivement le watt-heure par kilogramme ($Wh \cdot kg^{-1}$) et le watt-heure par mètre cube ($Wh \cdot m^{-3}$) ou le watt-heure par litre ($Wh \cdot L^{-1}$).

1.3.9 Cyclabilité

Une qualité essentielle pour un accumulateur est de pouvoir être rechargé un grand nombre de fois. On appelle cyclabilité l'aptitude à supporter des cycles successifs de charge et décharge. Elle est chiffrée par le nombre maximal de cycles de charge et décharge.

1.3.10 Coefficient d'autodécharge

Pour tout générateur électrochimique, il est important que le phénomène d'autodécharge soit limité afin que la capacité ne diminue pas trop lorsque le dispositif n'est pas utilisé.

Le coefficient d'autodécharge c_a d'un générateur électrochimique de capacité Q est défini par :

$$c_a = \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt}$$

c_a est un nombre négatif (la capacité diminue au cours du temps) qui s'exprime en inverse de seconde (s^{-1}).

Quand on peut considérer que le coefficient d'autodécharge est constant, il est possible de déterminer l'évolution de la capacité en fonction du temps en intégrant la formule précédente :

$$Q = Q_0 e^{c_a t}$$

Q_0 étant la capacité à $t = 0$.

Comme l'autodécharge reste limitée, la valeur absolue de l'exposant de l'exponentielle est petite devant 1 et la variation de capacité est pratiquement linéaire :

$$Q \approx Q_0(1 + c_a t)$$

1.4 Influence du courant de décharge sur la capacité

1.4.1 Phénomène constaté

Considérons une batterie au plomb ayant une capacité assignée de 120 Ah pour une durée de décharge de 20 h, ce qui correspond à un courant de 6 A. Si le courant est de 12 A, un raisonnement simpliste parfois rencontré conduit à affirmer que la durée de décharge est de 10 h. En fait, on constate une durée de décharge de l'ordre de 8 h 30 min.

1.4.2 Effet Peukert

Le raisonnement précédent est faux parce qu'il suppose que la capacité de la batterie est constante. En réalité, la capacité diminue quand le courant de décharge augmente : c'est l'effet Peukert (*figure 1.10*).

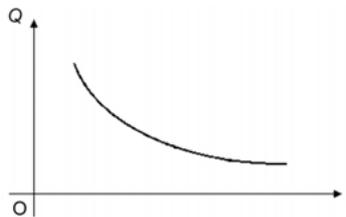


Figure 1.10 – Variations de la capacité d'une batterie en fonction de l'intensité du courant de décharge.

1.4.3 Loi de Peukert

Depuis longtemps, les ingénieurs ont cherché à établir une relation simple permettant de déterminer la capacité d'un générateur électrochimique dans des conditions différentes de celles utilisées par le constructeur pour chiffrer la capacité assignée. La loi de Peukert est une formule empirique, énoncée en 1897 par l'ingénieur allemand Wilhelm Peukert, qui relie l'intensité I du courant de décharge et la durée T de cette décharge :

$$I^k T = C_p$$

Les constantes k et C_p sont des caractéristiques du générateur électrochimique considéré. Le nombre k est appelé exposant de Peukert et il est généralement compris entre 1,1 et 1,7. Par exemple, pour une batterie au plomb classique, k est de l'ordre de 1,2 à 1,3. Plus l'exposant de Peukert est élevé, plus la capacité du générateur électrochimique diminue avec l'augmentation de l'intensité de décharge. La constante C_p est parfois nommée capacité de Peukert, mais cette appellation est impropre car C_p n'a pas la dimension d'une capacité. Ce problème de vocabulaire conduit quelquefois à une utilisation erronée de la formule : la loi de Peukert ne donne pas directement une capacité, mais fournit une relation entre courant et durée de décharge à l'aide de laquelle on peut ensuite déduire la capacité du générateur électrochimique.

Malgré sa simplicité et son ancienneté, la loi de Peukert donne des résultats tout à fait corrects dans la plupart des cas. Elle est très utilisée dans la programmation des dispositifs de surveillance qui affichent la capacité d'une batterie à un instant donné.

Pour juger de la validité de la loi de Peukert pour un générateur électrochimique donné, on représente la durée T de la décharge en fonction de l'intensité I du courant de décharge avec une échelle logarithmique sur les deux axes. La courbe obtenue est un segment de droite si la loi de Peukert est bien vérifiée (figure 1.11).

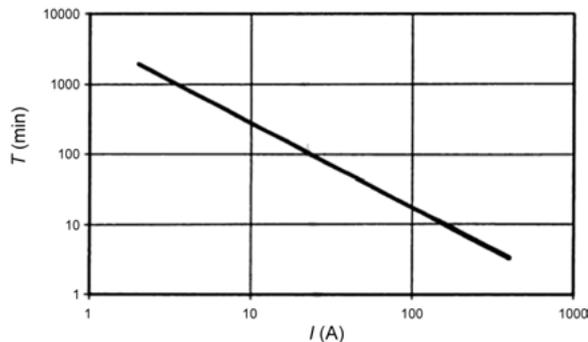


Figure 1.11 – Courbe de la durée de la décharge en fonction de l'intensité du courant de décharge avec une échelle logarithmique sur les deux axes.

1.4.4 Expression de la durée de décharge

Quand on connaît la durée de décharge T_0 pour un courant de décharge d'intensité I_0 , on peut calculer la durée de décharge T pour un autre courant de décharge d'intensité I . En effet, la loi de Peukert impose l'égalité :

$$I^k T = I_0^k T_0$$

soit :

$$T = T_0 \left(\frac{I_0}{I} \right)^k$$

Revenons à l'exemple numérique évoqué précédemment. Une batterie au plomb a une capacité assignée de 120 Ah pour une durée de décharge de 20 h, ce qui correspond à un courant de 6 A. Si le courant est de 12 A, l'application numérique donne, pour une batterie dont l'exposant de Peukert vaut 1,25 :

$$T = 20 \left(\frac{6}{12} \right)^{1,25} = 8,41 \text{ h}$$

ce qui correspond à 8 h 24 min.

1.4.5 Expression de la capacité

Quand on connaît la capacité Q_0 pour un courant de décharge d'intensité I_0 , on peut calculer la capacité Q pour un courant de décharge d'intensité I . En effet, les capacités sont définies par :

$$\begin{aligned} Q_0 &= I_0 T_0 \\ Q &= IT \end{aligned}$$

Leur rapport est :

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{IT}{I_0 T_0}$$

Le rapport des durées de décharge T et T_0 peut être exprimé par la loi de Peukert :

$$I^k T = I_0^k T_0$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{I_0}{I} \right)^k$$

On en déduit le rapport des capacités :

$$\frac{Q}{Q_0} = \left(\frac{I}{I_0} \right)^{1-k}$$

La capacité Q s'exprime alors par la formule :

$$Q = Q_0 \left(\frac{I}{I_0} \right)^{1-k}$$

1.4.6 Calcul de l'exposant de Peukert

Les notices des batteries indiquent rarement la valeur de l'exposant de Peukert, mais elles comportent souvent des valeurs de capacité pour diverses durées de décharge. L'exposant de Peukert peut être déterminé quand on connaît les durées de décharge T_1 et T_2 qui correspondent à deux courants de décharge I_1 et I_2 . En effet, la loi de Peukert impose l'égalité :

$$I_1^k T_1 = I_2^k T_2$$

soit :

$$\left(\frac{I_1}{I_2} \right)^k = \frac{T_2}{T_1}$$

Prenons le logarithme décimal des deux membres de l'équation :

$$k \lg\left(\frac{I_1}{I_2}\right) = \lg\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Nous pouvons en déduire l'expression de l'exposant de Peukert k en fonction de T_1 , T_2 , I_1 et I_2 :

$$k = \frac{\lg\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{\lg\left(\frac{I_1}{I_2}\right)}$$

■ Exemple

Une batterie a une capacité assignée de 120 Ah pour une durée de décharge de 20 h. Le constructeur indique que la capacité chute à 96 Ah pour une durée de décharge de 5 h.

L'intensité I_1 qui correspond à la capacité $Q_1 = 96$ Ah et à une durée de décharge $T_1 = 5$ h est :

$$I_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$I_1 = \frac{96}{5} = 19,2 \text{ A}$$

L'intensité I_2 qui correspond à la capacité $Q_2 = 120$ Ah et à une durée de décharge $T_2 = 20$ h est :

$$I_2 = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$I_2 = \frac{120}{20} = 6 \text{ A}$$

L'exposant de Peukert vaut ainsi :

$$k = \frac{\lg\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{\lg\left(\frac{I_1}{I_2}\right)}$$

soit :

$$k = \frac{\lg\left(\frac{20}{5}\right)}{\lg\left(\frac{19,2}{6}\right)} = 1,19$$

2 • THERMOCHEMIE

La thermochimie est la partie de la chimie qui étudie les échanges d'énergie qui accompagnent les transformations chimiques. Cela concerne particulièrement les générateurs électrochimiques qui sont avant tout des convertisseurs d'énergie. Dans ce chapitre, nous rappellerons quelques résultats utilisés dans la suite en supposant connues les bases de la thermodynamique.

2.1 Transformations et réactions chimiques

2.1.1 Transformation chimique

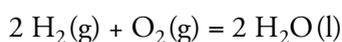
Une transformation chimique est une évolution d'un système chimique observée au niveau macroscopique. Au cours de cette transformation, la composition chimique du système évolue, ce phénomène pouvant être accompagné d'une modification de la température et éventuellement de la pression. Des espèces chimiques sont consommées pendant la transformation chimique : ce sont les réactifs. D'autres espèces se forment : ce sont les produits.

2.1.2 Réaction chimique

Une transformation chimique est modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques, qui rendent compte des interactions ayant lieu entre les entités chimiques au niveau microscopique.

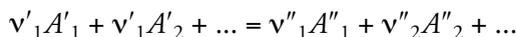
Chaque réaction chimique est symbolisée par une équation chimique. Les différentes espèces mises en jeu sont représentées par leurs formules chimiques devant lesquelles sont placés des coefficients, appelés nombres stœchiométriques, qui indiquent les proportions entre les espèces engagées et entre les espèces formées. Les nombres stœchiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun. On précise entre parenthèses l'état physique des différentes espèces : solide (s), liquide (l), gazeux (g), espèce dissoute en solution aqueuse (aq) ou dans un solvant non aqueux (solv). Les réactifs sont écrits à gauche et les produits à droite d'un signe =.

Ainsi, l'équation de la formation de l'eau liquide à partir des corps simples dihydrogène et dioxygène gazeux est :



Notons que les symboles + et = utilisés dans les équations chimiques n'ont pas la même signification que dans les formules mathématiques.

L'écriture générale d'une équation chimique est :



ou, en utilisant le symbole de sommation Σ comme dans une formule mathématique :

$$\sum_{i=1}^l \nu'_i A'_i = \sum_{j=1}^m \nu''_j A''_j$$

Les espèces A'_i sont les réactifs et les espèces A''_j sont les produits. Les coefficients ν''_j et ν'_i sont les nombres stœchiométriques des réactifs et des produits.

On utilise souvent une écriture plus concise qui regroupe les réactifs et les produits à droite du signe = en définissant des nombres stœchiométriques algébriques ν_i positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs :

$$0 = \sum_{i=1}^p \nu_i A_i$$

2.1.3 Avancement de réaction

L'avancement de réaction ξ permet de caractériser l'évolution d'une réaction chimique entre son état initial et son état final. Ce concept, initialement introduit par Théophile De Donder en 1920 sous le nom de degré d'avancement de réaction, permet de réduire de $N + 2$ à 3 le nombre de variables décrivant un système fermé constitué de N espèces subissant une transformation chimique. Les trois grandeurs utilisées (pression p , température T et avancement ξ) sont alors appelées variables de De Donder.

L'avancement de réaction ξ est un paramètre nul à l'instant où débute la réaction (choisi comme origine des temps) dont la différentielle est :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

où n_i est la quantité de matière de l'espèce i et ν_i le nombre stœchiométrique algébrique correspondant. L'unité de l'avancement ξ est la mole (mol) puisque les nombres stœchiométriques ν_i sont sans dimension et que les quantités de matière n_i s'expriment en moles. L'avancement de la réaction peut se calculer indifféremment par rapport à n'importe laquelle des substances mises en jeu dans la réaction. La variation de la quantité de matière n_i du constituant i est obtenue par intégration de la relation de définition de l'avancement :

$$n_i - n_{i,0} = \int_0^{\xi} \nu_i d\xi = \nu_i \xi$$

où $n_{i,0}$ est la quantité de matière de l'espèce i à l'origine des temps.

2.2 Fonctions d'état utilisées en thermochimie

Comme les transformations chimiques sont souvent isobares et isothermes, trois fonctions d'état sont intéressantes en thermochimie :

- l'enthalpie H ;
- l'enthalpie libre G ;
- l'entropie S .

2.2.1 Enthalpie

Dans une transformation monobare (et donc en particulier dans une transformation isobare), la variation d'enthalpie ΔH est égale à la somme du transfert thermique Q_p reçu par le système et du travail utile W_u reçu par le système, c'est-à-dire du travail autre que celui des forces de pression :

$$Q_p + W_u = \Delta H$$

Dans le cas des générateurs électrochimiques, la variation d'enthalpie est importante car elle permet de chiffrer l'énergie totale produite par la transformation chimique qui se partage entre l'énergie récupérée sous forme électrique d'une part et l'énergie perdue sous forme thermique d'autre part.

2.2.2 Enthalpie libre

Dans une transformation monotherme et monobare où le système est en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur à l'instant initial et à l'instant final (et donc en particulier dans une transformation réversible isotherme et isobare), la variation d'enthalpie libre ΔG est égale au travail utile W_u reçu par le système :

$$W_u = \Delta G$$

On considère parfois le travail utile W'_u fourni par le système au milieu extérieur, égal à l'opposé du travail utile reçu et donc à la diminution d'enthalpie libre :

$$W'_u = -\Delta G$$

Le nom d'enthalpie libre pour la fonction d'état G se justifie par le fait qu'elle représente la part d'enthalpie qui est récupérable sous forme de travail utile.

En électrochimie, le travail utile est le travail électrique W_e :

$$W_e = \Delta G$$

Dans le cas des générateurs électrochimiques, la variation d'enthalpie libre est importante car elle permet de chiffrer l'énergie récupérée sous forme électrique.

2.2.3 Entropie

L'entropie n'est pas une fonction fondamentale pour l'étude des générateurs électrochimiques, mais elle a un rôle d'intermédiaire de calcul. En effet, pour chiffrer les variations d'enthalpie et d'enthalpie libre qui nous intéressent, il faut disposer de tables de données thermodynamiques. Ces dernières donnent toujours des enthalpies et des entropies, mais pas toujours des enthalpies libres. On peut

calculer si nécessaire la variation d'enthalpie libre ΔG à partir des variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS et de la température T :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

2.3 Grandeurs molaires partielles

Si X est une grandeur extensive du système, la grandeur molaire partielle de l'espèce i est :

$$X_{mi} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)}$$

L'identité d'Euler montre que :

$$X = \sum_{i=1}^n n_i X_{mi}$$

Le potentiel chimique μ_i de l'espèce i est l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant :

$$\mu_i = G_{mi} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)}$$

2.4 Grandeurs de réaction

2.4.1 Définition générale

Si X est une grandeur extensive du système, la grandeur de réaction correspondante $\Delta_r X$ est définie par :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

Le symbole Δ_r est appelé opérateur de Lewis : il correspond à une dérivée partielle par rapport à l'avancement, les autres variables d'état étant constantes. Une grandeur de réaction a la dimension de X divisée par une quantité de matière. Elle peut s'exprimer en fonction des grandeurs molaires partielles X_{mi} et des nombres stœchiométriques algébriques ν_i :

$$\Delta_r X = \sum_{i=1}^n \nu_i X_{mi}$$

La variation ΔX de la grandeur X accompagnant une réaction à température et pression constantes pour un avancement évoluant de ξ_1 à ξ_2 peut être calculée par l'intégrale :

$$\Delta X = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r X d\xi$$

2.4.2 Enthalpie de réaction

On définit l'enthalpie de réaction par :

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

L'unité d'enthalpie de réaction est donc le joule par mole ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). Si $\Delta_r H > 0$, la réaction est endothermique et si $\Delta_r H < 0$, la réaction est exothermique.

La variation d'enthalpie ΔH accompagnant une réaction à température et pression constantes pour un avancement évoluant de ξ_1 à ξ_2 peut être calculée par l'intégrale :

$$\Delta H = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H d\xi$$

On peut souvent considérer que l'enthalpie de réaction ne dépend pas de l'avancement et simplifier l'expression précédente :

$$\Delta H = \Delta_r H(\xi_2 - \xi_1)$$

2.4.3 Enthalpie libre de réaction

On définit l'enthalpie libre de réaction par :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

L'unité d'enthalpie libre de réaction est donc le joule par mole ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). La variation d'enthalpie libre ΔG accompagnant une réaction à température et pression constantes pour un avancement évoluant de ξ_1 à ξ_2 peut être calculée par l'intégrale :

$$\Delta H = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r G d\xi$$

L'enthalpie libre de réaction est fonction de l'avancement et il n'est pas possible de simplifier cette relation comme nous l'avons fait avec l'enthalpie.

2.5 Grandeurs standard de réaction

2.5.1 État standard

Pour établir des tables de données thermodynamiques, il est nécessaire de rapporter tout constituant à un état particulier conventionnel appelé état standard.

Quel que soit l'état physique d'un constituant, l'état standard se rapporte à la pression de référence p° appelée pression standard. Sa valeur est $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$, ce qui correspond à ce que l'on appelait naguère 1 bar. Les transformations chimiques ont souvent lieu à la pression atmosphérique, valeur proche de p° .

Remarque

Avant 1982, la pression de référence était une atmosphère normale, c'est-à-dire $p^\circ = 101\,325 \text{ Pa}$. Les tables thermodynamiques anciennes utilisent cette référence. Les écarts sont toutefois minimes dans les calculs usuels.

L'état standard d'un constituant gazeux, pur ou dans un mélange, à une température T , est l'état (hypothétique) de ce constituant se comportant comme un gaz parfait, à la température T et sous la pression standard p° .

Remarque

Cet état standard est hypothétique, d'une part parce qu'il se rapporte au comportement du gaz parfait, d'autre part, parce que le constituant peut ne pas exister à la pression standard.

L'état standard d'un constituant en phase condensée, pur ou dans un mélange, à une température T est l'état de ce constituant pur, dans l'état physique considéré pour le mélange (liquide ou solide), à cette température, sous pression standard p° .

Remarque

L'état standard est alors en général un état réel.

L'état standard d'un soluté dans une solution à une température T est l'état (hypothétique) de ce constituant à la concentration molaire $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sous pression standard p° , et ayant le même comportement qu'en solution infiniment diluée.

2.5.2 Définition générale

La grandeur standard de réaction $\Delta_r X^\circ$ est la grandeur de réaction quand tous les constituants sont dans leur état standard à la température T . Une grandeur standard de réaction n'est fonction que de la température.

2.5.3 Enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie de réaction quand tous les constituants sont dans leur état standard à la température T .

2.5.4 Enthalpie libre standard de réaction

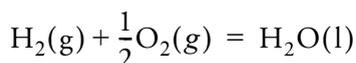
L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ est l'enthalpie libre de réaction quand tous les constituants sont dans leur état standard à la température T .

2.6 Grandeurs standard de formation

2.6.1 Définition générale

La réaction de formation d'une espèce physico-chimique est la réaction qui permet d'obtenir cette espèce à partir des éléments dans leur état de référence à la température et sous la pression considérée. Dans l'équation de la réaction, le nombre stœchiométrique de l'espèce formée est égal à 1.

Par exemple, la réaction de formation de l'eau liquide est :



Remarque

On rencontre ici une exception à la règle qui veut que les nombres stœchiométriques soient entiers. Comme dans l'exemple ci-dessus, pour faire en sorte que le nombre stœchiométrique de l'espèce formée soit égal à 1, il faut parfois attribuer aux autres éléments des nombres stœchiométriques fractionnaires.

La grandeur standard de formation $\Delta_f X^\circ$ d'une espèce physico-chimique est la grandeur standard $\Delta_r X^\circ$ de la réaction de formation de cette espèce physico-chimique à partir des corps simples pris dans leur état standard de référence.

2.6.2 Enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ est la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de composé à partir de ses éléments à l'état standard, à une température donnée, généralement 298 K.

Par convention, l'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.

Les tables thermodynamiques fournissent les enthalpies de formation à 298 K.

2.6.3 Enthalpie libre standard de formation

L'enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ$ est la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole de composé à partir de ses éléments à l'état standard, à une température donnée, généralement 298 K.

Par convention, l'enthalpie libre standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.

Certaines tables thermodynamiques fournissent les enthalpies libres de formation à 298 K.

2.7 Calcul des grandeurs standard de réaction**2.7.1 Loi de Hess**

La loi de Hess est la base des calculs des grandeurs de réaction. Elle a été introduite par le chimiste suisse Germain-Henri Hess.

Lorsqu'on peut remplacer une réaction globale par une suite de réactions se produisant à la même température, l'enthalpie de réaction globale est la somme des enthalpies des réactions composantes. Appliquée aux enthalpies standard de formation, la loi de Hess conduit à la formule :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j'' \Delta_f H_j''^\circ - \sum_{i=1}^l \nu_i' \Delta_f H_i'^\circ$$

De la même façon, pour les enthalpies libres :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j'' \Delta_f G_j''^\circ - \sum_{i=1}^l \nu_i' \Delta_f G_i'^\circ$$

Contrairement à l'enthalpie et à l'enthalpie libre qui ne peuvent être définies que de façon relative, l'entropie est définie de façon absolue grâce au troisième principe de la thermodynamique. L'entropie standard de réaction s'exprime alors en fonction des entropies molaires standard :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j'' S_{mj}''^\circ - \sum_{i=1}^l \nu_i' S_{mi}'^\circ$$

2.7.2 Lois de Kirchhoff

Les enthalpies standard de réaction et les enthalpies libres standard de réaction sont en général données à la température $T_0 = 298 \text{ K}$ et on peut avoir besoin d'en connaître les valeurs à une autre température T .

La première loi de Kirchhoff permet d'exprimer l'enthalpie standard de réaction à une température T à partir de l'enthalpie standard de réaction à une température T_0 :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ dT$$

$\Delta_r C_p^\circ$ est la capacité thermique molaire standard de réaction égale à la différence des capacités thermiques molaires à pression constante des produits et des réactifs dans des conditions standard, pondérées par les nombres stœchiométriques de l'équation chimique :

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j'' C_{pm,j}'' - \sum_{i=1}^l \nu_i' C_{pm,i}'$$

Si la variation de température n'est pas trop grande, on peut estimer en première approximation que $\Delta_r C_p^\circ$ est indépendant de la température. Dans ces conditions, la première loi de Kirchhoff se simplifie :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{T_0}^\circ + \Delta_r C_p^\circ (T - T_0)$$

Dans certains cas, on tient compte des variations des capacités thermiques molaires à pression constante par des formules empiriques. On utilise parfois une décomposition polynomiale :

$$C_{pm}^\circ = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots$$

Les coefficients α , β , γ ... dépendent des substances considérées et sont donnés dans des tables. Le nombre de termes à considérer dépend de la précision souhaitée. Une autre expression courante, qui allie simplicité et précision satisfaisante, est donnée par la formule de Maier et Kelley :

$$C_{pm}^\circ = A + BT + \frac{C}{T^2}$$

Pour certaines espèces, il faut ajouter un terme supplémentaire, ce qui conduit à la formule de Maier et Kelley modifiée :

$$C_{pm}^\circ = A + BT + \frac{C}{T^2} + DT^2$$

Les coefficients A , B , C et D sont spécifiques à chaque substance et sont donnés dans des tables. D'autres formules plus précises utilisent des puissances fractionnaires de T .

La seconde loi de Kirchhoff permet d'exprimer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_T^\circ$ à la température T en fonction de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_{T_0}^\circ$ à la température T_0 et de la capacité thermique molaire standard de réaction $\Delta_r C_p^\circ$:

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$$

On peut ensuite exprimer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_T^\circ$ à la température T en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_{T_0}^\circ$ à la température T_0 et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_T^\circ$ à la température T :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r G_{T_0}^\circ - \int_{T_0}^T \Delta_r S_T^\circ dt$$

Pour arriver au même résultat de façon un peu plus simple quand on a déjà chiffré l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_T^\circ$ à la température T et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_T^\circ$ à la température T , on peut utiliser la relation :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

3 • ÉLECTROCHIMIE

L'électrochimie s'intéresse aux relations mutuelles entre la chimie et l'électricité. C'est donc la discipline scientifique qui est à la base de la réalisation des générateurs électrochimiques.

3.1 Thermodynamique électrochimique

3.1.1 Force électromotrice d'un générateur électrochimique

Considérons une réaction redox correspondant à l'équation chimique :

$$\sum_{i=1}^l \nu'_i A'_i = \sum_{j=1}^m \nu''_j A''_j$$

■ Relation entre l'enthalpie libre de réaction et la force électromotrice

La quantité de charge δq transférée pour un avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction chimique est :

$$\delta q = -n\mathcal{F}d\xi$$

où n est le nombre d'électrons mis en jeu et $\mathcal{F} = 96485,3399 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante de Faraday.

Le travail électrique élémentaire δW_e reçu par le système et qui correspond à ce transfert de charge avec une force électromotrice E est :

$$\delta W_e = E\delta q$$

Pour une transformation réversible, la variation élémentaire dG d'énergie libre est égale au travail électrique élémentaire δW_e :

$$dG = \delta W_e$$

soit :

$$dG = -n\mathcal{F}Ed\xi$$

L'enthalpie libre de réaction est :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

soit :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}E$$

Cette formule permet d'exprimer la force électromotrice E en fonction de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$, du nombre d'électrons échangés n et de la constante de Faraday \mathcal{F} :

$$E = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}}$$

■ Quotient réactionnel

Le quotient réactionnel Q est défini par :

$$Q = \frac{\prod_{j=1}^m a_{A''_j}^{v''_j}}{\prod_{i=1}^l a_{A'_i}^{v'_i}}$$

où $a_{A'_i}$ et $a_{A''_j}$ sont les activités des réactifs et des produits.

C'est une grandeur sans dimension puisque les activités sont elles-mêmes sans dimension.

■ Relation entre l'enthalpie libre de réaction et le quotient réactionnel

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ s'exprime en fonction du quotient réactionnel Q :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$\Delta_r G$ s'exprime en joule par mole ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). R est la constante molaire des gaz ($R = 8,314\,472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température thermodynamique (K).

■ Formule de Nernst

En remplaçant l'enthalpie libre de réaction par son expression précédente dans la formule de la force électromotrice, nous obtenons :

$$E = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n\mathcal{F}} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q$$

La force électromotrice de la pile s'écrit :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q$$

en introduisant la force électromotrice standard de la pile E° :

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n\mathcal{F}}$$

Il reste à remplacer le quotient réactionnel par son expression en fonction des activités et des nombres stoechiométriques des différentes espèces :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod_{j=1}^m a_{A''_j}^{v''_j}}{\prod_{i=1}^l a_{A'_i}^{v'_i}}$$

Cette relation, due au chimiste allemand Walther Nernst, est appelée formule de Nernst.

■ Forme simplifiée de la formule de Nernst

Les forces électromotrices sont souvent chiffrées à la température de 25 °C, soit $T = 298,15$ K. Le coefficient $\frac{RT}{\mathfrak{F}}$ est alors une constante dont on peut calculer la valeur :

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} = 0,0257 \text{ V}$$

La formule de Nernst devient ainsi :

$$E = E^o - \frac{0,0257}{n} \ln \frac{\prod_{j=1}^m a_{A''_j}^{v''_j}}{\prod_{i=1}^l a_{A'_i}^{v'_i}}$$

Remarque

On utilise parfois un logarithme décimal plutôt qu'un logarithme népérien, ce qui donne :

$$E = E^o - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln 10 \lg \frac{\prod_{j=1}^m a_{A''_j}^{v''_j}}{\prod_{i=1}^l a_{A'_i}^{v'_i}}$$

À la température de 25 °C, on calcule :

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln 10 = 0,0592 \text{ V}$$

Cela conduit à la formule simplifiée :

$$E = E^o - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{\prod_{j=1}^m a_{A''_j}^{v''_j}}{\prod_{i=1}^l a_{A'_i}^{v'_i}}$$

Quand on ne demande pas une grande précision, on utilise la valeur approchée :

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$$

Cette façon de procéder vient du temps où les calculatrices électroniques n'existaient pas et qu'il fallait utiliser une règle à calcul ou des tables de logarithmes qui ne donnaient pour la plupart que les logarithmes décimaux. Cette transformation ne se justifie plus aujourd'hui, mais les habitudes ont la vie dure.

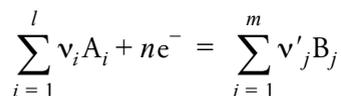
3.1.2 Potentiel d'oxydoréduction

Il est possible d'attribuer un potentiel à chaque demi-réaction redox ou à chaque couple oxydant-réducteur : c'est le potentiel d'oxydoréduction.

Le potentiel d'une électrode seule ne peut pas être mesuré, seule la différence de potentiel entre deux électrodes est mesurable. Cependant, si une valeur numérique arbitraire est attribuée au potentiel standard d'une électrode particulière, on peut assigner un potentiel à toute demi-réaction. Il a été convenu que le potentiel standard de l'électrode de référence à hydrogène H^+/H_2 avec $[H^+] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $p_{H_2} = 10^5 \text{ Pa}$ est nul à toute température. On appelle potentiel d'électrode relatif la force électromotrice d'une cellule électrochimique fictive constituée de l'électrode considérée et de l'électrode de référence à hydrogène.

Le potentiel d'oxydoréduction est une grandeur caractéristique d'un couple oxydant-réducteur qui s'identifie au potentiel d'électrode relatif correspondant en l'absence de contrainte cinétique.

Les valeurs des potentiels standard des couples redox sont données dans des tables. La formule de Nernst permet d'exprimer les potentiels d'oxydoréduction dans des conditions non standard. Considérons une demi-réaction redox caractérisée par l'équation chimique :



D'après les conventions de l'UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée), les demi-réactions redox sont écrites dans le sens de la réduction.

Le potentiel du couple redox est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod_{j=1}^m a_{B'_j}^{\nu'_j}}{\prod_{i=1}^l a_{A_i}^{\nu_i}}$$

où E° désigne le potentiel standard du couple redox.

Le potentiel d'oxydoréduction est une grandeur algébrique, son signe dépend du couple redox considéré.

D'après les conventions de l'UICPA, la force électromotrice E d'une pile est égale à la différence entre le potentiel E_+ de l'électrode positive et le potentiel E_- de l'électrode négative :

$$E = E_+ - E_-$$

La force électromotrice est donc toujours positive.

3.1.3 Relation entre l'enthalpie de réaction et la force électromotrice

La relation de Gibbs et Helmholtz exprime l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ en fonction de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ et de la température T :

$$\Delta_r H = \Delta_r G - T \frac{\partial(\Delta_r G)}{\partial T}$$

Compte tenu de l'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la force électromotrice E , on obtient :

$$\Delta_r H = -n\mathfrak{F}E + Tn\mathfrak{F}\frac{\partial E}{\partial T}$$

ou encore :

$$\Delta_r H = -n\mathfrak{F}\left(E - T\frac{\partial E}{\partial T}\right)$$

3.1.4 Rendement thermodynamique

Le rendement d'un générateur électrochimique est défini comme le rapport entre l'énergie électrique produite et l'énergie libérée par la réaction chimique. Le rendement thermodynamique est le rendement théorique maximal obtenu pour un générateur électrochimique fonctionnant de façon réversible.

Pour une transformation réversible, le système reçoit :

- le transfert thermique élémentaire $\delta Q = TdS$ (T étant la température et S l'entropie) ;
- le travail élémentaire des forces de pression $\delta W = -pdV$ (p étant la pression et V le volume) ;
- le travail électrique élémentaire δW_e .

Le rendement thermodynamique η_t est le rapport entre l'énergie électrique fournie par le système $-\delta W_e$ et l'énergie totale libérée vers l'extérieur $-\delta W_e - \delta Q$:

$$\eta_t = \frac{-\delta W_e}{-\delta W_e - \delta Q} = \frac{\delta W_e}{\delta W_e + \delta Q}$$

Le premier principe de la thermodynamique permet d'exprimer la variation élémentaire d'énergie interne :

$$dU = \delta W + \delta W_e + \delta Q$$

soit :

$$dU = -pdV + \delta W_e + TdS$$

À pression constante, la variation élémentaire d'enthalpie s'écrit :

$$dH = dU + pdV = \delta W_e + TdS$$

À température constante, la variation élémentaire d'enthalpie libre s'exprime par :

$$dG = dH - TdS = \delta W_e$$

Le rendement thermodynamique de la cellule est ainsi :

$$\eta_t = \frac{dG}{dH}$$

soit, en introduisant les grandeurs de réaction $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ et l'avancement ξ :

$$\eta_t = \frac{\Delta_r G d\xi}{\Delta_r H d\xi}$$

Le rendement thermodynamique est donc égal au rapport de l'enthalpie libre de réaction à l'enthalpie de réaction :

$$\eta_t = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H}$$

3.2 Chute de tension

La tension aux bornes d'un générateur électrochimique n'est pas égale à la force électromotrice prévue par la thermodynamique en considérant que les transformations sont réversibles. Il faut en effet prendre en compte les irréversibilités et les limitations dues à la cinétique.

3.2.1 Définition

La tension V aux bornes d'un élément est inférieure à sa force électromotrice E . On définit la chute de tension ΔV par la relation :

$$\Delta V = E - V$$

soit :

$$V = E - \Delta V$$

La chute de tension est souvent désignée par d'autres termes peu appropriés : polarisation (ce mot a de nombreuses autres acceptions), surtension (le terme vient de l'électrolyse où les mêmes phénomènes provoquent une augmentation de la tension à appliquer) ou encore pertes (le mot s'applique habituellement plutôt aux puissances).

La tension diminue avec le courant débité. Pour chiffrer le phénomène, on trace habituellement la courbe de la tension V aux bornes d'un élément en fonction de l'intensité I du courant ou de la densité de courant J (figure 3.1).

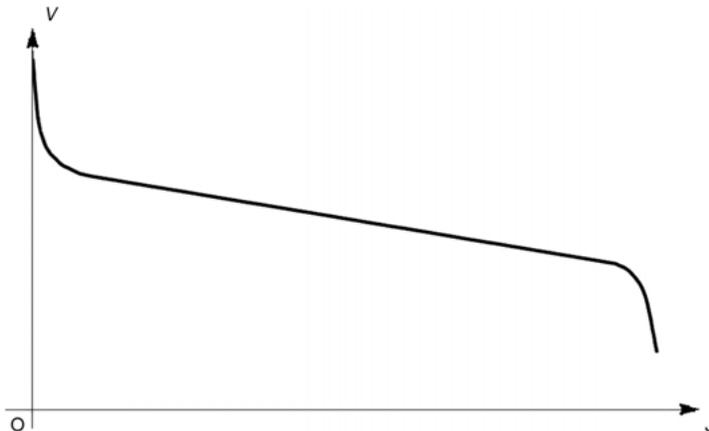


Figure 3.1 – Courbe de la tension aux bornes d'un élément en fonction de la densité de courant.

3.2.2 Causes

La chute de tension résulte essentiellement de trois phénomènes et on distingue :

- la chute de tension d'activation ΔV_a ;
- la chute de tension résistive ΔV_r ;
- la chute de tension de concentration ΔV_c .

3.2.3 Chute de tension d'activation

La chute de tension d'activation est liée à la cinétique de la réaction chimique d'oxydoréduction qui se déroule à chaque électrode. La relation de Butler et Volmer permet d'exprimer la densité de courant J en fonction de la chute de tension d'activation ΔV_e de l'électrode :

$$J = J_0 \left(e^{\frac{\alpha n \mathfrak{F}}{RT} \Delta V_e} - e^{-\frac{(1-\alpha) n \mathfrak{F}}{RT} \Delta V_e} \right)$$

J_0 est la densité de courant d'échange de l'électrode, α le coefficient de transfert de charge, n le nombre d'électrons transférés, \mathfrak{F} la constante de Faraday, R la constante molaire des gaz et T la température thermodynamique.

Si la chute de tension est supérieure à une centaine de millivolts, la formule précédente se simplifie :

$$J \approx J_0 e^{\frac{\alpha n \mathfrak{F}}{RT} \Delta V_e}$$

La chute de tension d'activation ΔV_e pour une électrode peut alors s'écrire :

$$\Delta V_e = \frac{RT}{\alpha n \mathfrak{F}} \ln \frac{J}{J_0}$$

Ce résultat corrobore la loi empirique de Tafel établie en 1905.

La relation précédente s'applique à chaque électrode, avec des valeurs différentes de J_0 et α . La chute de tension d'activation ΔV_a pour un élément résulte des chutes de tension des deux électrodes et le résultat peut se mettre sous la forme :

$$\Delta V_a = A \ln \frac{J}{b}$$

où A et b sont deux constantes pour un élément donné dans des conditions imposées.

3.2.4 Chute de tension résistive

La chute de tension résistive (appelée aussi ohmique) est proportionnelle au courant. Elle est due aux résistances des différents constituants du générateur électrochimique : électrodes, électrolyte, fils et contacts. La résistance interne d'un générateur électrochimique résulte d'une part de la conduction des électrons dans les électrodes, les conducteurs et les contacts et d'autre part de la conduction des ions dans l'électrolyte. L'effet de la résistance R de l'électrolyte est prépondérant car il s'agit d'une conduction ionique et les ions ont une mobilité bien plus faible que les électrons.

Pour un courant d'intensité I , la chute de tension résistive ΔV_r est donnée par la formule :

$$\Delta V_r = RI$$

En considérant un modèle unidimensionnel (figure 3.2) suivant un axe Ox , la résistance R de l'électrolyte de conductivité ionique σ et d'épaisseur l placé entre deux électrodes d'aire A est donnée par la formule :

$$R = \int_0^l \frac{dx}{\sigma A}$$

Les unités sont l'ohm (Ω) pour R , le siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$) pour σ , le mètre (m) pour l et le mètre carré (m^2) pour A .

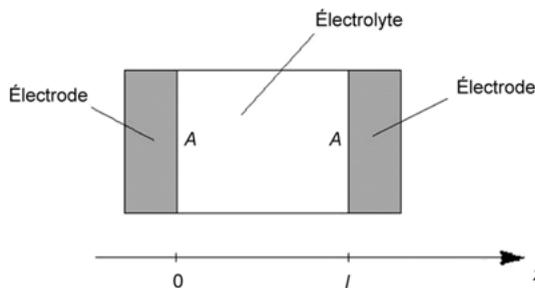


Figure 3.2 – Modélisation unidimensionnelle de l'électrolyte.

La résistance peut être réduite en minimisant la distance entre les électrodes et en choisissant un électrolyte ayant une conductivité ionique élevée. Certains produits sont ajoutés dans les électrolytes pour améliorer la conductivité.

La résistance interne d'un générateur électrochimique augmente quand la température baisse car les réactions électrochimiques se ralentissent, ce qui réduit la mobilité des ions dans l'électrolyte.

On exprime souvent la chute de tension résistive en fonction de la densité de courant J en introduisant la résistance spécifique r de l'électrolyte :

$$r = RA$$

La formule devient :

$$\Delta V_r = rJ$$

Les unités sont le volt (V) pour ΔV_r , l'ampère par mètre carré ($A \cdot m^{-2}$) pour J et l'ohm-mètre carré ($\Omega \cdot m^2$) pour r . Compte tenu des ordres de grandeurs, on utilise souvent l'ampère par centimètre carré ($A \cdot cm^{-2}$) pour J et l'ohm-centimètre carré ($\Omega \cdot cm^2$) pour r , ce qui ne modifie pas l'unité de ΔV_r .

3.2.5 Chute de tension de concentration

La chute de tension de concentration a pour origine la baisse de concentration des réactifs au voisinage de la surface des électrodes. Ce phénomène est d'autant plus

important que le courant est élevé puisque la quantité de réactifs consommée est alors plus grande et le gradient de concentration s'accroît.

La chute de tension pour l'ensemble des deux électrodes est :

$$\Delta V_c = B \ln \frac{J_l}{J_l - J}$$

B est une constante qui dépend du générateur électrochimique et des conditions de fonctionnement et J_l est la densité de courant limite, c'est-à-dire la valeur de J pour laquelle la concentration des réactifs est pratiquement nulle à la surface des électrodes.

On rencontre également une autre formule empirique pour chiffrer la chute de tension de concentration :

$$\Delta V_c = m e^{nJ}$$

Les constantes m et n sont déterminées expérimentalement.

3.2.6 Expression de la tension

La chute de tension totale ΔV est la somme des trois chutes de tension qui viennent d'être décrites :

$$\Delta V = \Delta V_a + \Delta V_r + \Delta V_c$$

La tension aux bornes d'un élément est donc :

$$V = E - \Delta V_a - \Delta V_r - \Delta V_c$$

En remplaçant les chutes de tension par leurs expressions, on obtient :

$$V = E - A \ln \frac{J}{b} - rJ - m e^{nJ}$$

Aux faibles densités de courant, la chute de tension d'activation est prépondérante, aux densités de courant moyennes, la chute de tension résistive est plus visible (décroissance linéaire) et aux fortes densités de courant, la chute de tension d'activation domine (*figure 3.3*).

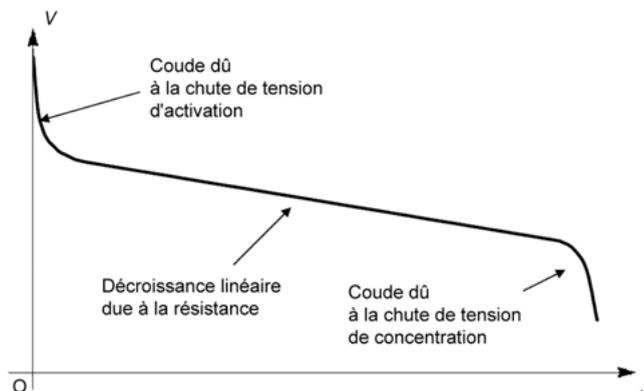


Figure 3.3 – Importance des différentes chutes de tension.

3.2.7 Linéarisation de la caractéristique

Quand le point de fonctionnement est dans la zone linéaire de la caractéristique du générateur (*figure 3.4*), on peut écrire :

$$V = V_0 - r_i J$$

ou :

$$V = V_0 - R_i I$$

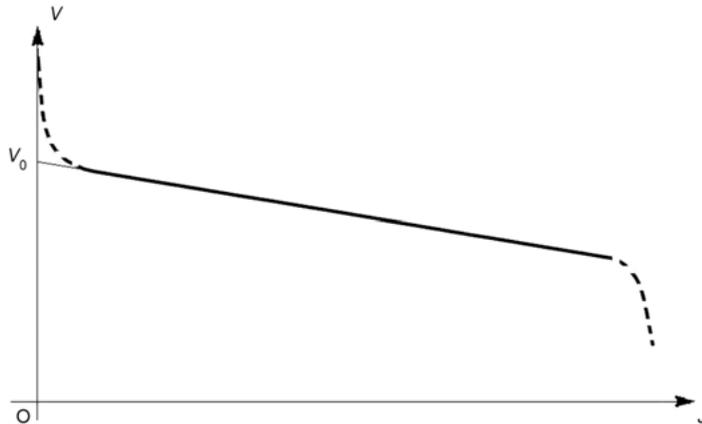


Figure 3.4 – Linéarisation de la caractéristique.

La tension V_0 n'est égale à la force électromotrice E que si la chute de tension d'activation est négligeable. R_i est la résistance interne du générateur électrochimique ; sa valeur est très voisine de R .

4 • ALIMENTATION DES SYSTÈMES ÉLECTRONIQUES PORTABLES

Un point essentiel dans la conception des systèmes électroniques portables est leur alimentation en énergie.

4.1 Alimentations autonomes

4.1.1 Types de générateurs électrochimiques utilisés

Les appareils électroniques font de plus en plus souvent appel aux piles et aux accumulateurs. Quelques réalisations à base de pile à combustible commencent également à apparaître. Les principaux types de piles utilisés sont les piles alcalines pour le bas de gamme et les piles au lithium pour les appareils plus élaborés. Les deux principaux types d'accumulateurs utilisés dans les appareils électroniques sont les accumulateurs nickel-hydrure métallique et les accumulateurs aux ions lithium. Les tensions par élément sont respectivement de 1,2 V et 3,6 V. Les accumulateurs sont souvent groupés en batterie pour augmenter la tension disponible.

4.1.2 Besoins des systèmes électroniques portables

Les circuits intégrés exigent en général pour leur alimentation des tensions continues de niveau bien défini et qui soient parfaitement stables. Les tensions fournies par les générateurs électrochimiques ne correspondent pas forcément aux tensions d'alimentation requises pour les circuits électroniques, d'autant qu'il faut parfois plusieurs niveaux différents dans un même appareil. Un autre problème qui se pose est la variation de tension des piles et des accumulateurs en fonction de leur état de charge et de leur débit, ce qui est souvent incompatible avec les exigences de stabilité des circuits électroniques.

4.1.3 Choix entre piles et accumulateurs

Les piles sont particulièrement coûteuses à l'usage puisqu'il faut les remplacer quand elles sont usées. Les accumulateurs sont plus chers à l'achat, mais beaucoup plus économiques à l'usage puisqu'il suffit de les recharger à partir du secteur, ce qui est infiniment moins cher que le remplacement d'une pile. Le changement

régulier des piles d'un appareil entraîne un coût non négligeable pour le recyclage et peut entraîner une pollution si les utilisateurs ne respectent pas les procédures de récupération des éléments usagés. La durée de vie nettement plus importante des accumulateurs limite ces inconvénients.

La résistance interne des piles est plus élevée que celle des accumulateurs et la tension chute rapidement en fonction du courant demandé, ce qui peut être gênant pour certaines utilisations. En revanche, les piles ont, à volume égal, une capacité beaucoup plus importante que les accumulateurs. Leur autodécharge est très faible et elles peuvent être stockées longtemps avant usage. Un accumulateur inutilisé se décharge plus ou moins rapidement selon sa technologie, mais toujours beaucoup plus vite qu'une pile.

4.1.4 Circuits électroniques associés

L'emploi d'un convertisseur de tension permet de pallier les difficultés qui viennent d'être citées. On dispose de circuits électroniques qui peuvent abaisser, élever ou inverser les tensions et qui délivrent un niveau extrêmement stable grâce à leur régulation. Trois catégories de régulateurs de tension sont disponibles :

- les régulateurs linéaires ;
- les régulateurs à découpage ;
- les régulateurs à pompe de charges.

Les régulateurs de tension linéaires ne peuvent qu'abaisser la tension, mais ils permettent d'obtenir une tension continue de grande qualité : l'ondulation est très faible et la régulation présente d'excellentes performances. Le rendement médiocre et la chute de tension non négligeable restent des inconvénients, mais les modèles récents conçus spécifiquement pour les alimentations à piles minimisent considérablement ces défauts.

Les régulateurs à découpage peuvent abaisser, élever ou inverser les tensions avec un excellent rendement, ce qui est une qualité très recherchée pour tous les appareils électroniques à alimentation autonome. Ils ont l'inconvénient d'utiliser un composant inductif représentant toujours une masse et un encombrement supérieurs à ceux des autres éléments. Ils sont toutefois indispensables lorsque le courant débité dépasse les possibilités des convertisseurs de tension à pompe de charges.

Les convertisseurs de tension à pompe de charges permettent d'élever ou d'inverser les tensions avec un rendement élevé. Leur gros avantage par rapport aux convertisseurs de tension à découpage classiques est de ne pas employer de bobinage. Les convertisseurs de tension à pompe de charges sont limités à des courants débités relativement faibles. Cela suffit néanmoins à certains appareils à alimentation autonome.

Les circuits électroniques utilisés pour les alimentations issues de générateurs électrochimiques doivent également prévoir des fonctions qui ne sont pas nécessaires pour les alimentations issues du secteur. Par exemple, un détecteur de seuil de décharge est souvent indispensable pour indiquer l'état des piles ou des accumulateurs à l'utilisateur.

4.2 Régulateurs linéaires

4.2.1 Principe

Les régulateurs linéaires utilisent un transistor en régime d'amplification pour modifier la tension de sortie en fonction de l'écart détecté par rapport à une valeur de consigne. L'élément régulateur est en général placé en série avec la charge. Le transistor (bipolaire ou MOS) qui produit la chute de tension entre l'entrée et la sortie est commandé par un amplificateur d'erreur qui compare une fraction de la tension de sortie à une référence (*figure 4.1*). L'asservissement consiste à compenser les variations éventuelles détectées en sortie par une action sur la chute de tension aux bornes du transistor.

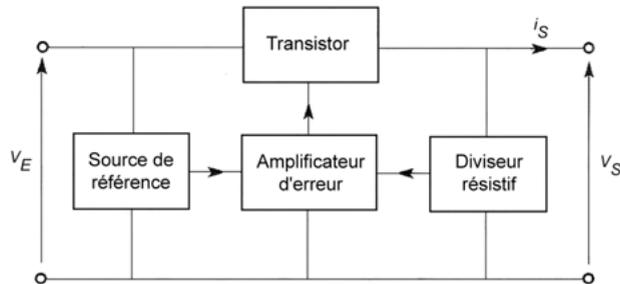


Figure 4.1 – Principe d'un régulateur linéaire.

4.2.2 Utilisation dans une alimentation autonome

Le gros inconvénient du régulateur linéaire est qu'une puissance importante est perdue dans le transistor. Ces piètres performances énergétiques ne sont pas déterminantes pour des montages alimentés par le secteur car le coût de l'énergie perdue est alors modeste, mais elles sont très gênantes pour les appareils à alimentation autonome. Le régulateur linéaire a cependant des qualités : une bonne régulation vis-à-vis des variations de charge, une rapidité de réponse aux perturbations ainsi qu'une faible ondulation résiduelle de la tension de sortie. L'utilisation de régulateurs linéaires dans les appareils alimentés par piles ou accumulateurs est possible, mais il faut faire attention à limiter les pertes.

Procédons à un bilan des puissances. Les régulateurs classiques sont des circuits intégrés à trois bornes (*figure 4.2*).

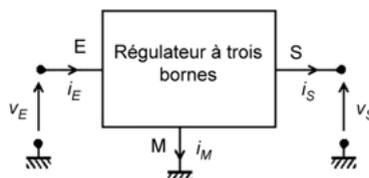


Figure 4.2 – Régulateur à trois bornes.

La puissance appelée par l'entrée du régulateur est :

$$P_E = v_E i_E = v_E (i_S + i_M)$$

La puissance fournie par le régulateur à sa charge est :

$$P_S = v_S i_S$$

La puissance dissipée dans le régulateur s'exprime grâce à un bilan :

$$P_T = P_E - P_S = (v_E - v_S) i_S + v_E i_M$$

Le rendement est le quotient de la puissance fournie à la charge par la puissance demandée à l'entrée du régulateur :

$$\eta = \frac{P_S}{P_E} = \frac{v_S i_S}{v_E (i_S + i_M)}$$

Pour avoir un rendement acceptable, il faut d'une part limiter au maximum la chute de tension dans le régulateur, c'est-à-dire la différence entre la tension d'entrée et la tension de sortie et d'autre part choisir un modèle de régulateur ayant un courant de polarisation interne i_M le plus petit possible. La première contrainte est la plus importante quand le courant de sortie est élevé, tandis que la seconde contrainte est essentielle lorsque le courant de sortie est faible.

Quand la différence entre la tension disponible aux bornes des piles ou des accumulateurs et la tension exigée pour l'alimentation des circuits est élevée et que le courant de sortie est assez important, l'utilisation d'un régulateur linéaire n'est pas un bon choix. Il faut alors faire appel à un régulateur à découpage.

Quand la différence des tensions est raisonnable ou que le courant de sortie est faible, la solution du régulateur linéaire est envisageable. Cependant, il faut faire attention au fait que la chute de tension n'est pas constante : elle diminue si les piles ou les accumulateurs se déchargent (de façon plus ou moins importante selon leur technologie). La différence des tensions doit être la plus petite possible pour limiter les pertes de puissance, mais il existe un minimum nécessaire au bon fonctionnement du régulateur dont la valeur dépend du circuit intégré utilisé. Les régulateurs ordinaires exigent un minimum de chute de tension de l'ordre de 2 V. Les régulateurs à faible chute de tension n'ont besoin que d'une tension beaucoup plus petite, de l'ordre de quelques dixièmes de volts et même moins d'un dixième de volts pour certains modèles.

Parmi les régulateurs commercialisés, il existe des modèles à faible chute de tension et des modèles à faible consommation. Ces deux qualités ne sont pas liées : certains régulateurs à faible chute de tension ont une consommation propre supérieure à celle des modèles ordinaires et ils ne conviennent donc pas à une alimentation autonome. En revanche, d'autres régulateurs présentent à la fois une faible chute de tension et une faible consommation.

4.2.3 Exemples de circuits

Quand un régulateur est destiné à fournir un faible courant à sa charge, il est important que son courant de repos soit le plus petit possible. Par exemple, le circuit MAX663 de *Maxim* est un régulateur CMOS qui délivre une tension fixe de 5 V avec un courant pouvant atteindre 40 mA et qui a un courant de repos maximal

de 12 μA . Il n'a besoin d'aucun composant externe pour fonctionner. On peut ainsi l'utiliser pour obtenir une alimentation 5 V à partir d'une pile 9 V (figure 4.3).

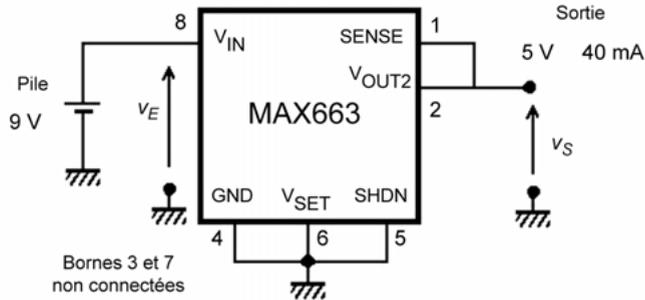


Figure 4.3 – Alimentation 5 V à partir d'une pile 9 V.

Le circuit MAX666 a des caractéristiques identiques à celles du MAX633, mais il possède en plus un détecteur de seuil de décharge (figure 4.4).

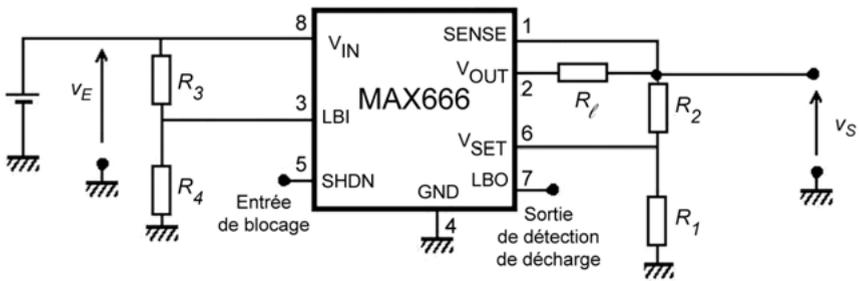


Figure 4.4 – Alimentation avec sortie de détection de décharge.

Le schéma proposé indique les possibilités supplémentaires qui n'ont pas été utilisées dans l'exemple précédent. Les résistances R_1 et R_2 associées à la borne V_{SET} permettent de choisir une tension de sortie différente de 5 V qui est donnée par la formule :

$$v_S = \frac{R_1 + R_2}{R_1} V_r$$

où V_r est une tension de référence interne valant 1,30 V. La faible valeur du courant de polarisation de l'entrée V_{SET} permet l'emploi de fortes valeurs pour les résistances. On choisit par exemple $R_1 = 1 \text{ M}\Omega$ et on calcule :

$$R_2 = \left(\frac{v_S}{V_r} - 1 \right) R_1$$

La résistance R_l associée à la borne SENSE permet d'imposer une limitation du courant de sortie à une valeur I_l . Celle-ci est déterminée par la formule :

$$R_l = \frac{V_l}{I_l} \text{ avec } V_l = 0,5 \text{ V}$$

Les résistances R_3 et R_4 associées à la borne LBI permettent de choisir un seuil V_d pour la détection de décharge qui est donné par la formule :

$$V_d = \frac{R_3 + R_4}{R_4} V_r$$

La faible valeur du courant de polarisation de l'entrée LBI permet l'emploi de fortes valeurs pour les résistances. On choisit des résistances de l'ordre de quelques mégohms. Si la tension d'entrée chute en dessous du seuil prédéfini, la sortie LBO, en drain ouvert, passe à l'état bas.

L'entrée de blocage (SHDN) permet d'inhiber le fonctionnement du régulateur par l'application d'un niveau logique CMOS. Le courant consommé est alors réduit au courant de repos du régulateur ($12 \mu\text{A}$ au maximum). Cela permet d'économiser l'énergie dans les phases où la sortie est inutilisée.

4.3 Régulateurs à découpage

4.3.1 Principe

Dans les régulateurs à découpage, la tension continue appliquée à l'entrée est hachée par un commutateur électronique puis filtrée par un circuit associant bobine et condensateur. L'utilisation de composants inductifs permet de stocker une énergie importante qui sert à l'alimentation de la charge lorsque celle-ci n'est plus reliée à l'entrée par le commutateur. Si les valeurs de l'inductance et de la capacité sont suffisantes, la tension de sortie est pratiquement continue. En faisant varier les durées des deux états du commutateur, on modifie la tension de sortie. La régulation s'effectue donc en agissant sur le générateur de commande des commutations après comparaison de la tension obtenue avec une référence par un amplificateur d'erreur (*figure 4.5*).

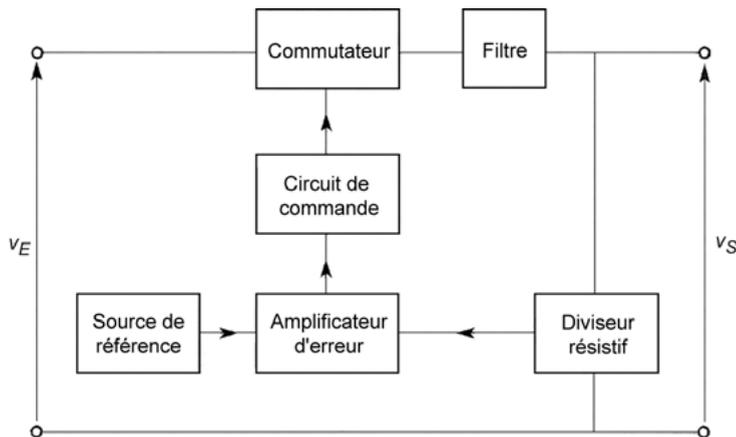


Figure 4.5 – Principe d'un régulateur à découpage.

Comme le transistor de puissance utilisé fonctionne en régime de commutation, le rendement du circuit est excellent, il ne dépend que des imperfections des composants. En revanche, la rapidité de réponse et l'ondulation résiduelle sont moins bonnes que pour un régulateur linéaire. Enfin, les commutations de courants importants créent des perturbations et des parasites gênants et les circuits de commande sont un peu plus complexes.

Trois configurations sont possibles selon que l'on désire abaisser, élever ou inverser la polarité d'une tension continue. Ces structures sont très intéressantes pour créer des alimentations quelconques à partir d'une source principale.

4.3.2 Utilisation dans une alimentation autonome

L'utilisation de régulateurs à découpage dans les appareils alimentés par piles ou accumulateurs est intéressante du fait du rendement élevé obtenu et de la possibilité d'élever ou d'inverser la tension. Toutefois, la présence de composants inductifs n'est pas une bonne chose pour des appareils portables à cause de leur encombrement supérieur à celui des autres composants électroniques.

4.3.3 Exemples de circuits

Un premier exemple utilise un circuit intégré MAX638 de *Maxim*. Il s'agit d'un montage abaisseur permettant d'obtenir une tension de 5 V à partir d'une batterie de voiture 12 V (figure 4.6).

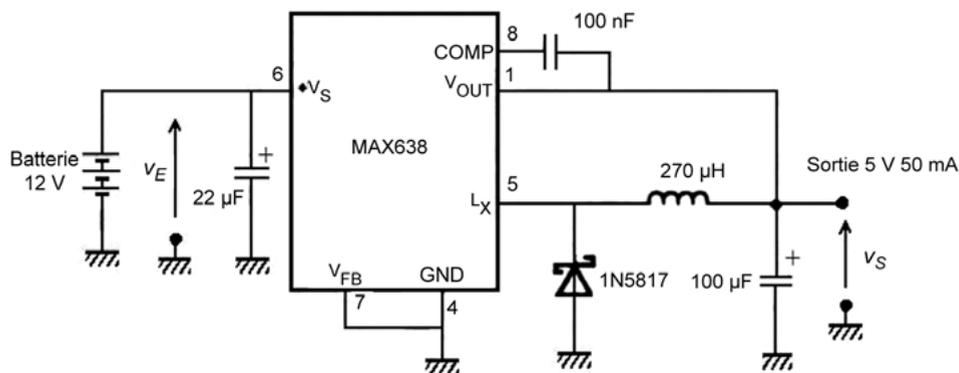


Figure 4.6 – Alimentation 5 V à partir d'une batterie 12 V.

Un deuxième exemple utilise un circuit intégré LT1073-5 de *Linear Technology*. Il s'agit d'un montage élévateur permettant d'obtenir une tension de 5 V à partir d'une pile alcaline 1,5 V (figure 4.7).

Les circuits choisis comme exemples délivrent des courants de sortie modestes, mais les régulateurs à découpage peuvent fournir des courants nettement plus élevés.

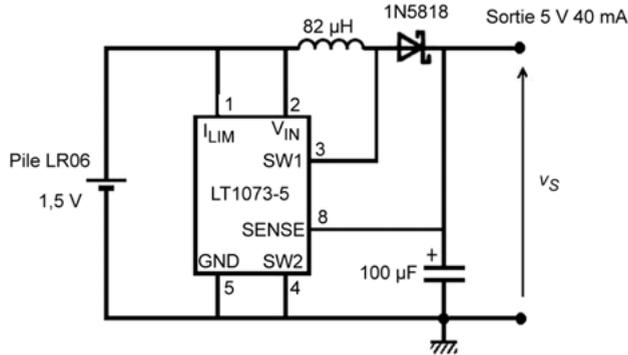


Figure 4.7 – Alimentation 5 V à partir d’une pile 1,5 V.

4.4 Régulateurs à pompe de charges

4.4.1 Principe

Dans le circuit élémentaire d’une pompe de charges (*figure 4.8*), un commutateur double permet de brancher le condensateur de pompage C_1 soit aux bornes de l’alimentation principale E (position 1), soit aux bornes du condensateur de stockage C_2 placé en parallèle de la charge (position 2). Ce commutateur est actionné périodiquement par un générateur de signaux carrés.

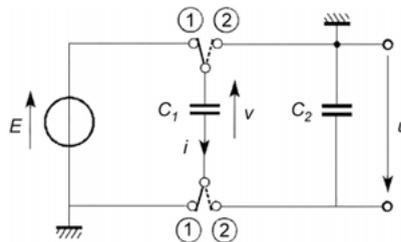


Figure 4.8 – Pompe de charges.

Le transfert d’énergie se fait par répartition des charges entre les deux condensateurs. Après un régime transitoire qui dure quelques périodes de commutation, le régime permanent est atteint :

$$v = E \quad \text{et} \quad u = -E$$

L’intérêt de ce montage élémentaire est de permettre l’inversion de signe de la tension d’alimentation. En effet, comme il n’y a jamais contact direct entre la source E et le circuit d’utilisation, on peut connecter la masse du montage sur l’alimentation principale et sur la charge comme on le désire. Le choix de branchement correspondant au schéma permet d’obtenir une tension de sortie u négative, en gardant comme référence la masse de l’alimentation principale. On peut donc utiliser simultanément les tensions E et $-E$ pour alimenter un circuit intégré

exigeant des tensions symétriques. Il existe des circuits intégrés destinés à réaliser des convertisseurs de tension sans bobinage, avec ou sans régulation.

4.4.2 Utilisation dans une alimentation autonome

Les régulateurs à pompe de charge fonctionnent par découpage, mais ils ne comportent pas de composant inductif : leur principe repose sur un échange de charges entre condensateurs. Ils concilient ainsi un bon rendement et un faible encombrement. Ils sont cependant limités à des courants fournis modestes. Ces caractéristiques sont particulièrement bien adaptées aux alimentations à base de piles ou d'accumulateurs.

4.4.3 Exemples de circuits

Le circuit intégré LTC3251-1.5 de *Linear Technology* est un régulateur abaisseur délivrant une tension de 1,5 V avec un courant maximal de 500 mA (ce qui est relativement élevé pour un régulateur à pompe de charge). On peut par exemple l'utiliser pour abaisser la tension d'un élément d'accumulateur aux ions lithium à un niveau de 1,5 V avec un excellent rendement (*figure 4.9*). Si la borne MD1 est mise à la masse, la borne MD0 sert d'entrée d'inhibition pour bloquer le fonctionnement du régulateur quand sa sortie n'est pas utilisée.

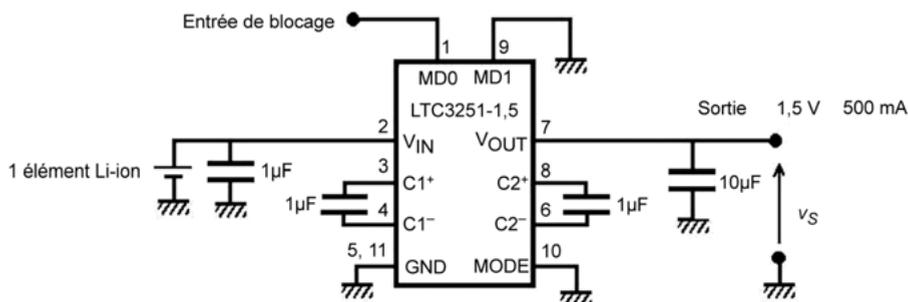


Figure 4.9 – Alimentation 1,5 V à partir d'un accumulateur aux ions lithium.

Le rendement est à peu près deux fois plus élevé que pour un régulateur linéaire remplissant la même fonction.

Autre exemple, le circuit intégré MAX860 de *Maxim* est un convertisseur à pompe de charge sans régulation. Il permet par exemple d'obtenir une tension négative -5 V à partir d'une tension positive 5 V déjà disponible (*figure 4.10*). Le courant de sortie peut atteindre 50 mA.

L'entrée FC permet de choisir entre trois fréquences de commutation. Si cette borne est à la masse, la fréquence est de 50 kHz. La borne $\overline{\text{SHDN}}$ est une entrée d'inhibition pour bloquer le fonctionnement du régulateur quand sa sortie n'est pas utilisée. Le circuit n'est pas régulé, ce qui implique que la tension de sortie dépend de la charge. La valeur typique de la résistance de sortie étant de 12Ω , la tension passe à $-4,4$ V pour une charge consommant 50 mA. Les deux condensa-

teurs doivent être des modèles à faible résistance série. Les capacités indiquées correspondent à un choix classique compte tenu de la fréquence de commutation employée, mais d'autres valeurs sont possibles. En augmentant C_1 , on diminue la résistance de sortie et en augmentant C_2 , on réduit l'ondulation de la tension de sortie.

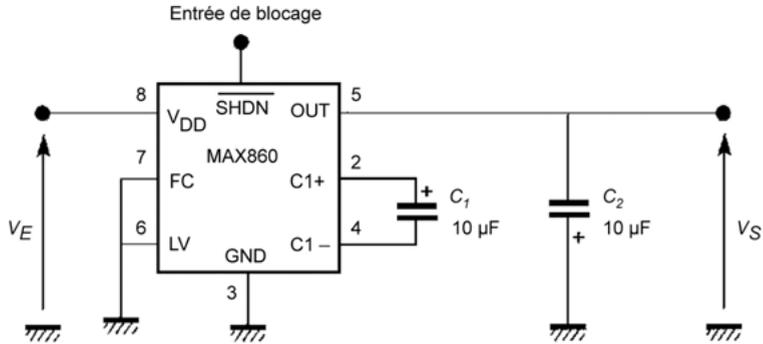


Figure 4.10 – Alimentation non régulée – 5 V à partir d’une source 5 V.

Depuis de nombreuses années, les piles à électrode négative en zinc forment la grande majorité des piles vendues, particulièrement pour les applications grand public. Malgré l'apparition de technologies plus performantes, ces modèles restent très utilisés grâce à leur prix raisonnable.

5.1 Pile Leclanché

La pile Leclanché est un modèle ancien, mais toujours utilisé dans les applications grand public en raison de son faible coût.

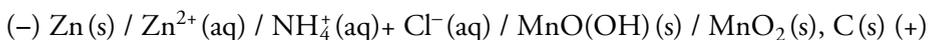
5.1.1 Historique et évolution

La pile Leclanché a pour base l'élément que Georges Leclanché a inventé en 1867 puis perfectionné en 1876. De nombreuses variantes ont été proposées et les performances ont été progressivement améliorées. La pile Leclanché est en usage dans sa forme actuelle depuis 1950. Ce type de pile a été le plus courant pendant une grande partie du XX^e siècle, avant d'être supplanté par la pile alcaline à l'oxyde de manganèse. Il garde néanmoins la deuxième place sur le marché des piles.

5.1.2 Constitution

L'électrode positive active est formée d'oxyde de manganèse(IV) MnO_2 , appelé aussi dioxyde de manganèse, avec un collecteur de courant en graphite. L'électrode négative est en zinc Zn . L'électrolyte est une solution gélifiée de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ et de dichlorure de zinc $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$.

Une telle pile est symbolisée comme suit :



La pile Leclanché est affublée en pratique de noms plus ou moins heureux. Elle est qualifiée de pile saline car le chlorure d'ammonium de l'électrolyte est un « sel ». Elle est également appelée pile sèche parce que l'électrolyte n'est pas un liquide mais un gel, qui reste néanmoins bien humide... Enfin, l'appellation pile zinc-carbone, traduction servile de *zinc-carbon cell* en anglais, se rencontre dans certains catalogues ou sur certains emballages, mais elle est impropre, car c'est le dioxyde de manganèse qui forme la matière active de l'électrode positive, et non le carbone.

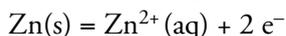
5.1.3 Réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques qui se produisent sont assez complexes. Il est néanmoins possible de donner une description approchée du mécanisme.

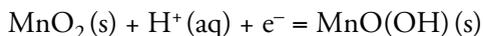
■ Réactions essentielles

Les deux couples oxydant-réducteur qui interviennent principalement dans ce type de pile sont $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ et $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{MnO}(\text{OH})(\text{s})$ et l'électrolyte est acide.

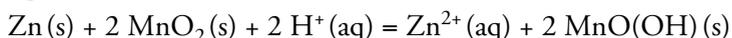
À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le zinc Zn est oxydé en ions zinc(II) Zn^{2+} , le nombre d'oxydation de Zn passant de 0 à II :



À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, l'oxyde de manganèse(IV) MnO_2 est réduit en oxohydroxyde de manganèse(III) $\text{MnO}(\text{OH})$, le nombre d'oxydation de Mn passant de IV à III :

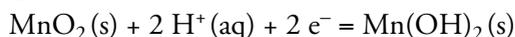


L'équation globale de la réaction d'oxydoréduction est donc la suivante :



■ Réaction pour une décharge profonde

Si la décharge est plus avancée, il se produit ensuite une autre réaction de réduction qui donne naissance à de l'hydroxyde de manganèse(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$, le nombre d'oxydation de Mn passant alors de IV à II :

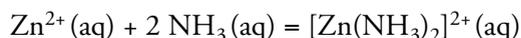


■ Formation de complexes

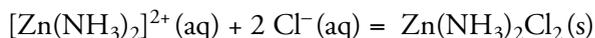
Des réactions supplémentaires font intervenir le chlorure d'ammonium et le dichlorure de zinc de l'électrolyte. Elles sont indispensables au bon fonctionnement de la pile. Les hydrons sont fournis par le chlorure d'ammonium :



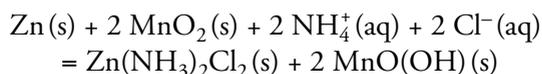
Les molécules d'ammoniac forment des complexes de zinc-diamide $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ avec les ions zinc(II) :



Ces complexes réagissent avec les ions chlore(I) du chlorure d'ammonium pour former du dichlorure de zinc-diamide $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:

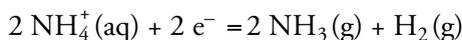


La formation du dichlorure de zinc-diamide $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ qui cristallise dans l'électrolyte permet de limiter la présence gênante de l'ion Zn^{2+} à la surface de l'anode. En prenant en compte ce mécanisme, la réaction globale correspond à l'équation :



■ Formation et absorption des gaz

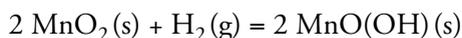
Deux produits gazeux, l'ammoniac et le dihydrogène, sont obtenus par réduction des ions ammonium :



Ces gaz doivent être absorbés dans la pile pour éviter l'augmentation de la pression. Le dichlorure de zinc réagit avec l'ammoniac pour former du chlorure de zinc et d'ammonium :



L'oxyde de manganèse(IV) réagit avec le dihydrogène pour former de l'oxohydroxyde de manganèse(III) $\text{MnO}(\text{OH})$:

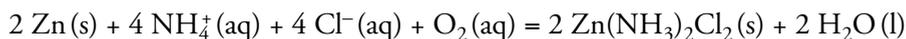


■ Polarisation

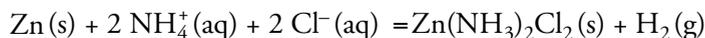
Les performances de la pile Leclanché se dégradent à l'usage pour deux raisons : d'une part, les ions zinc(II) tendent à s'accumuler à l'électrode négative et d'autre part, du dihydrogène se forme à l'électrode positive. On dit que la pile se polarise. Parmi les réactions que nous venons de décrire, certaines ont pour rôle de limiter ces phénomènes. On évite la polarisation de la pile en se débarrassant des produits gênants à mesure qu'ils se forment. Les ions zinc(II) sont éliminés par réaction avec l'ammoniac. Le dihydrogène formé réagit avec l'oxyde de manganèse(IV). Cependant, ces réactions de dépolarisation sont lentes : la pile ne retrouve ses performances qu'après un certain temps d'arrêt de son utilisation. C'est à cause de ce phénomène que les piles Leclanché ne conviennent que pour un usage intermittent. L'oxyde de manganèse(IV) joue ici un double rôle : il est à la fois réactif (il est réduit) et dépolarisant (il agit sur le dihydrogène formé).

■ Autodécharge

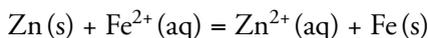
Des réactions parasites entraînent une autodécharge de la pile. Le zinc peut être oxydé par le dioxygène dissous dans l'électrolyte :



Une autre réaction peut conduire à la production de dihydrogène et à l'augmentation de la pression dans l'élément :



Un autre facteur d'autodécharge est la présence d'impuretés métalliques plus oxydantes que le zinc comme le fer, le nickel ou le cuivre. Cela conduit à des réactions telles que :



Du fait de ces réactions, le boîtier en zinc s'amincit lentement, même si la pile n'est pas utilisée. Cette enveloppe peut finir par se percer et elle laisse alors s'écouler l'électrolyte, ce qui peut entraîner des dommages. C'est pour cela qu'il ne faut pas laisser une pile Leclanché dans un appareil qui ne sert pas pendant un certain temps.

5.1.4 Force électromotrice

Le potentiel E_+ de l'électrode positive s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^0$ du couple $\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$, de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités a_{MnO_2} , a_{H^+} et $a_{\text{MnO}(\text{OH})}$ des différentes espèces en présence :

$$E_+ = E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{MnO}(\text{OH})}}{a_{\text{MnO}_2} a_{\text{H}^+}}$$

Le dioxyde de manganèse et l'oxohydroxyde de manganèse forment une solution solide et leurs activités peuvent être assimilées à leurs fractions molaires x_{MnO_2} et $x_{\text{MnO}(\text{OH})}$:

$$E_+ = E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{x_{\text{MnO}(\text{OH})}}{x_{\text{MnO}_2} a_{\text{H}^+}}$$

Le potentiel E_- de l'électrode négative s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ du couple Zn^{2+}/Zn , de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités $a_{\text{Zn}^{2+}}$ et a_{Zn} des espèces en présence :

$$E_- = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

La formule se simplifie en tenant compte du fait que l'activité du solide Zn est égale à 1 :

$$E_- = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

La force électromotrice d'un élément est égale à la différence entre les potentiels des électrodes :

$$E = E_+ - E_-$$

ce qui donne :

$$E = E^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{x_{\text{MnO}(\text{OH})}^2}{x_{\text{MnO}_2}^2 a_{\text{H}^+}^2 + a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

en introduisant la force électromotrice standard de l'élément :

$$E^0 = E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

Les valeurs des potentiels standard $E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^0 = 1,01 \text{ V}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$ lues dans les tables permettent de calculer la force électromotrice standard de l'élément :

$$E^0 = 1,01 - (-0,763)$$

$$E^0 = 1,77 \text{ V}$$

L'évolution des fractions molaires x_{MnO_2} et $x_{\text{MnO(OH)}}$ explique la décroissance régulière de la force électromotrice d'une pile Leclanché lors de sa décharge.

5.1.5 Caractéristiques

La tension nominale d'un élément est de 1,5 V. L'élément fonctionne avec une tension de 1,2 V à 1,6 V. La tension est assez sensible aux paramètres extérieurs. Le coefficient de température est de l'ordre de $4 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. La gamme de température de fonctionnement s'étend de -10°C à 50°C . La durée de stockage peut aller d'un à trois ans à température ordinaire. L'énergie massique est faible, de l'ordre de $65 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'énergie volumique est de l'ordre de $150 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$. La capacité est d'environ 1,2 Ah pour une décharge jusque 0,8 V. La résistance interne est comprise entre $0,3 \Omega$ et 1Ω . Le taux d'autodécharge est de l'ordre de 7 % par an à 20°C . Les piles Leclanché sont peu coûteuses.

La tension d'une pile Leclanché baisse régulièrement au cours du temps (figure 5.1). La chute est assez importante. Le comportement est meilleur lorsque la décharge est intermittente.

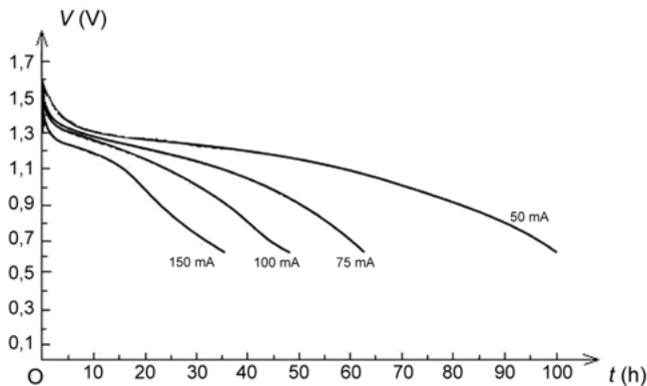


Figure 5.1 – Tension aux bornes d'un élément Leclanché en fonction de la durée de service avec le courant en paramètre (température 20°C , 2 h de décharge par jour).

Un problème propre à la pile Leclanché est que l'enveloppe de zinc s'amincit au cours du temps puisqu'elle participe aux réactions et qu'elle est également attaquée par les réactions d'autodécharge. Quand la pile est laissée longtemps au repos, le boîtier peut finir par se percer et l'électrolyte peut couler dans l'appareil alimenté. La solution étant corrosive, cela peut conduire à des dommages.

5.1.6 Régénération

Bien que les piles ne soient pas conçues pour être rechargées, des essais de régénération partielle de leur charge ont été effectués. Cette possibilité est très limitée pour les piles Leclanché. En effet, si la première réduction de l'oxyde de manganèse (IV) MnO_2 en oxohydroxyde de manganèse(III) MnO(OH) est inversible, la

seconde réduction en hydroxyde de manganèse(II) $Mn(OH)_2$ ne l'est pas. Il faut par ailleurs maîtriser la pression interne des gaz et éviter la formation de courts-circuits. Le circuit de régénération doit tenir compte de ces contraintes et il ne faut surtout pas placer de piles dans un chargeur ordinaire destiné aux accumulateurs. Les tentatives faites pour régénérer la charge des piles Leclanché ne sont guère concluantes.

5.1.7 Construction

Les piles Leclanché sont principalement des modèles cylindriques (*figure 5.2*).

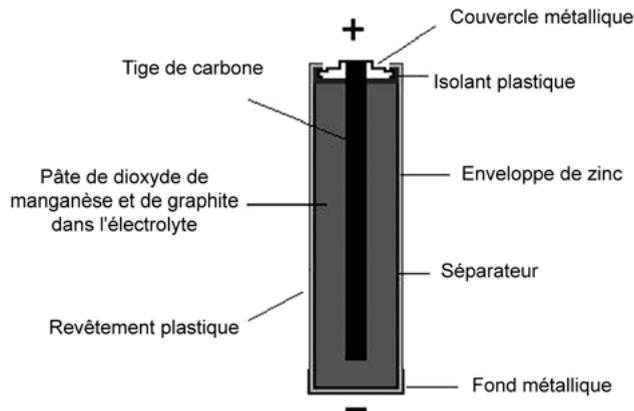


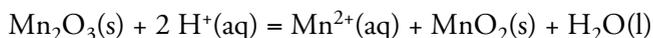
Figure 5.2 – Pile Leclanché cylindrique.

L'électrode négative en zinc constitue aussi le boîtier de la pile. Il s'agissait autrefois de zinc amalgamé, mais cet alliage zinc-mercure n'est plus utilisé pour des raisons de protection de l'environnement. Les anciennes piles Leclanché contenaient 0,6 % de mercure formant un amalgame avec le zinc pour éviter l'oxydation du zinc par l'eau avec dégagement de dihydrogène. Les fabricants des pays développés ont cessé d'employer le mercure dans les piles Leclanché en 1993. On utilise maintenant un produit fluoré polyéthoxylé dans le séparateur.

L'électrode positive est formée d'un mélange de dioxyde de manganèse et de graphite mouillé par l'électrolyte. Le graphite est utilisé car c'est un bon conducteur et qu'il ne participe pas aux réactions chimiques et ne s'oxyde donc pas. Il permet de pallier la conductivité assez faible du dioxyde de manganèse. Le rapport entre la quantité de dioxyde de manganèse et la quantité de carbone varie entre 10 et 3, et même 1 pour certains modèles particuliers. Le mélange occupe un cylindre au centre duquel est insérée une tige de carbone qui sert de collecteur de courant.

Le dioxyde de manganèse peut être naturel ou obtenu par synthèse chimique. La variété naturelle de MnO_2 n'a pas en général une pureté suffisante et ne possède pas la structure cristalline adaptée. Pour être utilisable, MnO_2 doit présenter la structure α ou γ à des teneurs de 75 % à 95 %. Le minerai le plus courant, la pyrolusite (β - MnO_2) doit donc subir un traitement préalable. Une méthode de purification consiste à transformer MnO_2 en Mn_2O_3 par traitement thermique puis

à soumettre le produit à une attaque acide pour obtenir le dioxyde de manganèse purifié. En milieu acide, Mn_2O_3 se dismute pour donner Mn^{2+} et MnO_2 . C'est une réaction de lixiviation (attaque d'un minerai par une solution acide) :



La pureté du dioxyde de manganèse utilisé est un facteur déterminant pour la qualité de la pile. Les modèles plus performants (et bien sûr plus chers) emploient du dioxyde de manganèse électrolytique.

L'électrolyte est une solution de chlorure d'ammonium et de dichlorure de zinc qui imprègne une pâte gélatineuse. La composition massique typique de l'électrolyte est de 26 % de chlorure d'ammonium, de 8,8 % de dichlorure de zinc et de 65,2 % d'eau. Il s'y ajoute une petite quantité d'un produit inhibiteur de corrosion. Le séparateur est formé de papier kraft traité.

Pour éviter de consommer tout le zinc qui sert de boîtier, l'oxyde de manganèse(IV) est le réactif limitant. La pile est donc usée lorsque tout le dioxyde de manganèse est consommé.

Les éléments sont branchés en série pour former des piles de tension multiple de 1,5 V. Par exemple, six éléments peuvent être montés en série pour réaliser une pile 9 V. Le format des piles Leclanché est normalisé par la Commission électrotechnique internationale (CEI) et par l'*American National Standards Institute* (ANSI) (tableau 5.1).

Tableau 5.1 – Principaux formats des piles Leclanché.

CEI	ANSI	Tension (V)	Dimensions (mm)
R1	N	1,5	∅ 12 × L 30,2
R3	AAA	1,5	∅ 10,5 × L 44,5
R6	AA	1,5	∅ 14,5 × L 50,5
R14	C	1,5	∅ 26,2 × L 50
R20	D	1,5	∅ 34,2 × L 61,5
R61	PP3	1,5	∅ 8,3 × L 42,8
6F22	AAAA	9	26,5 × 17,5 × 48,5
3R12		4,5	67 × 62 × 22

5.1.8 Applications

Malgré son ancienneté, la pile Leclanché est encore utilisée de nos jours grâce à son faible coût. Des milliards d'exemplaires sont fabriqués chaque année. La pile Leclanché permet d'alimenter les appareils qui ne fonctionnent que par intermittence comme les lampes de poche, les appareils de radio ou certains jouets. Cependant, dans les applications qui exigent un débit prolongé, la pile Leclanché est supplantée par la pile alcaline dont les performances sont bien supérieures.

5.2 Pile alcaline à l'oxyde de manganèse

La pile alcaline à l'oxyde de manganèse présente des performances notablement améliorées par rapport à la pile Leclanché, pour un coût un peu supérieur.

5.2.1 Historique et évolution

La pile alcaline à l'oxyde de manganèse est commercialisée sous sa forme actuelle depuis la fin des années 1950 et son développement date des années 1960 et 1970. Elle constitue de loin la technologie la plus répandue aujourd'hui puisqu'elle occupe à peu près 75 % du marché français.

5.2.2 Constitution

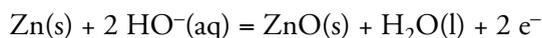
L'électrode positive est en oxyde de manganèse(IV) MnO_2 avec du graphite en poudre. L'électrode négative est constituée de zinc Zn en poudre. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium $\text{K}^+ + \text{HO}^-$ avec divers additifs. La pile à l'oxyde de manganèse est qualifiée d'alcaline car elle fonctionne en milieu basique.

5.2.3 Réactions électrochimiques

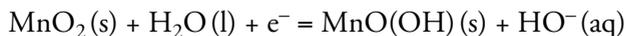
Les réactions sont complexes et elles dépendent des conditions et en particulier de l'état de charge de la pile. Nous allons commencer par une théorie simplifiée ne prenant en compte que les réactions prépondérantes qui se produisent dans des conditions de charge moyenne, puis nous préciserons ensuite les choses.

■ Réactions essentielles

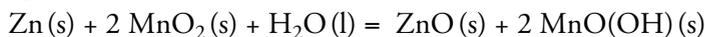
À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le zinc Zn est oxydé en oxyde de zinc ZnO , le nombre d'oxydation du zinc passant de 0 à II :



À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, l'oxyde de manganèse(IV) MnO_2 est réduit en oxohydroxyde de manganèse(III) MnO(OH) , le nombre d'oxydation du manganèse passant de IV à III :

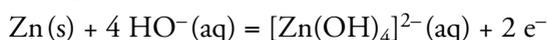


La réaction globale est ainsi :



■ Évolution des réactions selon l'état de charge

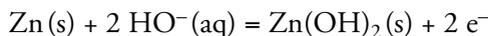
En réalité, les réactions mises en jeu sont plus nombreuses. Les produits obtenus à l'électrode négative dépendent de l'état de charge de la pile. Au début de la décharge, la concentration en ions hydroxyde HO^- est élevée et il se forme, après divers intermédiaires, un complexe anionique, l'ion tétrahydroxozincate $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$:



Ensuite, quand l'électrolyte est saturé en ions tétrahydroxozincates, il apparaît de l'oxyde de zinc ZnO :



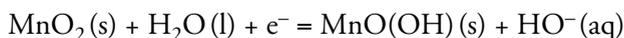
Enfin, pour une décharge avancée, la concentration en ions hydroxyde HO⁻ est faible et il se forme de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂ :



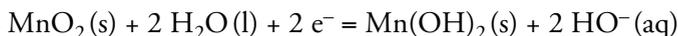
L'hydroxyde de zinc se transforme ensuite lentement en oxyde de zinc ZnO :



À l'électrode positive, l'oxyde de manganèse(IV) MnO₂ est d'abord réduit comme nous l'avons indiqué :



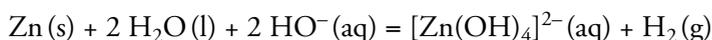
Dans certaines conditions, la réduction peut se poursuivre pour produire de l'hydroxyde de manganèse(II) Mn(OH)₂, le nombre d'oxydation du manganèse passant de IV à II :



La courbe de décharge d'une pile alcaline au dioxyde de manganèse-zinc présente deux zones distinctes qui correspondent aux deux étapes de réduction du manganèse.

■ Autodécharge

Le zinc de l'électrode négative qui est caractérisé par une valeur très négative du potentiel standard du couple Zn²⁺/Zn (-0,76 V) réduit l'eau et engendre un dégagement de dihydrogène. En solution fortement basique, le zinc donne naissance à un complexe :



Toutefois, la cinétique de cette réaction est ralentie grâce à l'emploi d'un inhibiteur de sorte que la corrosion du métal est lente.

5.2.4 Force électromotrice

Le potentiel E_+ de l'électrode positive s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{MnO}_2/\text{MnO(OH)}}^0$ du couple MnO₂/MnO(OH), de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités $a_{\text{MnO(OH)}}$, a_{HO^-} , a_{MnO_2} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ des différentes espèces en présence :

$$E_+ = E_{\text{MnO}_2/\text{MnO(OH)}}^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{MnO(OH)}} a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{MnO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

L'activité du solvant H₂O est égale à 1. Le dioxyde de manganèse et l'oxohydroxyde de manganèse forment une solution solide et leurs activités peuvent être assimilées à leurs fractions molaires x_{MnO_2} et $x_{\text{MnO(OH)}}$:

$$E_+ = E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^{\circ} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{x_{\text{MnO}(\text{OH})} a_{\text{HO}^-}}{x_{\text{MnO}_2}}$$

Le potentiel E_- de l'électrode négative s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ}$ du couple ZnO/Zn , de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités a_{ZnO} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{Zn} , a_{HO^-} et des espèces en présence :

$$E_- = E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{ZnO}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{HO}^-}^2}$$

La formule se simplifie en tenant compte du fait que les activités des solides Zn et ZnO et du solvant H_2O sont égales à 1 :

$$E_- = E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{\text{HO}^-}$$

La force électromotrice d'un élément est égale à la différence entre les potentiels des électrodes :

$$E = E_+ - E_-$$

ce qui donne :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{x_{\text{MnO}(\text{OH})}^2}{x_{\text{MnO}_2}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

en introduisant la force électromotrice standard de l'élément :

$$E^{\circ} = E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^{\circ} - E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ}$$

Les valeurs des potentiels standard $E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^{\circ} = 0,30\text{V}$ et $E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ} = -1,26\text{V}$ lues dans les tables permettent de calculer la force électromotrice standard de l'élément :

$$E^{\circ} = 0,30 - (-1,26)$$

$$E^{\circ} = 1,56\text{V}$$

5.2.5 Caractéristiques

Les performances des piles alcalines à l'oxyde de manganèse(IV) sont bien supérieures à celles des piles Leclanché, pour un coût un peu plus élevé. En particulier, la durée d'utilisation est bien supérieure (figure 5.3).

La tension nominale d'un élément est 1,5 V. La tension à vide est comprise entre 1,5 V et 1,6 V, la tension en fonctionnement s'étend de 1,15 V à 1,3 V et la tension en fin d'utilisation descend à 0,9 V. La tension chute plus ou moins vite selon la résistance de décharge (figure 5.4).

La gamme de température de fonctionnement s'étend de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. La durée de stockage peut aller jusqu'à quatre ans à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'énergie massique vaut de $90\text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ à $105\text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'énergie volumique vaut de $325\text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ à $470\text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$. La capacité est de l'ordre de 2,8 Ah pour une décharge jusque

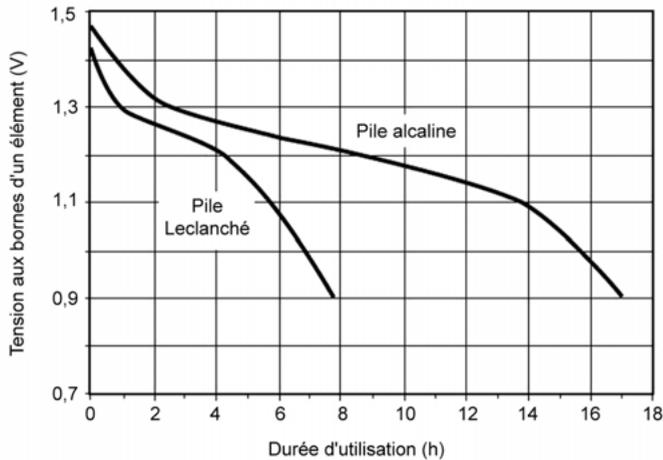


Figure 5.3 – Comparaison des caractéristiques d'une pile alcaline à l'oxyde de manganèse et d'une pile Leclanché (débit dans une résistance de 10Ω pendant 1 h par jour).

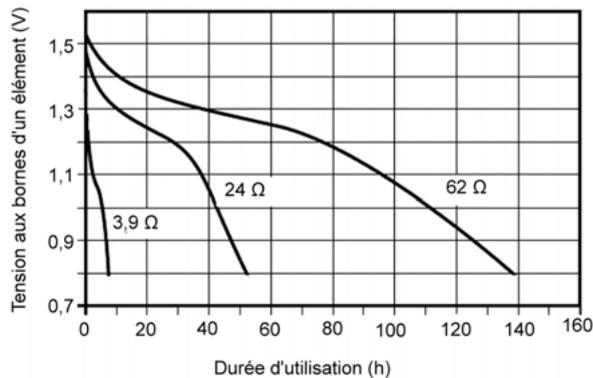


Figure 5.4 – Tension aux bornes d'un élément alcalin à l'oxyde de manganèse en fonction de la durée de service avec la résistance de décharge en paramètre (à 20°C).

0,8 V. La résistance interne est d'environ $0,15 \Omega$. Le taux d'autodécharge est de l'ordre de 0,2 % par mois à 20°C .

Les avantages de la pile alcaline à l'oxyde de manganèse(IV) par rapport à la pile Leclanché sont les suivants :

- une énergie massique plus élevée ;
- une meilleure étanchéité car le zinc ne constitue plus le boîtier extérieur ;
- une durée de stockage plus longue ;
- la possibilité d'un débit prolongé ;
- une résistance interne plus faible ;
- un meilleur comportement aux températures basses ;
- une capacité plus importante car elle renferme plus d'oxydant MnO_2 et de réducteur Zn dans le même volume.

Le seul inconvénient de la pile alcaline à l'oxyde de manganèse(IV) par rapport à la pile Leclanché est son prix de vente plus élevé. Celui-ci est dû à l'utilisation de poudre de zinc à la place du zinc, d'oxyde de manganèse(IV) à préparation électrolytique et d'un électrolyte alcalin. Cependant, compte tenu de sa capacité plus élevée et donc de sa plus grande durée, la pile alcaline a un coût d'utilisation inférieur à celui de la pile Leclanché.

5.2.6 Régénération

Nous avons déjà signalé que bien que les piles ne soient pas conçues pour être rechargées, une régénération partielle peut parfois être possible. C'est le cas pour les piles alcalines à l'oxyde de manganèse dans certaines conditions, même si les fabricants indiquent toujours par précaution : « Ne pas recharger ». Si la décharge est limitée à 20 à 30 % de la capacité de la pile, plusieurs dizaines de cycles de charges et décharges sont possibles. La limite de décharge correspond à une tension qui ne descend pas en dessous d'un seuil de l'ordre de 1,25 V. Il ne s'agit donc pas d'une véritable recharge comme pour un accumulateur, mais d'une régénération limitée de la pile. La charge doit être lente et il ne faut pas que la tension dépasse une limite de l'ordre de 1,70 V. Il est donc indispensable d'utiliser un chargeur respectant ces conditions, et surtout ne pas mettre une pile alcaline dans n'importe quel chargeur destiné aux accumulateurs. Cette possibilité de régénération des piles alcalines ne doit donc être utilisée qu'avec précaution. Il faut toujours garder à l'esprit les risques dus à la formation de gaz et à la possibilité de courts-circuits provoqués par des dendrites.

Depuis quelques années, on trouve dans le commerce des piles alcalines à l'oxyde de manganèse qualifiées de rechargeables qui ont été conçues pour exploiter cette possibilité de régénération. Elles présentent des avantages par rapport aux accumulateurs classiques : elles sont vendues chargées, elles présentent un faible taux d'autodécharge et elles délivrent une tension de 1,5 V comme les piles ordinaires. Le fabricant affirme qu'il est possible de les recharger 500 fois. On constate ici les limites de la classification habituelle qui distingue les piles et les accumulateurs puisque ces générateurs électrochimiques présentent des caractéristiques qui les rapprochent des piles, tout en autorisant une recharge, ce qui en fait des accumulateurs.

5.2.7 Construction

Même si les matériaux actifs des piles alcalines à l'oxyde de manganèse et ceux des piles Leclanché sont identiques, les deux technologies diffèrent par la nature de l'électrolyte et par la construction.

L'électrode positive est en oxyde de manganèse(IV) électrolytique pour assurer une grande pureté. Du graphite en poudre est ajouté pour assurer une bonne conduction. Le collecteur de courant est constitué d'un premier boîtier en acier. L'électrode négative est constituée de zinc très pur en poudre. Le zinc est purifié par distillation ou par une méthode électrochimique. Il s'agissait autrefois de zinc amalgamé, mais depuis 1993 dans les pays développés, cet alliage zinc-mercure n'est plus utilisé pour protéger l'environnement et les piles actuelles sont sans

mercure. Un ajout d'indium ou d'aluminium évite la corrosion. La pâte anodique est constituée de dérivés de cellulose et de polyacrylate. Le collecteur d'électrons est une tige centrale en acier. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium 35 % à 52 %.

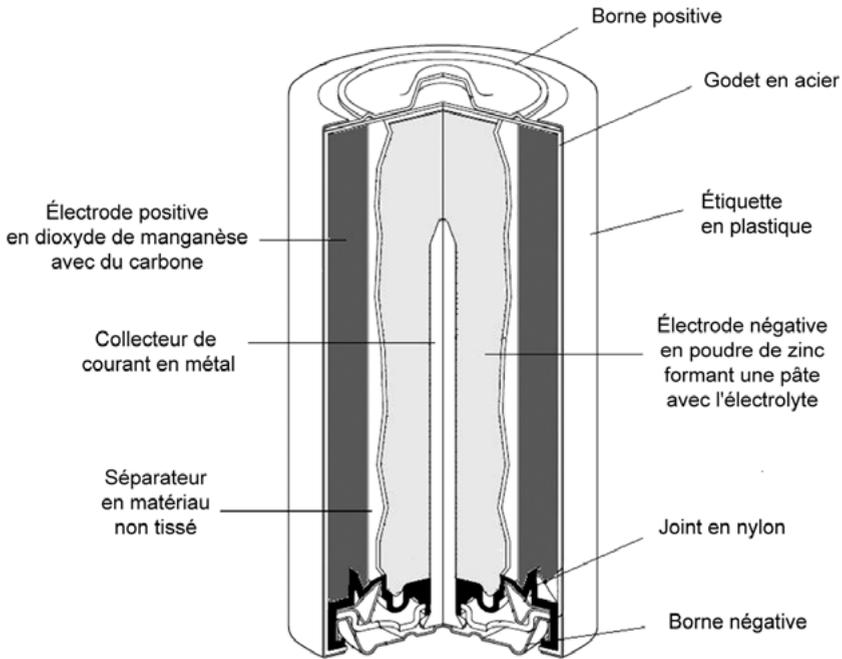


Figure 5.5 – Pile alcaline à l'oxyde de manganèse.

Les différences entre les piles alcalines au dioxyde de manganèse et les piles Leclanché sont essentiellement les suivantes :

- le zinc de l'électrode négative est en poudre dans la pile alcaline à l'oxyde de manganèse alors qu'il est massif dans la pile Leclanché où il forme le boîtier ;
- l'électrolyte est une solution basique d'hydroxyde de potassium dans la pile alcaline à l'oxyde de manganèse alors que c'est une solution acide de chlorure d'ammonium et de dichlorure de zinc dans la pile Leclanché ;
- le réactif en défaut est le zinc dans la pile alcaline au dioxyde de manganèse alors que c'est le manganèse dans la pile Leclanché ;
- l'électrode positive d'oxyde de manganèse(IV) est à l'extérieur de l'électrode négative de zinc dans la pile alcaline à l'oxyde de manganèse alors qu'elle est à l'intérieur dans la pile Leclanché.

À partir d'un élément de tension nominale 1,5 V ou de plusieurs éléments branchés en série, on réalise les piles standard N, AAA, AA, C, D et PP3.

Le format des piles alcalines à l'oxyde de manganèse est normalisé par la Commission électrotechnique internationale (CEI) et par l'*American National Standards Institute* (ANSI) (tableau 5.2).

Tableau 5.2 – Principaux formats des piles alcalines à l'oxyde de manganèse.

CEI	ANSI	Tension (V)	Dimensions (mm)
LR1	N	1,5	∅ 12 × L 30,2
LR3	AAA	1,5	∅ 10,5 × L 44,5
LR6	AA	1,5	∅ 14,5 × L 50,5
LR14	C	1,5	∅ 26,2 × L 50
LR20	D	1,5	∅ 34,2 × L 61,5
LR61	PP3	1,5	∅ 8,3 × L 42,8
4LR61		6	
6LR61	AAAA	9	26,5 × 17,5 × 48,5
3LR12		4,5	67 × 62 × 22

5.2.8 Applications

Les piles alcalines à l'oxyde de manganèse sont adaptées aux applications en service continu car elles permettent un débit important et prolongé. Elles conviennent pour une consommation de courant de 5 mA à 2 A. On les rencontre dans les lampes de poche, les appareils de radio, les lecteurs de CD, les alarmes, les jeux et les appareils photo.

5.3 Pile à l'oxyde de mercure

5.3.1 Historique

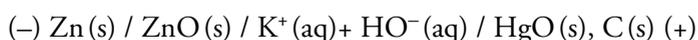
La pile à l'oxyde de mercure, appelée aussi pile Ruben-Mallory, est commercialisée depuis les années 1930.

Les piles au mercure sont interdites en Europe et aux États-Unis pour la protection de l'environnement. Dans l'Union européenne, c'est la directive 98/101/CE du 22 décembre 1998 qui précise les choses :

« Les États membres interdisent, à partir du 1^{er} janvier 2000 au plus tard, la mise sur le marché de piles et accumulateurs contenant plus de 0,0005 % en poids de mercure, y compris dans les cas où ces piles et accumulateurs sont incorporés dans des appareils. Les piles de type "bouton" ou les piles composées d'éléments de type "bouton" ne contenant pas plus de 2 % en poids de mercure ne sont pas soumises à cette interdiction. »

5.3.2 Constitution

La pile à l'oxyde de mercure est symbolisée par :



La pile à l'oxyde de mercure n'est disponible que comme pile bouton (*figure 5.6*).

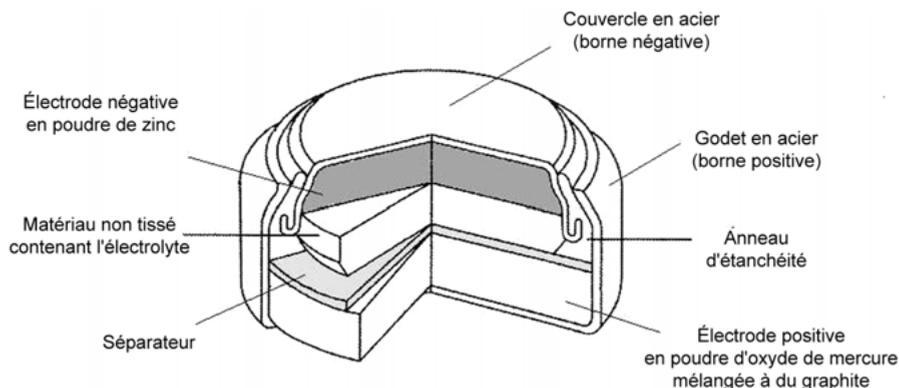


Figure 5.6 – Pile bouton à l'oxyde de mercure.

L'électrode positive est constituée d'oxyde de mercure mêlé à de la poudre de graphite, en contact avec un bac en acier. L'électrode négative est formée de zinc en poudre amalgamé en contact avec un couvercle métallique. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium ($K^+ + HO^-$). Des séparateurs sont constitués d'un non tissé synthétique et d'une membrane microporeuse.

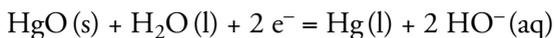
5.3.3 Réactions chimiques

■ Réactions essentielles

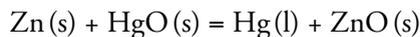
À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le zinc Zn est oxydé en oxyde de zinc ZnO, le nombre d'oxydation du zinc passant de 0 à II :



À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, l'oxyde de mercure(II) HgO est réduit en mercure Hg, le nombre d'oxydation du mercure passant de II à 0 :

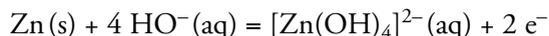


La réaction globale est ainsi :



■ Autres réactions

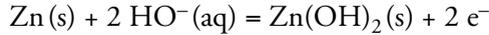
Comme pour la pile alcaline au dioxyde de manganèse, les produits obtenus à l'électrode négative dépendent de l'état de charge de la pile. Au début de la décharge, la concentration en ions hydroxyde HO^- est élevée et il se forme, après divers intermédiaires, un complexe anionique, l'ion tétrahydroxozincate $[Zn(OH)_4]^{2-}$:



Ensuite, quand l'électrolyte est saturé en ions tétrahydroxozincates, il apparaît de l'oxyde de zinc ZnO :



Enfin, pour une décharge avancée, la concentration en ions hydroxyde HO^- est faible et il se forme de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



L'hydroxyde de zinc se transforme ensuite lentement en oxyde de zinc ZnO :



5.3.4 Force électromotrice

Le potentiel E_+ de l'électrode positive s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0$ du couple HgO/Hg , de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités a_{Hg} , a_{HO^-} , a_{HgO} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ des différentes espèces en présence :

$$E_+ = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{Hg}} a_{\text{HO}^-}^2}{a_{\text{HgO}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La formule se simplifie en tenant compte du fait que les activités des formes condensées Hg et HgO et du solvant H_2O sont égales à 1 :

$$E_+ = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{\text{HO}^-}$$

Le potentiel E_- de l'électrode négative s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^0$ du couple ZnO/Zn , de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités a_{Zn} , a_{HO^-} , a_{ZnO} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ des espèces en présence :

$$E_- = E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{Zn}} a_{\text{HO}^-}^2}{a_{\text{ZnO}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La formule se simplifie en tenant compte du fait que les activités des solides Zn et ZnO et du solvant H_2O sont égales à 1 :

$$E_- = E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{\text{HO}^-}$$

La force électromotrice d'un élément est égale à la différence entre les potentiels des électrodes :

$$E = E_+ - E_-$$

ce qui donne :

$$E = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^0$$

Les valeurs des potentiels standard $E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 = 0,098 \text{ V}$ et $E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^0 = -1,26 \text{ V}$ lues dans les tables permettent de calculer la force électromotrice standard de l'élément :

$$E = 0,098 - (-1,26)$$

$$E = 1,36 \text{ V}$$

La force électromotrice de la pile est indépendante de la concentration de l'électrolyte.

5.3.5 Caractéristiques

Les piles à l'oxyde de mercure sont presque exclusivement des piles boutons, caractérisées par une tension de décharge constante (environ 1,35 V) diminuant rapidement lorsque la pile est épuisée. L'élément fonctionne avec une tension de 1,2 V à 1,4 V. L'énergie massique est de l'ordre de $100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'énergie volumique est élevée, de l'ordre de $400 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$. Le coût est dans la gamme moyenne. La gamme de température de fonctionnement est $0 \text{ }^\circ\text{C}$ à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, et la durée de vie à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ va jusqu'à quatre ans.

5.3.6 Applications

Les piles boutons à l'oxyde de mercure conviennent pour de faibles consommations de courant de 0,1 mA à 5 mA, avec des charges soit continues, soit intermittentes. Grâce à leur petite taille et à leur gamme de tension étroite, les piles à l'oxyde de mercure ont été utilisées dans les appareils d'aide auditive, les stimulateurs cardiaques, les alarmes, les appareils photo et les montres.

Cependant, cette technologie est aujourd'hui obsolète en raison des réglementations élaborées à cause des dangers du mercure.

5.3.7 Risques pour l'environnement

Les piles boutons à l'oxyde de mercure contenaient 30 % de mercure, métal particulier toxique pour l'homme.

5.3.8 Remplacement des piles à l'oxyde de mercure

En raison des risques de pollution, les piles boutons à l'oxyde de mercure ont été progressivement remplacées par d'autres technologies. Le durcissement des réglementations a conduit à une disparition presque totale du mercure dans les piles. Dans des applications comme les stimulateurs cardiaques, les piles au mercure sont aujourd'hui remplacées par des piles au lithium.

5.4 Pile à l'oxyde d'argent

Les piles à l'oxyde d'argent sont intéressantes car elles peuvent débiter un courant important avec une tension constante.

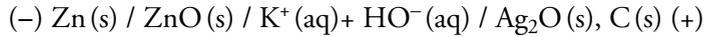
5.4.1 Historique et évolution

Alessandro Volta avait déjà expérimenté une pile utilisant l'oxyde d'argent et le zinc au début du XIX^e siècle. Cependant, ce sont les travaux du professeur français Henri André qui ont permis l'apparition en 1941 d'une pile à l'oxyde d'argent

d'utilisation pratique. Les piles boutons à l'oxyde d'argent sont commercialisées depuis les années 1970.

5.4.2 Constitution

La pile à l'oxyde d'argent est symbolisée par :



L'électrode positive est constituée de poudre d'oxyde d'argent(I) mélangée à du graphite et elle est en contact avec le boîtier qui forme la borne positive de la pile. On utilise l'oxyde monovalent car c'est le plus stable et l'ajout de graphite permet d'améliorer la conductivité. L'électrode négative est en poudre de zinc mélangée avec un gel qui est dissous dans l'électrolyte et elle est en contact avec le couvercle qui forme la borne négative de la pile. L'électrolyte est une solution concentrée d'hydroxyde de potassium saturée en ions zincates. Un film polymère joue le rôle de séparateur. Le boîtier est en acier nickelé et le couvercle est composé de couches feuilletées de cuivre, étain, acier et nickel. Un joint isolant empêche le contact entre les deux (*figure 5.7*).

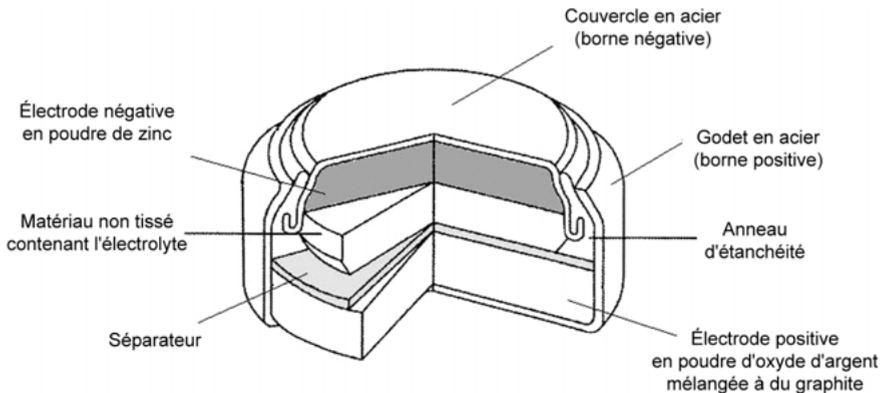


Figure 5.7 – Pile bouton à l'oxyde d'argent.

Le zinc se corrompt en solution alcaline et la quantité de zinc consommée diminue la capacité de la pile. La corrosion entraîne aussi une électrolyse produisant du dihydrogène qui augmente la pression interne de la pile. Du mercure peut être ajouté au zinc pour limiter ce phénomène : les piles classiques à l'oxyde d'argent contiennent 0,5 % de mercure. Toutefois, il existe aujourd'hui des piles à l'oxyde d'argent qui n'utilisent plus de mercure.

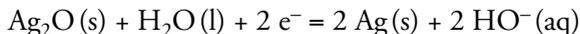
5.4.3 Réactions électrochimiques

■ Réactions essentielles

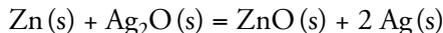
À l'électrode négative, le zinc Zn est oxydé en oxyde de zinc ZnO, le nombre d'oxydation du zinc passant de 0 à II :



À l'électrode positive, l'oxyde d'argent(I) Ag_2O est réduit en argent Ag , le nombre d'oxydation de l'argent passant de I à 0 :

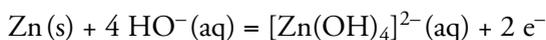


La réaction globale est ainsi :



■ Autres réactions

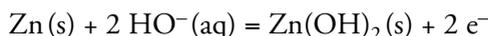
Comme pour la pile alcaline au dioxyde de manganèse, les produits obtenus à l'électrode négative dépendent de l'état de charge de la pile. Au début de la décharge, la concentration en ions hydroxyde HO^- est élevée et il se forme, après divers intermédiaires, un complexe anionique, l'ion tétrahydroxozincate $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$:



Ensuite, quand l'électrolyte est saturé en ions tétrahydroxozincates, il apparaît de l'oxyde de zinc ZnO :



Enfin, pour une décharge avancée, la concentration en ions hydroxyde HO^- est faible et il se forme de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



L'hydroxyde de zinc se transforme ensuite lentement en oxyde de zinc ZnO :



5.4.4 Force électromotrice

Le calcul est identique à celui qui a été fait pour la pile à l'oxyde de mercure. On obtient numériquement :

$$E = E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ}$$

$$E = 0,342 - (-1,26)$$

$$E = 1,60 \text{ V}$$

La force électromotrice de la pile est indépendante de la concentration de l'électrolyte.

5.4.5 Caractéristiques

L'élément fonctionne avec une gamme de tension très étroite de 1,50 V à 1,55 V. Comme la concentration en ions hydroxyde de l'électrolyte ne change pas, la tension reste pratiquement constante pendant toute la durée de vie de la pile, ce qui est un avantage important (*figure 5.8*).

La gamme de température de fonctionnement est de 0 °C à 50 °C. La tension varie linéairement avec la température. La durée de vie est de plusieurs milliers d'heures en utilisation continue. La durée de stockage est de plusieurs années à température ordinaire. Le coût est relativement élevé.

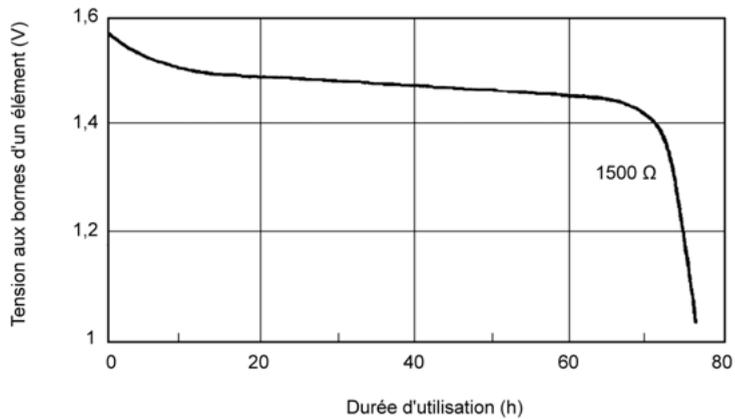


Figure 5.8 – Tension aux bornes d'un élément à l'oxyde d'argent en fonction de la durée de service avec une résistance de décharge de 1 500 Ω (à 20 °C).

5.4.6 Applications

Le coût élevé des matériaux limite pratiquement l'emploi de la technologie oxyde d'argent aux piles boutons. Celles-ci conviennent pour des consommations de courant comprises entre 0,1 mA et 5 mA, que ce soit continu ou intermittent. Leur petite taille et leur gamme de tension très étroite les rendent idéales pour une utilisation dans les montres, les calculatrices, les petits thermomètres, les stimulateurs cardiaques et les aides auditives.

5.5 Pile alcaline air-zinc

5.5.1 Historique et évolution

Le système air-zinc est connu depuis le début du XX^e siècle. La pile bouton de cette technologie est commercialisée depuis le milieu des années 1970.

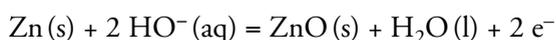
5.5.2 Constitution

L'électrode négative est constituée de poudre de zinc et l'électrode positive utilise le dioxygène de l'air. L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium $K^+ + HO^-$.

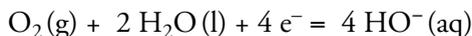
5.5.3 Réactions chimiques

■ Réactions essentielles

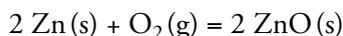
À l'électrode négative, le zinc Zn est oxydé en oxyde de zinc ZnO, le nombre d'oxydation du zinc passant de 0 à II :



À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène de l'air O_2 est réduit en ions hydroxyde HO^- :

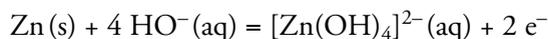


La réaction globale est ainsi :

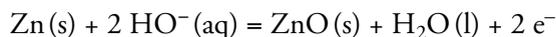


■ Autres réactions

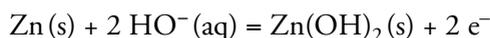
Comme pour la pile alcaline au dioxyde de manganèse, les produits obtenus à l'électrode négative dépendent de l'état de charge de la pile. Au début de la décharge, la concentration en ions hydroxyde HO^- est élevée et il se forme, après divers intermédiaires, un complexe anionique, l'ion tétrahydroxozincate $[Zn(OH)_4]^{2-}$:



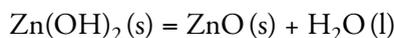
Ensuite, quand l'électrolyte est saturé en ions tétrahydroxozincates, il apparaît de l'oxyde de zinc ZnO :



Enfin, pour une décharge avancée, la concentration en ions hydroxyde HO^- est faible et il se forme de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$:



L'hydroxyde de zinc se transforme ensuite lentement en oxyde de zinc ZnO :



5.5.4 Force électromotrice

Le potentiel E_+ de l'électrode positive s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard E_{O_2/HO^-}^0 du couple O_2/HO^- , de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités a_{HO^-} , a_{O_2} et a_{H_2O} des différentes espèces :

$$E_+ = E_{O_2/HO^-}^0 - \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{HO^-}^4}{a_{O_2} a_{H_2O}^2}$$

La formule se simplifie en tenant compte du fait que l'activité du solvant H_2O est égale à 1 et que l'activité du dioxygène est égale au quotient de sa pression p_{O_2} par la pression standard p° :

$$E_+ = E_{O_2/HO^-}^0 - \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{HO^-}^4 p^\circ}{p_{O_2}}$$

Le potentiel E_- de l'électrode négative s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{ZnO/Zn}^0$ du couple ZnO/Zn , de la constante molaire

des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités a_{Zn} , a_{HO^-} , a_{ZnO} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ des espèces en présence :

$$E_- = E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{Zn}} a_{\text{HO}^-}^2}{a_{\text{ZnO}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La formule se simplifie en tenant compte du fait que les activités des solides Zn et ZnO et du solvant H_2O sont égales à 1 :

$$E_- = E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{\text{HO}^-}$$

La force électromotrice d'un élément est égale à la différence entre les potentiels des électrodes :

$$E = E_+ - E_-$$

ce qui donne :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\circ}}$$

en introduisant la force électromotrice standard de l'élément :

$$E^{\circ} = E_{\text{O}_2/\text{HO}^-}^{\circ} - E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ}$$

Les valeurs des potentiels standard $E_{\text{O}_2/\text{HO}^-}^{\circ} = 0,40 \text{ V}$ et $E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^{\circ} = -1,26 \text{ V}$ lues dans les tables permettent de calculer la force électromotrice standard de l'élément :

$$E^{\circ} = 0,40 - (-1,26)$$

$$E^{\circ} = 1,66 \text{ V}$$

5.5.5 Caractéristiques

Un élément fonctionne avec une gamme de tension de 1,2 V à 1,4 V. La courbe de décharge est relativement plate (figure 5.9).

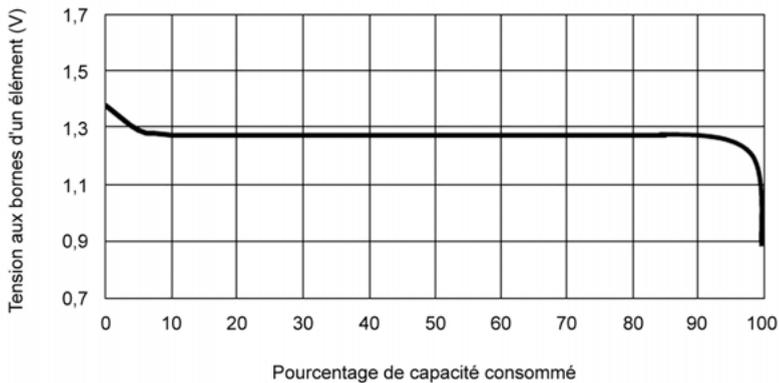


Figure 5.9 – Courbe de décharge.

La résistance interne est pratiquement constante. L'énergie massique est très élevée (110 à 200 Wh · kg⁻¹). Le coût est dans la gamme moyenne. La température de fonctionnement est comprise entre - 10 °C et 50 °C et la durée de stockage est presque illimitée tant que le cachet est inviolé. Les piles boutons alcalines air-zinc conviennent pour des consommations de courant de 1 mA à 10 mA, avec des charges intermittentes ou continues. La durée de service est relativement courte en raison des caractéristiques de forte autodécharge, mais la fin de service peut être précisément estimée en raison du courant de décharge régulier.

5.5.6 Construction

La pile alcaline air-zinc se rencontre essentiellement sous forme de pile bouton (*figure 5.10*). L'électrode négative est constituée de poudre de zinc formant un gel avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium qui constitue l'électrolyte. L'électrode positive est constituée de graphite et un orifice dans le boîtier permet la pénétration de l'air. Un séparateur permet d'éviter la migration de particules solides entre les électrodes. Le boîtier est en nickel pour résister à la corrosion et pour assurer un bon contact électrique.

Comme l'un des réactifs est l'air, la pile a une étiquette scellée qui doit être retirée avant la mise en service. Juste après le retrait de l'étiquette, la tension de l'élément monte à 1,4 V.

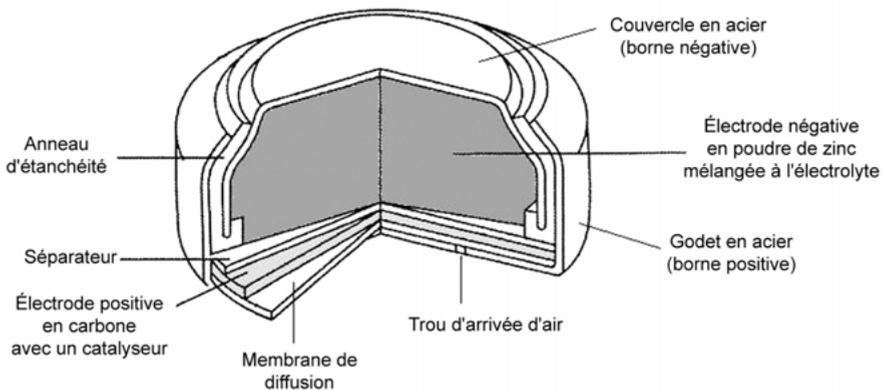


Figure 5.10 – Pile alcaline air-zinc.

5.5.7 Applications

Les piles air-zinc sont appropriées pour des applications qui utilisent la capacité en quelques semaines après le retrait de l'étiquette. L'énergie volumique élevée et la possibilité de prévoir la durée de service rendent les piles alcalines air-zinc idéales pour l'utilisation dans les prothèses auditives.

6 • PILES AU LITHIUM

Les progrès et la miniaturisation des appareils électroniques ont créé une forte demande pour des piles performantes, légères et compactes. L'utilisation du lithium comme électrode négative a permis de répondre à ces exigences.

6.1 Présentation générale

6.1.1 Historique et évolution

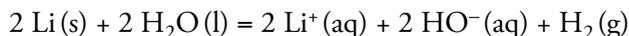
Les premiers générateurs électrochimiques à base de lithium sont apparus vers 1970 pour les besoins des télécommunications militaires. Les piles au lithium sont commercialisées pour le grand public depuis 1977.

6.1.2 Intérêt

Le lithium est particulièrement adapté pour réaliser l'électrode négative d'une pile car il possède un potentiel standard très négatif ($-3,04$ V pour le couple Li^+/Li), ce qui permet d'atteindre des valeurs élevées de force électromotrice lorsqu'il est associé à une électrode positive de potentiel élevé. Par ailleurs, la faible masse molaire du lithium conduit à un générateur de grande énergie massique. Le lithium est un métal malléable, ce qui permet de réaliser des électrodes en spirale présentant une grande surface de contact avec l'électrolyte.

6.1.3 Type d'électrolyte

En milieu aqueux, le lithium, comme tous les métaux alcalins, réagit vivement selon la réaction :



Il est donc impossible d'utiliser un électrolyte aqueux. On fait donc appel à des solvants organiques non aqueux dans lesquels sont dissous des sels de lithium.

6.1.4 Couples utilisés

De nombreux types de piles au lithium ont été étudiés pour essayer de trouver le matériau le plus adapté pour l'électrode positive. On trouve des cathodes solides (CuO , MnO_2 , etc.), ou liquides (SOCl_2 , SO_2 , etc.). Nous allons détailler dans les paragraphes suivants les quatre catégories principales de piles au lithium qui utilisent

pour leur électrode positive, le dioxyde de soufre, le dioxyde de manganèse, le dichlorure de thionyle et l'iode.

6.2 Pile lithium-dioxyde de soufre

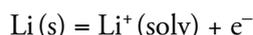
Les premières piles au lithium produites en série ont été les piles lithium-dioxyde de soufre développées pour des utilisations militaires.

6.2.1 Constitution

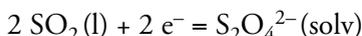
L'électrode négative est une feuille de lithium et l'électrode positive est le dioxyde de soufre liquide avec comme collecteur de courant une tige de carbone poreux. L'électrolyte est le dioxyde de soufre qui est son propre solvant, mais il est associé à un co-solvant, l'éthanenitrile, appelé aussi acétonitrile ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$) qui donne une faible viscosité. La conductivité de l'électrolyte est assurée par un sel soluble dans ce milieu, le bromure de lithium. Un séparateur microporeux en polypropylène est placé entre l'électrode de lithium et le collecteur de courant en carbone.

6.2.2 Réactions électrochimiques

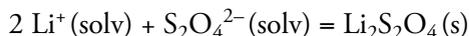
À l'électrode négative, le lithium (Li) s'oxyde en ion lithium (Li^+) :



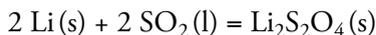
À l'électrode positive, le dioxyde de soufre est réduit en ion dithionite ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) appelé aussi tetraoxodisulfate(S-S)-(III) ou tetraoxodisulfate(S-S)-(2-) :



Une couche de dithionite de lithium ($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$) se dépose sur l'électrode positive :



La réaction globale est ainsi :



Le dioxyde de soufre pouvant se déplacer librement dans la pile, on pourrait craindre que la réaction ne se déroule rapidement à l'électrode négative, mais le dithionite de lithium forme une couche protectrice sur le lithium. C'est ce qui permet d'utiliser le dioxyde de soufre pour une double fonction, celle d'électrode positive et celle d'électrolyte.

6.2.3 Caractéristiques

La force électromotrice d'un élément lithium-dioxyde de soufre est de 3 V. La tension reste stable pendant toute la durée de vie de la pile (*figure 6.1*). Une grande durée de stockage est possible. La gamme de température de fonctionnement va de $-60\text{ }^\circ\text{C}$ à $70\text{ }^\circ\text{C}$. Les performances sont excellentes lors des décharges pulsées. L'énergie massique et l'énergie volumique des piles lithium-dioxyde de soufre sont respectivement de l'ordre de 250 à $330\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ et de 400 à $500\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$.

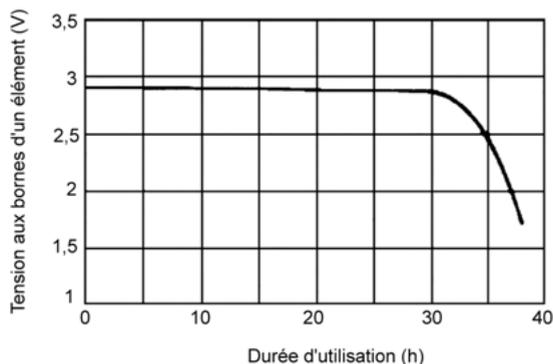


Figure 6.1 – Courbe de décharge d'un élément lithium-dioxyde de soufre à 20 °C pour un courant de 100 mA.

6.2.4 Applications

Compte tenu des précautions de sécurité à prendre, les piles lithium-dioxyde de soufre ne sont pas disponibles pour le grand public. Les applications des piles lithium-dioxyde de soufre se cantonnent essentiellement au domaine militaire. Ces piles servent à alimenter divers équipements militaires portables, notamment les systèmes de communication, les équipements de vision nocturne ou les balises sonar. Elles sont conçues pour supporter les exigences du combat et de l'entraînement, tant sur le plan mécanique que sur le plan électrique. On peut également citer une application dans le domaine médical pour l'alimentation des défibrillateurs externes automatiques.

6.3 Pile lithium-dioxyde de manganèse

La pile lithium-dioxyde de manganèse est le plus courant des générateurs électrochimiques non rechargeables utilisant une électrode négative de lithium. Les oxydes de manganèse, peu coûteux et non toxiques, apparaissent comme des matériaux très intéressants pour l'électrode positive.

6.3.1 Constitution

Les piles lithium-dioxyde de manganèse existent surtout sous la forme bouton adaptée aux faibles débits, de 0,1 mA à 10 mA (figure 6.2). L'électrode négative est une feuille de lithium. Une plaque d'acier inoxydable joue le rôle de collecteur de courant. L'électrode positive est en manganèse traité thermiquement. Le séparateur en polypropylène non tissé est imbibé d'électrolyte, une solution de perchlorate de lithium (LiClO_4) dans un mélange de carbonate de propylène ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) et de 1,2-diméthoxyéthane ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$). Le diméthoxyéthane a une grande capacité de solvatation du lithium. Le couvercle du boîtier en acier inoxydable constitue la borne négative tandis que le fond du boîtier forme la borne positive. Un joint en polypropylène empêche la pénétration de l'humidité.

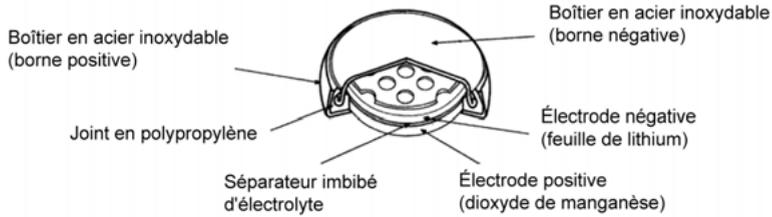


Figure 6.2 – Pile lithium-dioxyde de manganèse (modèle bouton).

Les piles lithium-dioxyde de manganèse existent également sous la forme cylindrique pour des courants dans une gamme plus large, de 0,1 mA à 1 A. La construction en bobine conduit à une petite surface d'électrode et convient aux piles destinées aux faibles débits (*figure 6.3*). La construction enroulée en spirale procure une surface d'électrode nettement plus grande et permet de réaliser des piles destinées à des débits moyens ou importants, avec une densité d'énergie élevée et de meilleures performances (*figure 6.4*).

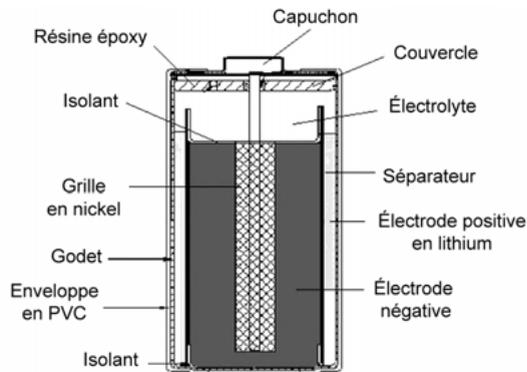


Figure 6.3 – Pile lithium-dioxyde de manganèse (modèle cylindrique en bobine).

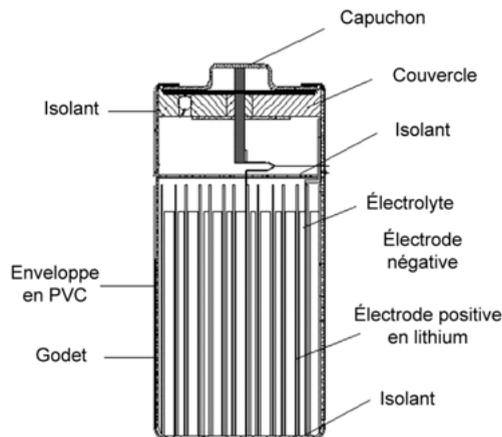
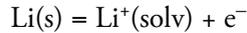


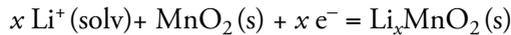
Figure 6.4 – Pile lithium-dioxyde de manganèse (modèle cylindrique enroulé en spirale).

6.3.2 Réactions électrochimiques

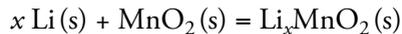
À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le lithium (Li) s'oxyde en ion lithium (Li^+) :



Les ions lithium traversent l'électrolyte. À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxyde de manganèse (MnO_2) est réduit, le nombre d'oxydation de Mn passant de IV à III. L'insertion électrochimique du lithium dans le dioxyde de manganèse conduit à un composé Li_xMnO_2 ($0 < x < 1$) :



La réaction globale est ainsi :



6.3.3 Caractéristiques

La force électromotrice d'un élément lithium-dioxyde de manganèse est de 3 V. La tension chute un peu en fonctionnement (*figures 6.5 et 6.6*). L'énergie massique

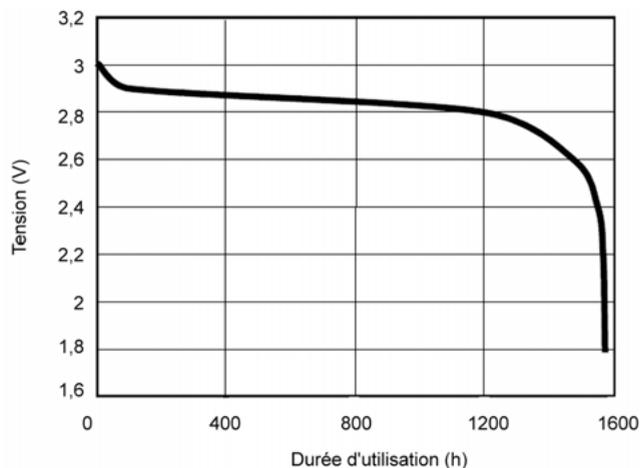


Figure 6.5 – Courbe de décharge d'une pile lithium-dioxyde de manganèse (modèle bouton CR2430) à 21 °C pour une résistance d'utilisation de 15 k Ω .

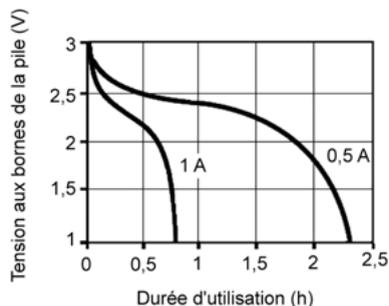


Figure 6.6 – Courbe de décharge d'une pile lithium-dioxyde de manganèse (modèle cylindrique enroulé en spirale) à 20 °C pour deux courants différents.

et l'énergie volumique des piles lithium-dioxyde de soufre sont respectivement de l'ordre de $280 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ et de $580 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$. La durée de stockage possible est grande. La gamme de température de fonctionnement va de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Les performances sont excellentes lors des décharges pulsées. Le coût est relativement élevé.

6.3.4 Applications

Les piles lithium-dioxyde de manganèse sont particulièrement adaptées pour les applications nécessitant peu de puissance, mais une grande longévité. Elles sont courantes dans les applications grand public : appareils photo, télécommandes, montres, calculatrices, agendas et traducteurs électroniques. Dans le domaine médical, elles sont présentes dans certains défibrillateurs.

6.4 Pile lithium-dichlorure de thionyle

6.4.1 Constitution

Dans les piles lithium-dichlorure de thionyle, l'électrode négative est constituée de lithium et l'électrode positive est du dichlorure de thionyle liquide avec un collecteur de courant en carbone. L'électrolyte est une solution de tétrachloroaluminate de lithium (LiAlCl_4) dans le dichlorure de thionyle (SOCl_2). Ce dernier est à la fois le solvant et l'oxydant. Un séparateur en fibres de verre non tissées est placé entre les électrodes. Le boîtier et le couvercle sont en acier inoxydable pour assurer une bonne résistance mécanique.

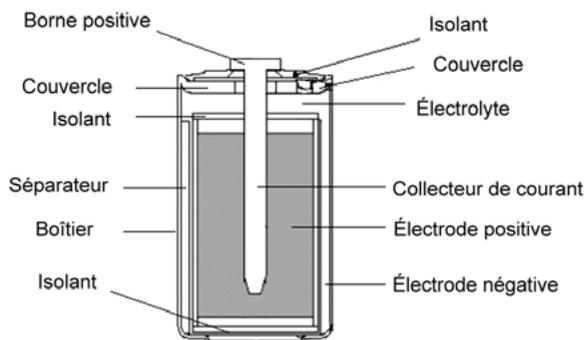
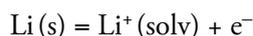


Figure 6.7 – Pile lithium-dichlorure de thionyle.

6.4.2 Réactions électrochimiques

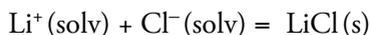
À l'électrode négative, le lithium (Li) s'oxyde en ions lithium (Li^+) :



À l'électrode positive, le dichlorure de thionyle (SOCl_2) est réduit :



Du chlorure de lithium LiCl se dépose alors à la surface de l'électrode positive :



La réaction globale est ainsi :



Le dioxyde de soufre SO_2 peut être dissous dans l'électrolyte, ce qui réduit la pression interne.

6.4.3 Caractéristiques

La force électromotrice d'un élément lithium-dichlorure de thionyle est de 3,67 V. La tension reste stable pendant toute la durée de vie de la pile (*figure 6.8*). Le taux d'autodécharge est très faible il ne dépasse pas 1 % à 2 % par an, et la durée de stockage dépasse 10 ans. La gamme de température de fonctionnement est la plus étendue disponible, de -55 °C à 85 °C . Le maximum peut même atteindre 150 °C pour des modèles spécifiques. L'énergie massique et l'énergie volumique des piles lithium-dichlorure de thionyle sont très élevées ($700\text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $1\,380\text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$). Le coût est assez élevé.

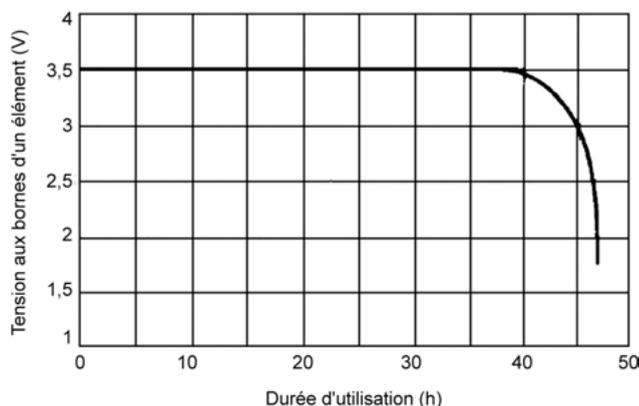


Figure 6.8 – Courbe de décharge d'un élément lithium- dichlorure de thionyle à 20 °C pour un courant de 100 mA.

6.4.4 Applications

Les piles lithium-dichlorure de thionyle ne sont généralement pas vendues aux consommateurs, en revanche elles sont utilisées dans les milieux commerciaux et industriels, ou installées dans des appareils pour lesquels le changement de piles n'est pas effectué par le consommateur lui-même.

Les piles lithium-dichlorure de thionyle conviennent pour des services intermittents ou continus, avec des consommations de courant de 15 mA à 1,5 A. Leur énergie volumique élevée, leur grande plage de température et leur efficacité de décharge élevée rendent ces piles particulièrement bien adaptées aux applications de mémoire de sauvegarde dans les automates programmables, les ordinateurs personnels et les

centrales d'alarmes. On les trouve aussi dans les détecteurs de mouvement, les sirènes, les appareils de mesure ou l'électronique automobile.

6.5 Pile lithium-iode

6.5.1 Constitution

Dans les piles lithium-iode, l'électrode négative est en lithium et l'électrode positive est constituée d'iode avec de la poly(2-vinylpyridine) pour aider au transfert d'électrons. L'électrolyte solide est une mince couche d'iodure de lithium (LiI). La pile lithium-iode est scellée dans un boîtier en titane (*figure 6.9*).

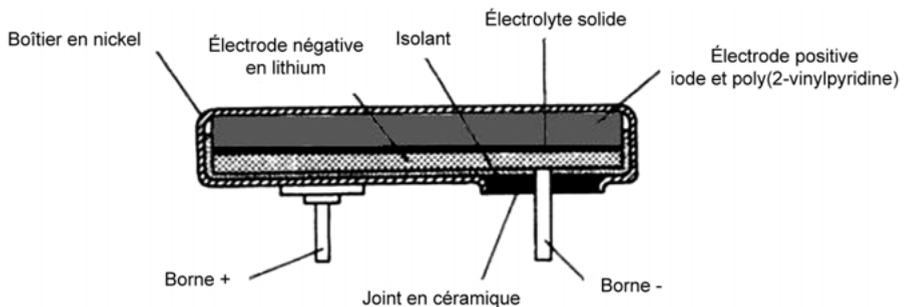
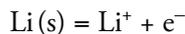


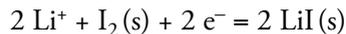
Figure 6.9 – Piles lithium-iode.

6.5.2 Réactions électrochimiques

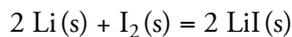
Le lithium se transforme en ions lithium à l'interface entre l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, et l'électrolyte :



Les ions lithium diffusent à travers l'électrolyte et réagissent avec l'iode de l'électrode positive qui joue le rôle de cathode :



La réaction globale est ainsi :



L'épaisseur de la couche d'électrolyte solide augmente progressivement au fur et à mesure de la décharge de la pile.

6.5.3 Caractéristiques

La force électromotrice d'un élément lithium-iode est de 2,8 V. Lors de la décharge, la tension décroît régulièrement (*figure 6.10*). La durée de vie peut dépasser 10 ans. Les piles lithium-iode ne s'épuisent pas brutalement, de telle sorte que la date de remplacement se prévoit à l'avance. Le courant débité est très limité : 50 μA à température ordinaire. L'autodécharge des piles lithium-iode est minimale (moins

de 10 % sur une durée de vie de 10 à 15 ans), mais elle est irrégulière (elle est plus importante au début de l'utilisation, quand l'épaisseur d'électrolyte est faible). Les piles lithium-iode utilisées dans les stimulateurs cardiaques ont une capacité comprise entre 0,8 et 2,5 Ah. L'énergie massique est de l'ordre de 100 à 200 Wh · kg⁻¹ et l'énergie volumique de 300 à 1 000 Wh · L⁻¹. La pile lithium-iode est très fiable. L'augmentation d'épaisseur de la couche d'électrolyte solide lors de la décharge entraîne un accroissement de la résistance interne. Compte tenu des faibles courants de décharge utilisés habituellement (20 à 30 µA), la chute de tension provoquée par ce phénomène n'est pas trop gênante.

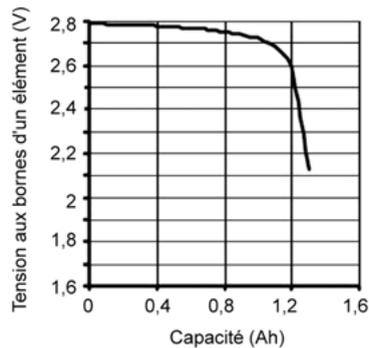


Figure 6.10 – Courbe de décharge d'une pile lithium-iode dans une résistance de 100 kΩ à 37 °C.

6.5.4 Applications

La pile lithium-iode est très largement utilisée dans les stimulateurs cardiaques depuis 1972. Elle est parfaitement adaptée à cette application où le courant de décharge est faible, mais qui exige une grande fiabilité et une tension chutant régulièrement. On trouve également quelques applications des piles lithium-iode dans les domaines spatial et militaire, dans les systèmes de sécurité, ainsi que pour l'alimentation des mémoires de sauvegarde RAM.

7 • ACCUMULATEURS AU PLOMB

Malgré son ancienneté, l'accumulateur au plomb reste actuellement le modèle le plus répandu. Il présente l'avantage d'avoir le prix de revient le plus faible parmi tous les types d'accumulateurs connus.

7.1 Historique et évolution

L'accumulateur au plomb a été inventé par Gaston Planté en 1859. Le système a été amélioré en 1881 par le chimiste français Camille Faure qui a augmenté considérablement la capacité de l'accumulateur en recouvrant les grilles de plomb d'une pâte de dioxyde de plomb et d'acide sulfurique. Le procédé a également réduit le temps de formation de l'accumulateur qui est passé de plusieurs mois à quelques heures.

Les applications de l'accumulateur au plomb ont commencé à se répandre à la fin du XIX^e siècle. C'est toujours actuellement le modèle d'accumulateur le plus répandu. Les accumulateurs étanches ont commencé leur développement commercial au début des années 1970.

7.2 Constitution

Dans un accumulateur au plomb chargé, l'électrode positive est formée d'une couche d'oxyde de plomb(IV) solide PbO_2 déposée sur une grille d'alliage de plomb et l'électrode négative est formée d'une couche de plomb Pb déposée sur une grille d'alliage de plomb.

L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique. Contrairement à ce qui se passe dans la plupart des types d'accumulateurs, l'électrolyte participe aux réactions de charge et de décharge et la concentration de l'acide sulfurique évolue lors de la charge et de la décharge.

7.3 Réactions électrochimiques

Les phénomènes électrochimiques qui se produisent dans les accumulateurs au plomb sont complexes. Il est toutefois possible d'en donner une description simplifiée.

7.3.1 Ions présents dans l'électrolyte

L'acide sulfurique est un diacide : sa dissociation fait apparaître l'ion hydrogénéosulfate HSO_4^- (appelé ion hydroxydotrioxysulfate(1-)) dans la nomenclature systématique) et l'ion sulfate SO_4^{2-} (appelé ion tetraoxysulfate(2-)) dans la nomenclature systématique). La première acidité (dissociation de l'acide sulfurique en ion hydrogénéosulfate) est forte, mais la seconde acidité (dissociation de l'ion hydrogénéosulfate en ion sulfate) est faible, avec une constante d'acidité $K_a = 0,012$ ($\text{p}K_a = 1,92$) pour le couple $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$:

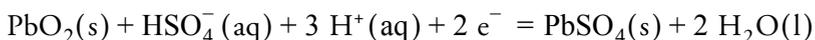


Comme le pH d'un acide de batterie est inférieur à 1 (de l'ordre de 0,3 pour un acide de titre massique 36 %), il n'y a pratiquement pas d'ions SO_4^{2-} en solution. Les réactions d'oxydoréduction ne font donc intervenir que l'ion HSO_4^- .

Par ailleurs, le sulfate de plomb(II) est pratiquement insoluble dans la solution d'acide sulfurique. La concentration en ions plomb(II) Pb^{2+} dans l'électrolyte dépend du titre massique de l'acide, mais elle est toujours inférieure à $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le fait que l'acide sulfurique soit totalement en solution alors que les composés du plomb sont insolubles est une raison essentielle de la possibilité de recharge du générateur électrochimique.

7.3.2 Décharge

À la surface de l'électrode positive, qui constitue la cathode lors de la décharge, l'oxyde de plomb(IV) est réduit en sulfate de plomb(II), le nombre d'oxydation de Pb passant de IV à II :



À la surface de l'électrode négative, qui forme l'anode lors de la décharge, le plomb est oxydé en sulfate de plomb(II), le nombre d'oxydation de Pb passant de 0 à II :



La réaction globale est ainsi :



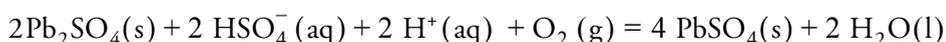
Du sulfate de plomb(II) se forme à la fois sur l'électrode positive et sur l'électrode négative. Dans les deux cas, un solide conducteur, l'oxyde de plomb(IV) ou le plomb, est transformé en un solide isolant, le sulfate de plomb(II). Ces réactions sont accompagnées par une augmentation importante du volume des électrodes, de 92 % pour le passage de PbO à PbSO_4 et de 164 % pour le passage de Pb à PbSO_4 . L'électrolyte participe aux réactions et sa concentration diminue au cours de la décharge puisque l'ion hydrogénéosulfate(VI) est consommé et que de l'eau est produite.

La réalité est plus complexe puisque après décharge, l'électrode positive présente une teinte brune et que l'électrode positive prend une couleur noire alors que le

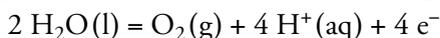
sulfate de plomb(II) est blanc. L'analyse d'une électrode montre que, suivant les conditions, les composés de plomb suivants peuvent apparaître :

- oxyde de plomb (II) à structure orthorhombique α -PbO ;
- oxyde de plomb (II) à structure tétragonale β -PbO ;
- oxyde de plomb (IV) à structure orthorhombique α -PbO₂ ;
- oxyde de plomb (IV) à structure tétragonale β -PbO₂ ;
- sulfate de plomb (II) PbSO₄ ;
- sulfate de plomb (I) Pb₂SO₄ ;
- oxyde de plomb (II, IV) Pb₃O₄.

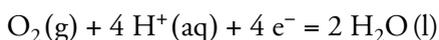
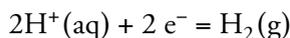
La couleur noire de l'électrode négative serait due à la présence de sulfate de plomb(I) qui se transformerait rapidement à l'air en sulfate de plomb(II) selon la réaction :



D'autres réactions se produisent à la surface de l'électrode positive :



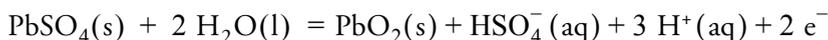
et à la surface de l'électrode négative :



Cependant, lors de la décharge, la cinétique lente de ces réactions secondaires permet d'en limiter les conséquences.

7.3.3 Charge

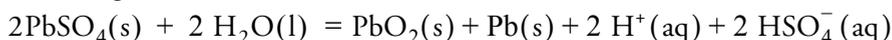
Lors de la charge de l'accumulateur au plomb, les réactions précédentes sont inversées. À la surface de l'électrode positive, qui forme l'anode lors de la charge, le sulfate de plomb(II) est oxydé en oxyde de plomb(IV) :



À la surface de l'électrode négative, qui est la cathode lors de la charge, le sulfate de plomb(II) est réduit en plomb :

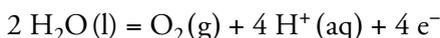


La réaction globale est donc :

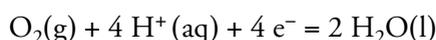
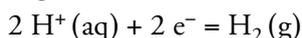


La concentration de l'électrolyte augmente au cours de la charge puisque l'eau est consommée et l'ion hydrogénosulfate(VI) est produit.

Comme lors de la décharge, d'autres réactions se produisent à la surface de l'électrode positive :



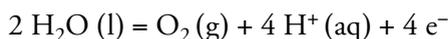
et à la surface de l'électrode négative :



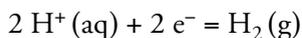
Cependant, lors de la charge normale, la cinétique lente de ces réactions secondaires permet d'en limiter les conséquences.

7.3.4 Électrolyse de l'eau lors de la surcharge

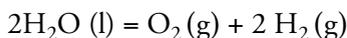
En fin de charge, lorsqu'il n'y a plus de sulfate de plomb(II) au contact des électrodes, on observe un dégagement gazeux. Ce phénomène, appelé bouillonnement, se produit quand la tension aux bornes d'un élément atteint environ 2,4 V. À l'électrode positive, il se produit une électrolyse de l'eau avec dégagement de dioxygène :



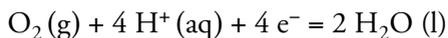
À l'électrode négative, il apparaît un dégagement de dihydrogène :



D'où la réaction globale :



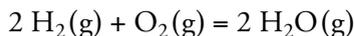
Une partie du dioxygène créé à l'électrode positive est consommée à l'électrode négative :



Dans un accumulateur ouvert, le dioxygène et le dihydrogène se dégagent dans l'atmosphère. Les bouchons de la cuve doivent être ouverts pendant la charge pour permettre aux gaz créés de s'évacuer. La réaction se traduit par une perte d'eau dans l'accumulateur, d'où la nécessité d'un remplissage régulier des éléments.

7.3.5 Risque d'explosion

L'apparition de dioxygène et de dihydrogène entraîne un risque d'explosion si une étincelle provoque la réaction :

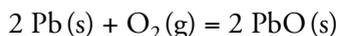


Il faut éviter de produire des étincelles ou des flammes à proximité d'un accumulateur au plomb, particulièrement lors de sa recharge.

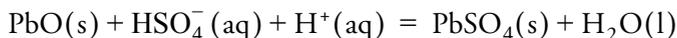
7.3.6 Recombinaison des gaz

Dans les accumulateurs étanches, le dioxygène qui se forme sur les plaques positives se déplace vers les plaques négatives où, après une réaction chimique, il se combine au dihydrogène pour reformer de l'eau : c'est la recombinaison des gaz.

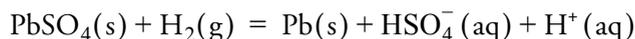
En effet, les dégagements de dioxygène et de dihydrogène ne sont pas simultanés : le dioxygène se dégage le premier à la plaque positive et il s'achemine vers la plaque négative avant que ne commence le dégagement de dihydrogène sur cette dernière. Une réaction rapide entre le plomb et le dioxygène entraîne la formation d'oxyde de plomb :



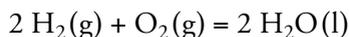
L'utilisation d'un séparateur spécial en microfibre de verre hautement poreux facilite la diffusion du dioxygène à l'intérieur de l'élément et permet d'obtenir cette réaction. Lorsqu'il se trouve en présence d'une solution d'acide sulfurique, l'oxyde de plomb réagit avec celui-ci pour former du sulfate de plomb :



Le sulfate de plomb(II), déposé sur une surface dégageant du dihydrogène, est réduit en plomb :

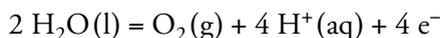


La réaction globale correspond à l'équation :

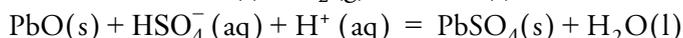
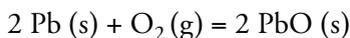


Si la recombinaison des gaz était totalement efficace, la batterie ne perdrait pas d'eau. En pratique, le taux de recombinaison peut atteindre de l'ordre de 99 %.

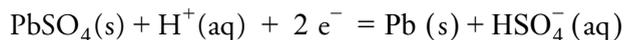
Le processus qui vient d'être décrit se produit lorsqu'il n'y a plus de sulfate de plomb(II) au contact des deux électrodes. En fait, les accumulateurs étanches sont en général conçus avec une électrode négative surdimensionnée par rapport à l'électrode positive, ce qui fait que le sulfate de plomb est encore présent à l'électrode négative alors qu'il a disparu à l'électrode positive. Dans ce cas, il n'y a pas de production de dihydrogène et le processus est un peu différent. À l'électrode positive, il se produit toujours une électrolyse de l'eau avec dégagement de dioxygène :



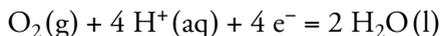
Le début du processus de recombinaison est identique :



Comme il n'y a pas de dégagement d'hydrogène à la surface de l'électrode négative, le sulfate de plomb(II) est réduit en plomb comme lors de la charge normale :

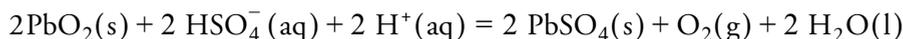


La réaction globale correspond à l'équation :

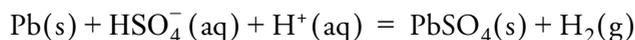


7.3.7 Autodécharge

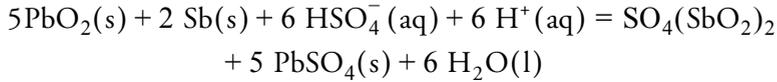
L'accumulateur au repos se décharge du fait de l'instabilité des électrodes dans la solution d'acide sulfurique. L'oxyde de plomb(IV) de l'électrode positive se réduit en sulfate de plomb(II) :



Le plomb de l'électrode négative s'oxyde en sulfate de plomb(II) :



Les plaques formées d'un alliage comportant de l'antimoine subissent un phénomène de corrosion :



La cinétique lente de ces réactions permet de limiter la décharge spontanée de l'accumulateur.

Le phénomène d'autodécharge est favorisé quand la température augmente.

7.4 Force électromotrice

Le potentiel E_+ de l'électrode positive s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0$ du couple $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités a_{PbSO_4} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{PbO_2} , $a_{\text{HSO}_4^-}$ et a_{H^+} des différentes espèces en présence :

$$E_+ = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{PbSO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{PbO}_2} a_{\text{HSO}_4^-} a_{\text{H}^+}^3}$$

La formule se simplifie en tenant compte du fait que les activités des solides PbSO_4 et PbO_2 sont égales à 1 :

$$E_+ = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{HSO}_4^-} a_{\text{H}^+}^3}$$

Le potentiel E_- de l'électrode négative s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0$ du couple PbSO_4/Pb , de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités a_{Pb} , $a_{\text{HSO}_4^-}$, a_{PbSO_4} et a_{H^+} des différentes espèces en présence :

$$E_- = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{Pb}} a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{PbSO}_4} a_{\text{H}^+}}$$

La formule se simplifie en tenant compte du fait que les activités des solides Pb et PbSO_4 sont égales à 1 :

$$E_- = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}^+}}$$

La force électromotrice d'un élément est égale à la différence entre les potentiels des électrodes :

$$E = E_+ - E_-$$

ce qui donne :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{HSO}_4^-} a_{\text{H}^+}}$$

en introduisant la force électromotrice standard de l'élément :

$$E^{\circ} = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ}$$

Les valeurs des potentiels standard lues dans les tables $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} = 1,628 \text{ V}$ et $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} = -0,297 \text{ V}$ permettent de calculer la force électromotrice standard d'un élément à 25 °C :

$$E^{\circ} = 1,628 - (-0,297)$$

$$E^{\circ} = 1,925 \text{ V}$$

Cette force électromotrice standard peut également être calculée à partir de l'enthalpie libre de réaction standard. Les enthalpies libres de formation des différentes espèces sont données dans des tables dont nous avons extrait les lignes qui nous intéressent ici (*tableau 7.1*). L'enthalpie libre de réaction vaut :

$$\Delta_r G^{\circ} = 2 \times (-813,76) + 2 \times (-237,13) - (-217,33) - 2 \times (-755,90)$$

$$\Delta_r G^{\circ} = -371,41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tableau 7.1 – Enthalpies libres standard de formation.

Espèce	$\Delta_f G^{\circ}$ (kJ · mol ⁻¹)
PbSO ₄ (s)	- 813,76
H ₂ O (l)	- 237,13
PbO ₂ (s)	- 217,33
HSO ₄ ⁻ (aq)	- 755,90

La force électromotrice standard de l'élément est alors donnée par la formule :

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{n\mathcal{F}}$$

$$E^{\circ} = \frac{(-371\ 410)}{2 \times 96\ 485}$$

$$E^{\circ} = 1,925 \text{ V}$$

Il n'est pas facile d'estimer les activités des différentes espèces car la solution d'acide sulfurique est concentrée. On ne peut pas considérer que l'activité de l'eau est égale à 1 et assimiler les activités des ions aux rapports des concentrations à la concentration standard c° comme dans le cas d'une solution très diluée.

La formule montre néanmoins que la force électromotrice diminue quand l'activité et donc la concentration de l'acide sulfurique baisse. La force électromotrice dépend ainsi de l'état de charge de l'accumulateur. La chute de la tension quand

l'accumulateur se décharge est un inconvénient, mais l'avantage est que la mesure de la tension permet d'estimer l'état de charge.

7.5 Causes de défaillance

7.5.1 Sulfatation

La sulfatation est la principale cause de défaillance d'un accumulateur au plomb. Pendant la décharge, il se forme toujours du sulfate de plomb(II). Ce sulfate apparaît sous une forme granuleuse, qui se retransforme facilement lors de la charge, mais dans certains cas, le sulfate de plomb(II) a tendance à former des cristaux sur les plaques. C'est cette transformation qui est nommée sulfatation. Cette situation se produit lorsqu'un accumulateur est déchargé profondément de façon répétée ou quand il est laissé incomplètement chargé de manière prolongée. Quand l'accumulateur est sulfaté, il devient plus difficile à recharger. La sulfatation peut devenir irrémédiable si aucun remède n'y est apporté. Pour empêcher la sulfatation, il faut effectuer régulièrement une charge d'égalisation et pour éliminer un dépôt de sulfate de plomb existant, il faut commencer le processus de charge par une phase de charge impulsionnelle. C'est ce que font les chargeurs élaborés.

7.5.2 Stratification

La stratification est une autre cause de mauvais fonctionnement d'un accumulateur au plomb. La stratification est le mélange non uniforme de l'électrolyte, ce qui réduit le cycle de vie de l'accumulateur. L'acide a tendance à se concentrer en bas en laissant de l'eau qui a une densité plus faible au dessus. Cela conduit à un risque de congélation car la température pour laquelle l'acide commence à geler est plus élevée si la solution est plus diluée. Les accumulateurs ont tendance à se stratifier quand ils sont gardés sous charge faible et qu'ils ne reçoivent jamais une charge complète. Pour éviter ce phénomène, il faut effectuer une charge régulièrement avec un processus qui comporte une phase d'homogénéisation de l'électrolyte. C'est ce que font les chargeurs élaborés.

7.5.3 Corrosion

La corrosion de la grille collectrice de courant est un facteur de vieillissement des accumulateurs au plomb. Le choix de l'alliage qui compose cet élément est important. La grille de l'électrode positive subit un processus de corrosion au cours duquel le plomb Pb est transformé en oxyde de plomb(IV) PbO_2 :



Le taux de corrosion augmente avec la concentration de l'acide, la tension et la température : elle double à peu près tous les 10 °C. L'oxyde de plomb(IV) forme une couche de protection, mais celle-ci n'est pas parfaitement stable et une certaine corrosion subsiste. Le dioxyde de plomb occupe un volume plus important que le plomb, ce qui peut entraîner une déformation de la grille.

7.6 Entretien

7.6.1 Détermination de l'état de charge

La concentration de l'électrolyte varie selon l'état de charge de l'accumulateur et il en est de même de sa densité car la masse volumique de l'acide sulfurique est supérieure à celle de l'eau. L'état de charge d'un accumulateur au plomb peut donc être déterminé en mesurant la densité de l'électrolyte à l'aide d'un pèse-acide ou densimètre. Le degré Baumé (°Bé) est une façon traditionnelle d'exprimer la concentration d'acide sulfurique de l'électrolyte. La concentration B en degrés Baumé est liée à la densité d par la formule :

$$B = 144,32 - \frac{144,32}{d}$$

ou, inversement :

$$d = \frac{144,32}{144,32 - B}$$

Il existe des tables de correspondance entre masse volumique de l'acide et degrés Baumé (*tableau 7.2*).

L'électrolyte d'un accumulateur a une concentration de 32 °Bé à pleine charge, 24 °Bé à mi-charge et 13 °Bé s'il est déchargé. Il ne faut habituellement pas descendre en dessous de la valeur de 18 °Bé et ne pas dépasser 32 °Bé.

Tableau 7.2 – Correspondance entre masse volumique de l'acide et degrés Baumé.

Masse volumique à 15 °C (kg · m ⁻³)	Degrés Baumé (°Bé)
1 100	13,2
1 120	15,5
1 140	17,8
1 160	20,0
1 180	22,1
1 200	24,2
1 220	26,1
1 240	28,1
1 260	29,9
1 280	31,7
1 300	33,5
1 320	35,2
1 340	36,8

L'emploi du degré Baumé est interdit depuis 1961.

7.6.2 Niveau de l'électrolyte

Si, au moment de recharger une batterie ouverte, le niveau de liquide est en dessous de la ligne indiquant le minimum, il faut ajouter de l'eau distillée pour compléter l'électrolyte. Il ne faut jamais ajouter de l'acide dans une batterie ayant déjà

servi. Il faut également éviter une eau pouvant contenir des sédiments calcaires ou autres qui provoqueraient des dommages à la batterie à plus ou moins long terme.

7.7 Caractéristiques

La tension nominale d'un élément d'accumulateur au plomb chargé est d'environ 2,1 V. La décroissance de la tension est progressive (figure 7.1).

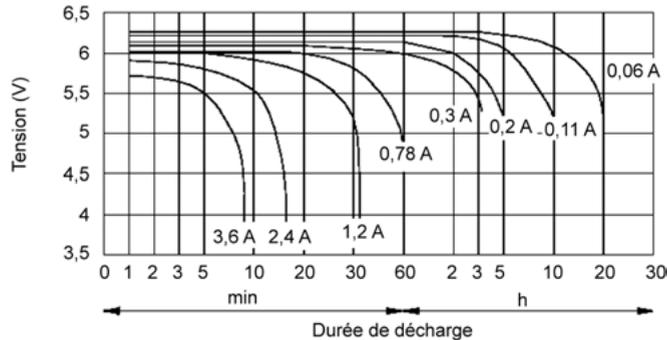


Figure 7.1 – Courbe de décharge d'un accumulateur au plomb de tension 6 V et de capacité $Q_{20} = 1,3 \text{ Ah}$ à 25 °C .

Les batteries au plomb sont disponibles dans une très large gamme de capacités de 1 Ah à plus de 10 000 Ah. L'énergie massique est comprise entre 15 et $45 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ et l'énergie volumique peut aller de 40 à $80 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$. La gamme de température est plus ou moins étendue selon la technologie de la batterie, de -10 °C à 40 °C pour des batteries stationnaires jusqu'à -40 °C à 60 °C pour des accumulateurs portables. La force électromotrice d'un accumulateur au plomb dépend de son état de charge, et donc de la concentration et de la masse volumique de l'électrolyte (figure 7.2).

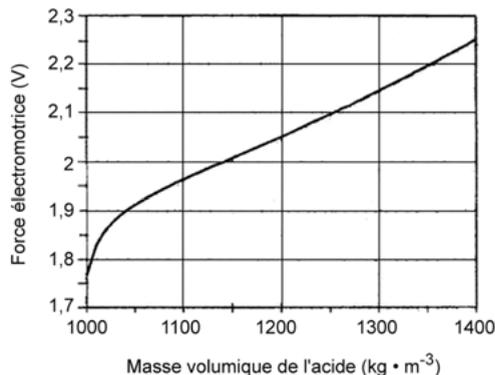


Figure 7.2 – Force électromotrice d'un élément au plomb à 25 °C en fonction de la masse volumique de l'acide sulfurique.

Le coefficient de température de la force électromotrice $\frac{dE}{d\theta}$ dépend lui aussi de l'état de charge de l'accumulateur, et donc de la concentration et de la masse volumique de l'électrolyte. Sa valeur est positive pour un accumulateur chargé, mais devient négative à partir d'un certain taux de décharge (figure 7.3).

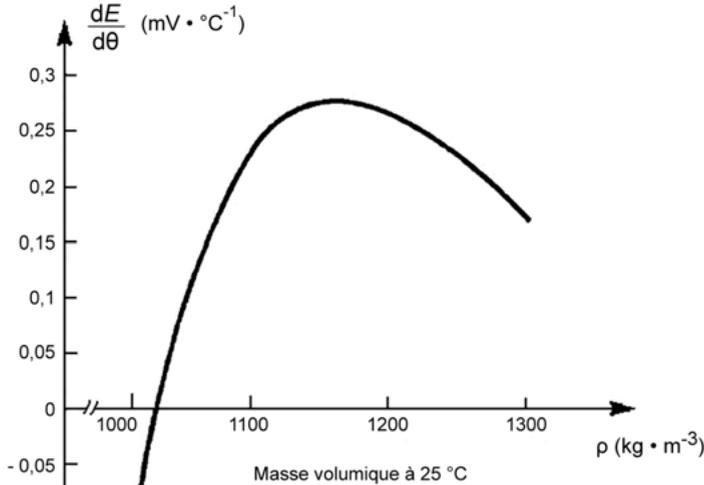


Figure 7.3 – Coefficient de température de la force électromotrice d'un élément au plomb en fonction de la masse volumique de l'acide sulfurique.

La température a une influence importante sur la capacité d'un accumulateur au plomb (figure 7.4). Pour les températures courantes, on peut considérer que la capacité Q est une fonction affine de la température θ :

$$Q = Q_0[1 + a(\theta - \theta_0)]$$

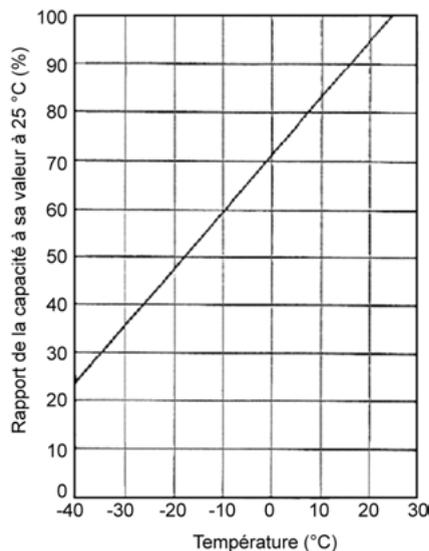


Figure 7.4 – Effet de la température sur la capacité Q_{20} d'un accumulateur au plomb.

où Q_0 est la capacité à la température de référence θ_0 et a le coefficient de température. La CEI donne la valeur $a = 0,008 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour $\theta_0 = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$.

La résistance interne d'un accumulateur est due principalement au passage des ions dans l'électrolyte. Pour un accumulateur au plomb, cette résistance dépend de l'état de charge puisque la résistivité de la solution d'acide sulfurique varie avec sa concentration. Toutefois, les variations se produisent dans une zone favorable puisque la résistivité de l'électrolyte est minimale pour un titre massique d'environ 30 % (figure 7.5).

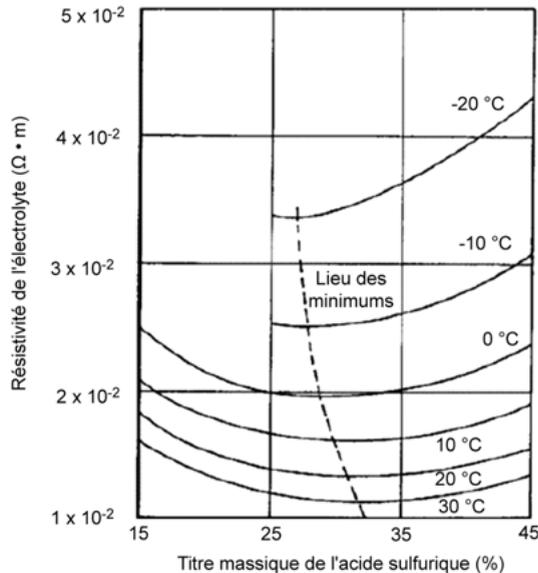


Figure 7.5 – Variations de la résistivité de l'électrolyte avec son titre massique.

L'accumulateur au plomb présente des avantages :

- il fait appel à des matériaux très répandus ;
- son coût est raisonnable.

L'accumulateur au plomb a également quelques inconvénients :

- le plomb est lourd et toxique ;
- l'acide sulfurique est corrosif ;
- une charge excessive entraîne la formation de dihydrogène et de dioxygène avec un risque d'explosion ;
- la durée de recharge est un frein important dans des applications telles que les véhicules électriques.

7.8 Technologie

Les électrodes d'un accumulateur au plomb sont souvent constituées de plaques formant une grille renfermant les matériaux actifs. Cette grille d'alliage de plomb

joue le rôle de collecteur de courant et assure la tenue de la plaque. Le plomb pur est trop mou pour constituer les grilles et il faut augmenter la dureté et la résistance à la corrosion en ajoutant de l'antimoine ou du calcium. Les électrodes peuvent également être tubulaires. Une batterie est constituée d'une alternance de plaques positives et négatives. Un séparateur formé d'un matériau isolant électrique et poreux permet d'éviter un contact entre les plaques (fibre de verre ou plastique poreux).

Le titre massique de l'acide sulfurique présent dans un accumulateur au plomb complètement chargé est compris entre 28 % et 42 %. Cela correspond à une molarité allant de $3,51 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $5,77 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à une masse volumique comprise entre $1\,230 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $1\,350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à la température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ces trois grandeurs sont liées. À $20 \text{ }^\circ\text{C}$, les masses volumiques de l'acide sulfurique pur et de l'eau sont $\rho_a = 1\,830 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $\rho_e = 998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La masse volumique ρ d'une solution d'acide sulfurique de titre massique x est alors :

$$\rho = x\rho_a + (1 - x)\rho_e$$

Par exemple, pour un titre massique de 33,5 %, on obtient :

$$\rho = 0,335 \times 1\,830 + 0,665 \times 998 = 1\,280 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

La masse d'un volume V de solution est :

$$m = \rho V$$

La masse d'acide pur contenu dans cette solution est :

$$m_a = x\rho V$$

L'acide sulfurique ayant une masse molaire $M = 98,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la quantité de matière correspondante est :

$$n = \frac{x\rho V}{M}$$

La molarité de l'acide est le quotient du nombre de moles d'acide par le volume de la solution :

$$c = \frac{n}{V}$$

soit :

$$c = \frac{x\rho}{M}$$

Pour l'application numérique, comme la masse molaire est en grammes par mole, on exprime la masse volumique en grammes par litre ($\rho = 1\,280 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) pour obtenir un résultat en moles par litre :

$$c = \frac{0,335 \times 1\,280}{98,1} = 4,37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'électrolyte diffère un peu selon qu'il est destiné à une batterie avec ou sans entretien. La masse volumique de l'électrolyte se situe en général entre $1\,265 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $1\,280 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour les batteries avec entretien et entre $1\,280 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $1\,320 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour les batteries sans entretien.

Le bac et le couvercle des batteries sont en général en polypropylène.

L'accumulateur au plomb peut être ouvert ou étanche. Dans le premier cas, il perd de l'électrolyte puisque de l'eau est consommée lors des dégagements gazeux, ce qui nécessite une surveillance et une maintenance régulière. Dans le second cas, l'électrolyte est immobilisé sous forme de gel ou retenu dans un séparateur en fibre de verre à haut pouvoir capillaire. Les gaz produits restent prisonniers de ce gel et se recombinent durant la décharge. La consommation d'eau et l'émission de gaz sont donc extrêmement faibles et ces accumulateurs sont beaucoup moins sensibles à la stratification.

7.9 Applications

7.9.1 Source d'énergie auxiliaire pour les véhicules à moteur à combustion interne

L'application traditionnelle des accumulateurs au plomb se trouve dans les voitures et les autres véhicules à moteur thermique. La batterie automobile sert d'une part au démarrage du moteur à combustion interne, mais également à l'alimentation de l'éclairage et des autres équipements électriques. Ces derniers se sont multipliés ces dernières années. Aux dispositifs classiques (essuie-glace, dégivrage, autoradio, allume-cigare...) se sont progressivement ajoutés de nombreux équipements électriques et électroniques qui ont accru le besoin d'énergie électrique : ordinateur de bord, climatisation, vitres électriques, direction assistée, airbags, aide au freinage, etc.

7.9.2 Source d'énergie pour véhicules électriques

L'accumulateur au plomb équipe depuis longtemps un certain nombre de véhicules électriques : voitures, véhicules utilitaires, chariots élévateurs, porteurs de bagages dans les aéroports, chariots de golf, etc. Cependant, ses performances sont insuffisantes pour assurer une autonomie satisfaisante pour les véhicules routiers. La durée élevée de la charge a conduit à privilégier d'autres technologies pour ce type d'applications.

7.9.3 Alimentations de secours

Il est possible d'utiliser des accumulateurs au plomb dans des alimentations de secours susceptibles de se substituer à un réseau défaillant pour assurer des fonctions de sécurité (éclairage de secours, transmission d'alarmes, etc.). En fonctionnement normal, le système maintient le niveau de charge de la batterie en compensant les petites pertes inévitables (charge d'entretien). En cas de défaut, la batterie fournit l'énergie nécessaire aux éléments à alimenter.

7.9.4 Stockage d'énergie

L'accumulateur au plomb peut également servir à stocker de l'énergie pour un réseau électrique afin de la restituer aux périodes de forte consommation. Il existe quelques installations de puissance élevée, mais également des équipements de taille modeste associés à des systèmes producteurs d'énergie renouvelable (panneaux solaires, éoliennes).

8 • ACCUMULATEURS AU NICKEL

Dans les accumulateurs au nickel, l'électrode positive est constituée d'oxohydroxyde de nickel(III) NiO(OH) qui se transforme en hydroxyde de nickel(II) Ni(OH)_2 lors de la décharge. Divers matériaux peuvent être employés pour l'électrode négative. L'accumulateur nickel-fer ayant disparu vers 1920, nous étudierons l'accumulateur nickel-cadmium et l'accumulateur nickel-hydrure métallique qui restent très utilisés malgré la concurrence de l'accumulateur au lithium.

8.1 Accumulateur nickel-cadmium

8.1.1 Historique et évolution

L'accumulateur nickel-cadmium a été inventé en 1899 par le Suédois Waldemar Jungner qui a déposé un brevet à ce sujet en 1901. Une société a été formée en 1910 pour sa fabrication industrielle en Suède. L'accumulateur nickel-cadmium a été développé en Allemagne pendant la première moitié du xx^{e} siècle pour des applications aéronautiques. Ses utilisations se sont étendues à d'autres domaines après la seconde guerre mondiale.

Aujourd'hui, l'accumulateur nickel-cadmium est fortement concurrencé par les accumulateurs nickel-hydrure métallique et les accumulateurs aux ions lithium, mais il conserve son intérêt dans certaines applications.

8.1.2 Constitution

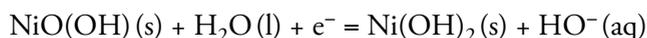
Dans un accumulateur nickel-cadmium chargé, l'électrode positive est constituée d'oxohydroxyde de nickel(III) NiO(OH) et de graphite et l'électrode négative est en cadmium Cd . L'électrolyte est une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium $\text{K}^+ + \text{HO}^-$. L'électrolyte participe aux réactions de décharge et de charge, mais sa concentration ne change pas.

8.1.3 Réactions électrochimiques

■ Décharge

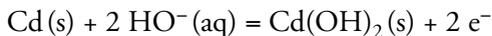
Les couples en présence sont $\text{NiO(OH)} / \text{Ni(OH)}_2$ et $\text{Cd(OH)}_2 / \text{Cd}$.

À l'électrode positive, l'oxohydroxyde de nickel(III) NiO(OH) est réduit en hydroxyde de nickel(II) Ni(OH)_2 , le nombre d'oxydation du nickel passant de III à II :



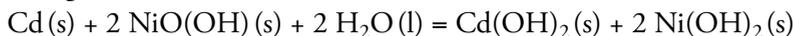
Cette réaction est une simplification de la réalité qui fait intervenir plusieurs oxydes et hydroxydes de nickel.

À l'électrode négative, le cadmium Cd est oxydé en hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$, le nombre d'oxydation du cadmium passant de 0 à II.



Cette réaction est également une simplification de la réalité.

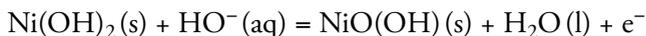
La réaction globale est ainsi :



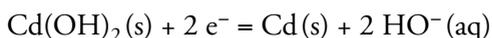
Les ions HO^- n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction globale. La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium reste donc constante quel que soit l'état de charge de l'accumulateur.

■ Charge

Les réactions aux électrodes lors de la charge sont les inverses de celles qui apparaissent lors de la décharge. L'hydroxyde de nickel(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est oxydé à l'électrode positive qui constitue maintenant l'anode :



L'hydroxyde de cadmium est réduit à l'électrode négative qui constitue donc maintenant la cathode :

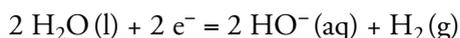
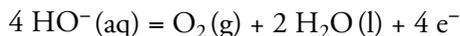


La réaction globale est ainsi :

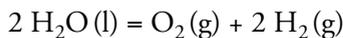


■ Surcharge

En cas de surcharge, il peut y avoir production de dioxygène à l'électrode positive et de dihydrogène à l'électrode négative :



D'où la réaction globale :

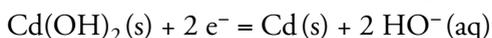


■ Recombinaison des gaz

Afin d'éviter les dégagements gazeux et de permettre la réalisation d'accumulateurs fermés, l'hydroxyde de cadmium est en excès. Cela permet de s'assurer que l'électrode de nickel soit complètement chargée avant celle de cadmium, de telle sorte que lors d'une surcharge il n'y ait pas de dihydrogène libéré à l'électrode négative et que le dioxygène libéré à l'électrode positive soit récupéré par le cadmium selon la réaction :

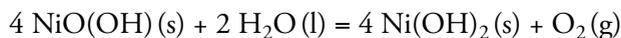


L'hydroxyde de cadmium formé est ensuite réduit comme pour une charge normale :



■ Autodécharge

L'électrode de cadmium ne s'autodécharge pas dans l'eau. En revanche, l'oxyhydroxyde de nickel(III) $\text{NiO}(\text{OH})$ est instable dans l'eau :



Cette réaction a une cinétique relativement lente. L'autodécharge est cependant un point faible des accumulateurs nickel-cadmium qui ne sont donc pas adaptés à un stockage prolongé de l'énergie. L'autodécharge augmente de façon significative avec la température.

8.1.4 Force électromotrice

Le potentiel E_+ de l'électrode positive s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\circ}$ du couple $\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2$, de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités $a_{\text{Ni}(\text{OH})_2}$, a_{HO^-} , $a_{\text{NiO}(\text{OH})}$ et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ des différentes espèces en présence :

$$E_+ = E_{\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\circ} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{Ni}(\text{OH})_2} a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{NiO}(\text{OH})} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$\text{NiO}(\text{OH})$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2$ forment une solution solide et leurs activités peuvent être assimilées à leurs fractions molaires $x_{\text{NiO}(\text{OH})}$ et $x_{\text{Ni}(\text{OH})_2}$:

$$E_+ = E_{\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\circ} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{x_{\text{Ni}(\text{OH})_2} a_{\text{HO}^-}}{x_{\text{NiO}(\text{OH})} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Le potentiel E_- de l'électrode négative s'exprime par la formule de Nernst en fonction du potentiel standard $E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}}^{\circ}$ du couple $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$, de la constante molaire des gaz R , de la constante de Faraday \mathfrak{F} , de la température thermodynamique T et des activités a_{Cd} , a_{HO^-} et $a_{\text{Cd}(\text{OH})_2}$ des différentes espèces en présence :

$$E_- = E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}}^{\circ} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{Cd}} a_{\text{HO}^-}^2}{a_{\text{Cd}(\text{OH})_2}}$$

Cd et $\text{Cd}(\text{OH})_2$ forment deux phases solides distinctes et leurs activités sont égales à 1 :

$$E_- = E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}}^{\circ} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{\text{HO}^-}^2$$

$$E_- = E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}}^{\circ} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{\text{HO}^-}$$

La force électromotrice d'un élément est égale à la différence entre les potentiels des électrodes :

$$E = E_+ - E_-$$

$$E = E_{\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\circ} - E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}}^{\circ} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{x_{\text{Ni}(\text{OH})_2}}{x_{\text{NiO}(\text{OH})} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Introduisons la force électromotrice standard de l'élément :

$$E^{\circ} = E_{\text{NiO(OH)/Ni(OH)}_2}^{\circ} - E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^{\circ}$$

L'expression de la force électromotrice d'un élément devient :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{x_{\text{Ni(OH)}_2}}{x_{\text{NiO(OH)}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Les valeurs des potentiels standard $E_{\text{NiO(OH)/Ni(OH)}_2}^{\circ} = 0,49 \text{ V}$ et $E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^{\circ} = -0,81 \text{ V}$ lues dans les tables permettent de calculer la force électromotrice standard de l'élément :

$$E^{\circ} = 0,49 - (-0,81)$$

soit :

$$E^{\circ} = 1,3 \text{ V}$$

8.1.5 Caractéristiques

La tension nominale d'un élément est de 1,2 V. La courbe de décharge présente une zone linéaire très plate (*figure 8.1*).

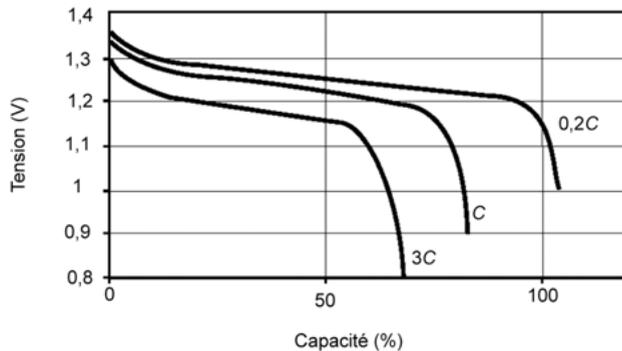


Figure 8.1 – Courbe de décharge d'un accumulateur nickel-cadmium de format AA de capacité assignée 700 mAh.

La résistance interne est faible, ce qui donne un bon comportement aux forts courants. L'énergie massique est de l'ordre de 30 à 60 Wh · kg⁻¹. La gamme de température est étendue, de -20 °C à 60 °C.

Les accumulateurs nickel-cadmium présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux accumulateurs au plomb. Ils sont plus légers, leur durée de vie est plus longue (de l'ordre de 2 000 cycles), mais ils sont plus chers à fabriquer. Le comportement aux basses températures est meilleur que celui des accumulateurs au plomb.

Les accumulateurs nickel-cadmium ne doivent être rechargés que lorsqu'ils sont complètement déchargés. Ils peuvent être chargés avec un courant élevé. La toxicité du cadmium pose des problèmes pour l'environnement.

Les accumulateurs nickel-cadmium sont sensibles à l'effet mémoire. Après une décharge partielle ou une charge d'entretien prolongée, l'électrode de cadmium subit une transformation qui se traduit par l'accroissement de la taille de ses cristaux entraînant une chute de tension après consommation d'une partie de la capacité. Un appareil doté d'une détection de niveau de charge par simple mesure de la tension peut mal interpréter cette diminution, faisant penser à l'utilisateur que l'accumulateur est déchargé alors qu'une part de sa capacité est encore disponible, mais sous un niveau de tension un peu réduit. Les chargeurs de qualité utilisent un processus de charge qui évite ce problème.

Un autre défaut apparaît dans certains cas. Des dendrites peuvent se former dans les accumulateurs nickel-cadmium qui ne sont pas utilisés régulièrement et provoquer des courts-circuits. Les chargeurs élaborés évitent également ce problème.

8.1.6 Construction

Les accumulateurs nickel-cadmium peuvent être de construction ouverte ou fermée.

Dans un accumulateur chargé, l'électrode positive est constituée d'un mélange pulvérulent d'hydroxyde de nickel(II) et de graphite et l'électrode négative est constituée de cadmium avec 20 à 25 % de fer. Plusieurs technologies sont possibles pour la réalisation des électrodes. Pour les éléments à plaques à pochettes, les matières actives sont placées dans des pochettes en acier nickelé finement perforées (trous de 0,1 mm) et les plaques à pochettes sont assemblées pour former un ensemble homogène. Une autre structure possible fait appel à des plaques frittées.

L'électrolyte est une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium de titre massique compris entre 20 % et 35 %. Cela correspond à une concentration allant de $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une masse volumique comprise entre $1\,180 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $1\,300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, quel que soit l'état de charge. Le séparateur est constitué d'un matériau non tissé synthétique. L'accumulateur est conditionné dans un bac en plastique ou en acier inoxydable. Un évent de sécurité permet la sortie des gaz dans les structures étanches.

L'oxohydroxyde de nickel(III) $\text{NiO}(\text{OH})$ et le cadmium Cd sont formés à partir de l'hydroxyde de nickel(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et de l'oxyde de cadmium CdO utilisés pour la fabrication de l'accumulateur.

8.1.7 Applications

Les accumulateurs nickel-cadmium ont permis le développement de l'utilisation de générateurs électrochimiques rechargeables dans les appareils électroniques grand public, mais ils sont aujourd'hui remplacés dans cette catégorie d'application par les accumulateurs nickel-hydrure métallique et les accumulateurs aux ions lithium. Les domaines d'application des accumulateurs nickel-cadmium se sont réduits à cause des problèmes de recyclage du cadmium. Un strict encadrement de la mise sur le marché de cette technologie a été institué par la directive 2006/66/CE publiée au journal officiel de l'Union européenne du 6 septembre 2006. Cette directive interdit l'utilisation du cadmium dans les accumulateurs portables, à l'exception des accumulateurs destinés aux systèmes d'urgence et d'alarme, aux

équipements médicaux et à l'outillage électrique sans fil. Les accumulateurs nickel-cadmium conçus pour un usage industriel ou professionnel ne sont pas concernés par cette interdiction car des systèmes de collecte et de recyclage ont été mis en place par les producteurs.

Les petits accumulateurs nickel-cadmium sont utilisés dans les outils électriques (perceuses, aspirateurs...), les appareils de communication, les équipements médicaux (respirateurs, défibrillateurs...) et militaires. Les plus gros modèles sont employés dans les trains (par exemple comme batteries de secours dans le TGV duplex), les bateaux électriques (par exemple comme batteries d'alimentation des navettes fluviales du canal Saint-Denis à Paris), dans les alimentations de secours des armoires de télécommunications, mais aussi dans des systèmes d'énergie photovoltaïque, solaire ou éolienne.

8.2 Accumulateur nickel-hydrure métallique

L'accumulateur nickel-hydrure métallique constitue un progrès significatif par rapport à l'accumulateur nickel-cadmium.

8.2.1 Historique et évolution

L'accumulateur nickel-hydrure métallique a été découvert dans les années 1970 et il est commercialisé depuis 1990. Il a supplanté l'accumulateur nickel-cadmium dans le domaine de l'électronique.

8.2.2 Constitution

Dans un accumulateur nickel-hydrure métallique chargé, l'électrode positive est constituée d'oxohydroxyde de nickel(III) $\text{NiO}(\text{OH})$ et l'électrode négative est un hydrure métallique MH, M représente l'alliage servant au stockage de l'hydrogène. Deux catégories d'alliages peuvent être utilisées :

- les alliages du type AB_5 basés sur des mélanges de nickel et de terres rares ;
- les alliages du type AB_2 basés sur du nickel habituellement mélangé avec du titane, du vanadium et du zirconium.

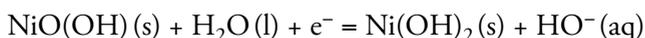
LaNi_5 est un exemple d'alliage du type AB_5 et TiMn_2 et ZrMn_2 sont des exemples d'alliage du type AB_2 . Les alliages utilisés initialement étaient du type AB_5 , mais maintenant, les alliages du type AB_2 sont préférés. Les alliages du type AB_2 offrent une meilleure résistance à la corrosion, ce qui entraîne une durée de vie plus longue et une meilleure recharge après stockage.

L'électrolyte est une solution concentrée d'hydroxyde de potassium $\text{K}^+ + \text{HO}^-$.

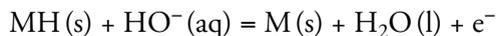
8.2.3 Réactions électrochimiques

■ Décharge

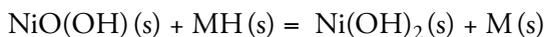
À l'électrode positive, qui constitue la cathode, l'oxohydroxyde de nickel(III) $\text{NiO}(\text{OH})$ est réduit en hydroxyde de nickel(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$, le nombre d'oxydation du nickel passe de III à II :



À l'électrode négative, qui constitue l'anode, l'hydrure métallique MH est oxydé en alliage métallique M :



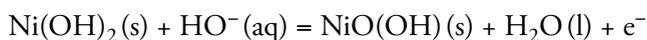
La réaction globale est ainsi :



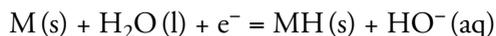
Les ions HO^- n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction. La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium reste donc constante quel que soit l'état de charge de l'accumulateur.

■ Charge

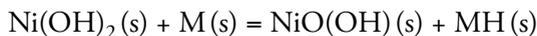
Les réactions aux électrodes lors de la charge sont les inverses de celles qui apparaissent lors de la décharge. À l'électrode positive, qui constitue maintenant l'anode, l'hydroxyde de nickel(II) Ni(OH)_2 est oxydé en oxohydroxyde de nickel(III) NiO(OH) :



À l'électrode négative, qui constitue alors la cathode, l'alliage métallique M est réduit en hydrure métallique MH :

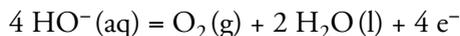


La réaction globale est ainsi :

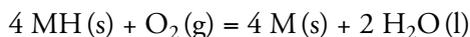


■ Surcharge

Les accumulateurs nickel-hydrure métallique utilisent un mécanisme de recombinaison du dioxygène pour éviter l'augmentation de pression provoquée par la surcharge. Pour cela, le système est conçu pour que, pendant la charge, l'électrode positive soit totalement transformée avant l'électrode négative. Quand l'électrode positive ne contient plus d'hydroxyde de nickel(II) Ni(OH)_2 pour réagir avec les ions hydroxyde de l'électrolyte, du dioxygène commence à se dégager à l'électrode positive par oxydation des ions HO^- :



Le dioxygène diffuse à travers le séparateur et il réagit avec l'hydrure métallique à l'électrode négative :

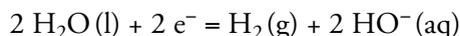


Ainsi, l'électrode négative n'est jamais complètement transformée et la pression n'augmente pas.

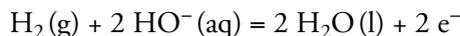
Si la vitesse de la charge excède la rapidité de la recombinaison, la pression interne de l'élément peut néanmoins s'accroître. Dans des cas extrêmes, l'augmentation de pression peut conduire à un dégagement gazeux par l'évent. Pour éviter cela, il est nécessaire de maîtriser le courant en fin de charge.

■ Décharge profonde

En cas de décharge profonde, du dihydrogène est produit à l'électrode positive puis recombinaison à l'électrode négative. À l'électrode positive, l'eau est réduite :



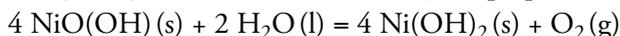
Le dihydrogène est ensuite oxydé à l'électrode négative :



Ces réactions entraînent une production de chaleur et une augmentation de pression.

■ Autodécharge

À l'électrode positive, l'oxohydroxyde de nickel(III) $\text{NiO}(\text{OH})$ est réduit par l'eau de l'électrolyte en hydroxyde de nickel(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ce qui produit du dioxygène :



Des réactions se produisent également entre les électrodes et des impuretés.

8.2.4 Caractéristiques

Les accumulateurs nickel-hydrure métallique ont la même tension nominale par élément (1,2 V) que les accumulateurs nickel-cadmium, mais ils présentent un certain nombre d'avantages par rapport à ces derniers. Pour un volume donné, ils ont une plus grande capacité, mais une masse un peu plus élevée. Les matériaux utilisés sont beaucoup moins toxiques que ceux de l'accumulateur nickel-cadmium. La courbe de décharge présente une zone linéaire moins plate que celle de l'accumulateur nickel-cadmium, ce qui permet un meilleur contrôle de l'état de charge (*figure 8.2*).

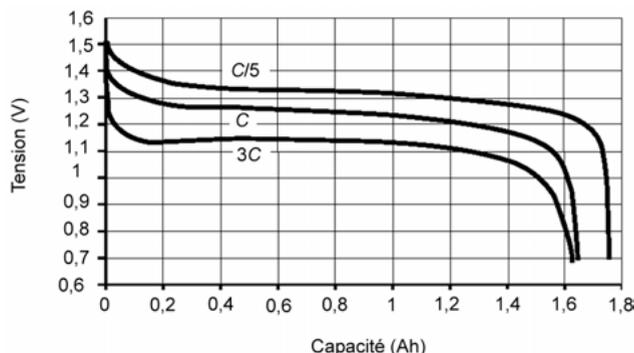


Figure 8.2 – Courbe de décharge d'un accumulateur nickel-hydrure métallique de format AA de capacité assignée 1 700 mAh.

L'énergie massique peut atteindre $100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. La gamme de températures de fonctionnement s'étend de $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. La durée de vie varie entre 500 et 1 200 cycles selon la technologie. Les accumulateurs nickel-hydrure métallique peuvent être rechargés alors qu'ils sont encore partiellement chargés, mais le

processus de charge est un peu plus exigeant que celui des accumulateurs nickel-cadmium.

Les accumulateurs nickel-hydrure métallique peuvent souffrir d'un effet mémoire quand ils sont soumis à des cycles de décharges et de charges partielles. Le phénomène est le même que pour les accumulateurs nickel-cadmium, mais il est moins marqué. Les chargeurs de bonne qualité remédient à ce défaut.

Tout comme le nickel-cadmium, la technologie nickel-hydrure métallique souffre d'une autodécharge importante, qui a cependant pu être réduite dans les modèles les plus récents. Les accumulateurs nickel-hydrure métallique sont plus chers que les accumulateurs nickel-cadmium.

8.2.5 Construction

L'électrode positive est constituée d'un substrat recouvert de nickel poreux dans lequel sont fixés les composés de nickel. L'électrode négative est une feuille d'acier perforée plaquée de nickel recouverte de l'alliage servant au stockage de l'hydrogène.

Le séparateur est en matériau non tissé synthétique. Une bonne partie de l'électrolyte est absorbée par le séparateur et par les électrodes. Le tout est placé dans une enveloppe hermétique.

L'oxohydroxyde de nickel(III) $\text{NiO}(\text{OH})$ et l'hydrure métallique MH sont formés lors de la première charge de l'accumulateur.

8.2.6 Applications

Les petits accumulateurs nickel-hydrure métallique sont utilisés dans de nombreux appareils électriques et électroniques, aussi bien dans le domaine professionnel que pour les applications grand public. Ils ont souvent remplacé dans ce cas les accumulateurs nickel-cadmium. Toutefois, pour les applications les plus exigeantes, les accumulateurs nickel-hydrure métallique subissent la concurrence des accumulateurs aux ions lithium.

Les plus gros modèles se retrouvent dans les véhicules électriques et hybrides ou dans les installations photovoltaïques.

9 • ACCUMULATEURS AU LITHIUM

L'énergie massique et la puissance massique des accumulateurs au lithium sont très élevées. Le lithium est en effet le plus léger des métaux et il possède un potentiel électrochimique élevé, ce qui en fait le métal le plus intéressant pour constituer l'électrode négative d'un accumulateur.

9.1 Accumulateur aux ions lithium

9.1.1 Historique et évolution

L'intérêt du lithium pour la réalisation d'accumulateurs est apparu dans les années 1970. Les premiers accumulateurs utilisant une électrode négative en lithium massif sont commercialisés dans les années 1980, mais ils ne donnent pas satisfaction à cause de la formation de dendrites dans l'électrolyte qui peuvent provoquer un court-circuit. Il a fallu attendre 1991 pour assister au développement de la technologie utilisant des ions lithium qui permet aux accumulateurs utilisant le lithium d'obtenir un succès commercial. Le domaine des générateurs électrochimiques utilisant le lithium continue de faire l'objet de recherches.

9.1.2 Constitution

Un accumulateur aux ions lithium comporte une électrode négative de carbone, dans laquelle du lithium s'insère de façon réversible, un électrolyte non aqueux (sel de lithium dans un solvant organique) immobilisé dans un séparateur poreux et une électrode positive en oxyde métallique, dans laquelle du lithium s'insère de façon réversible (*figure 9.1*).

Les accumulateurs aux ions lithium font surtout appel à trois types d'oxydes métalliques : les oxydes de lithium-cobalt, les oxydes de lithium-nickel et les oxydes de lithium-manganèse de structure spinelle. L'oxyde de cobalt a été le premier à remporter les faveurs des constructeurs et il est encore très utilisé. Les oxydes de nickel et de cobalt conduisent tous les deux à la même tension de fonctionnement (3,6 V par élément). Beaucoup de fabricants préfèrent l'oxyde de cobalt à l'oxyde de nickel car, même si ce dernier est meilleur marché, son électrochimie est plus complexe. L'oxyde de lithium-manganèse est de plus en plus employé grâce à son coût modéré et à sa moindre toxicité, avantages qui compensent l'inconvénient d'une tension de fonctionnement un peu plus faible (3 V par élément).

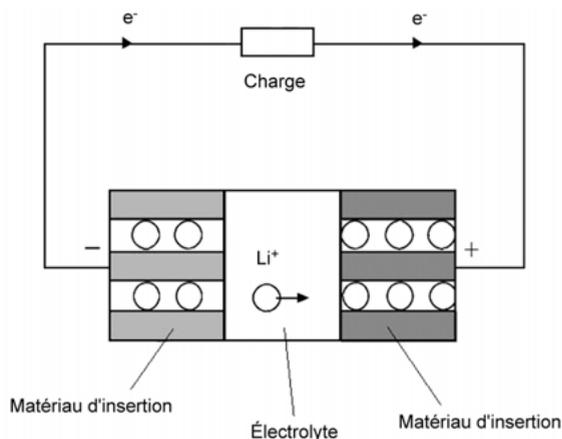
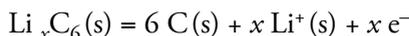


Figure 9.1 – Insertion du lithium.

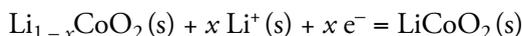
9.1.3 Réactions électrochimiques

■ Décharge

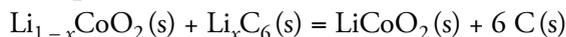
L'électrode négative en graphite, qui joue le rôle d'anode, libère des ions lithium Li^+ par la réaction d'oxydation :



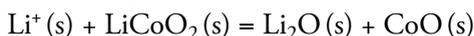
Ces ions migrent à travers l'électrolyte et viennent s'insérer dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive qui joue le rôle de cathode (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique) par la réaction de réduction :



La réaction globale mise en jeu dans un accumulateur aux ions lithium à oxyde de lithium-cobalt LiCoO_2 est la suivante :



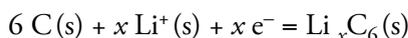
Une décharge trop profonde peut conduire à l'apparition d'oxyde de cobalt CoO par une réaction qui ne pourra pas être inversée :



■ Charge

Les réactions aux électrodes lors de la charge sont les inverses de celles qui apparaissent lors de la décharge.

À l'électrode négative, qui joue maintenant le rôle de cathode, la demi-réaction est :



À l'électrode positive, qui joue maintenant le rôle d'anode, la demi-réaction est :

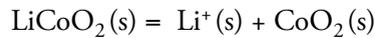


La réaction globale est ainsi :



■ Surcharge

Une surcharge peut conduire à l'apparition d'oxyde de cobalt(IV) CoO_2 :



9.1.4 Propriétés

Les accumulateurs aux ions lithium possèdent une tension nominale élevée (3,6 V). La courbe de décharge présente une décroissance régulière (figure 9.2).

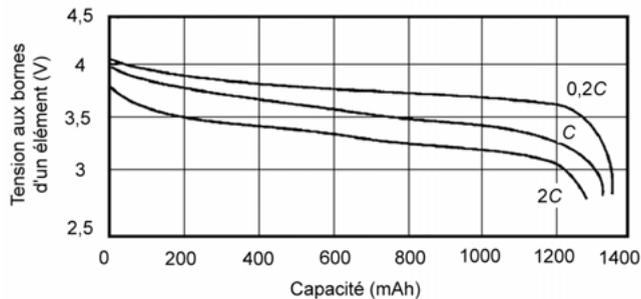


Figure 9.2 – Courbe de décharge d'un accumulateur aux ions lithium de capacité assignée 1 350 mAh.

Du point de vue de la tension, un accumulateur aux ions lithium équivaut à peu près à trois accumulateurs nickel-hydrure métallique branchés en série.

Les accumulateurs aux ions lithium offrent une grande énergie massique ($150 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) et une grande énergie volumique ($300 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$), une cyclabilité élevée (1 000 cycles possibles) et la recharge peut être rapide (2 heures). L'auto-décharge est inférieure à 10 % par mois, ce qui est acceptable pour un accumulateur. La gamme de températures est étendue, de $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Les accumulateurs aux ions lithium ne présentent pas d'effet mémoire.

Les accumulateurs aux ions lithium peuvent être dangereux s'ils ne sont pas utilisés avec certaines précautions : un échauffement excessif ou une surcharge, même minime, peuvent conduire à une explosion. Un contrôle rigoureux du processus de charge est indispensable pour que la tension de pleine charge ne soit pas dépassée. De plus une décharge trop profonde endommage l'accumulateur de façon irréversible. Les éléments aux ions lithium ne sont vendus qu'avec un système électronique de commande et de protection intégré qui empêche les surcharges et les décharges trop profondes. L'accumulateur aux ions lithium présente également l'inconvénient de vieillir même sans être utilisé. La durée de vie est de l'ordre de deux à trois ans après fabrication.

9.1.5 Applications

L'accumulateur aux ions lithium a conquis rapidement les applications grand public puis les applications industrielles. Toutefois, quelques incidents entraînant

une explosion de l'appareil alimenté ont mis en lumière des problèmes de sécurité que les constructeurs se sont attachés à réduire.

■ Électronique portable

L'accumulateur aux ions lithium domine actuellement le domaine des applications portables grand public qui exigent des performances élevées : photo, vidéo, téléphone, ordinateur portable, lecteur MP3...

■ Véhicules électriques

De nombreux prototypes de véhicules électriques utilisent des accumulateurs aux ions lithium. Les valeurs élevées de l'énergie massique et de l'énergie volumique permettent une bonne autonomie pour une masse et un encombrement raisonnables. Le prix reste cependant un obstacle important au développement de cette technologie.

■ Applications spatiales

L'énergie massique élevée des accumulateurs aux ions lithium est un atout fondamental dans les applications spatiales comme les satellites et les lanceurs car elle permet une réduction de masse dans un domaine où le coût n'est pas un paramètre déterminant. Des satellites géostationnaires utilisent actuellement cette technologie qui a toutes les qualités pour étendre ses applications dans ce domaine.

■ Alimentations de secours

Dans quelques cas particuliers, les accumulateurs aux ions lithium peuvent être rencontrés dans les alimentations de secours. Citons par exemple les batteries faisant office de source d'alimentation pour le démarrage et le secours de l'Airbus A350.

9.2 Accumulateur lithium-polymère

9.2.1 Historique et évolution

La conduction ionique dans les polymères a été étudiée à partir des années 1970. Après de nombreuses recherches, les accumulateurs lithium-polymère sont apparus dans les années 2000.

9.2.2 Constitution

Les accumulateurs lithium-polymère utilisent une technologie voisine de celle des accumulateurs aux ions lithium traditionnels, mais l'électrolyte liquide est remplacé par un polymère solide.

Un accumulateur lithium-polymère comporte une électrode négative de carbone, dans laquelle du lithium s'insère de façon réversible, un électrolyte polymère et une électrode positive formée d'une couche mince de lithium.

9.2.3 Réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques sont similaires à celles qui sont mises en jeu dans les accumulateurs aux ions lithium.

9.2.4 Propriétés

Les accumulateurs lithium-polymère présentent une tension nominale légèrement supérieure à celle des accumulateurs aux ions lithium (3,7 V). La courbe de décharge est similaire (*figure 9.3*).

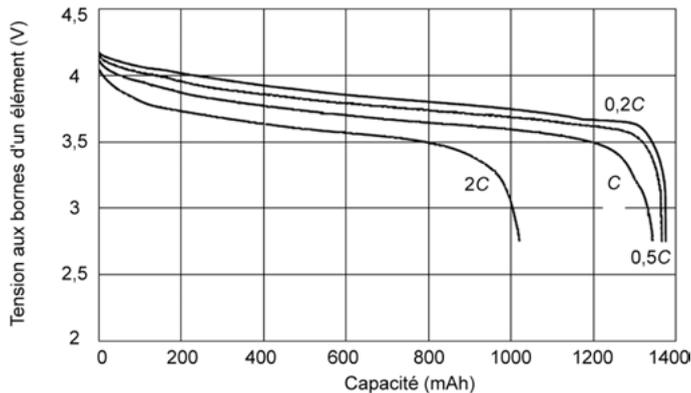


Figure 9.3 – Courbe de décharge d'un accumulateur lithium-polymère de capacité assignée 1 300 mAh.

Les accumulateurs lithium-polymère offrent une énergie massique importante, mais légèrement inférieure à celle des accumulateurs aux ions lithium (100 à 130 Wh · kg⁻¹), une cyclabilité élevée (1 000 cycles possibles) et la recharge peut être rapide (2 heures). L'autodécharge est inférieure à 10 % par mois, valeur acceptable pour un accumulateur. La gamme de températures est plus réduite que celle des accumulateurs aux ions lithium, de 0 °C à 60 °C. Les accumulateurs lithium-polymère ne présentent pas d'effet mémoire.

L'électrolyte polymère présente l'avantage de conduire à un système entièrement solide. Les accumulateurs lithium-polymère n'ont pas besoin d'un boîtier rigide comme les accumulateurs aux ions lithium car l'électrolyte reste en place et les batteries peuvent alors être faites de matériaux plastiques, plus légers et autorisant des formes fines et variées.

Les accumulateurs lithium-polymère sont moins dangereux que les accumulateurs aux ions lithium parce que l'électrolyte est moins volatil et inflammable et que des dendrites ne peuvent pas se former d'une électrode à l'autre pour créer un court-circuit.

9.2.5 Applications

L'accumulateur lithium-polymère remplace l'accumulateur aux ions lithium dans les applications électroniques (ordinateurs, caméscopes...) grâce à sa plus grande

sûreté. Il équipe aussi quelques modèles de voitures et de vélos électriques. Il est également utilisé en modélisme, domaine où on apprécie sa faible masse et ses formes variées.

10 • CHARGE DES ACCUMULATEURS

Pour charger un accumulateur, il faut le brancher sur une source d'énergie électrique délivrant une tension et un courant continus, ou au moins unidirectionnels : le chargeur. Ce dernier doit être adapté au type d'accumulateur utilisé. Les performances du chargeur sont aussi importantes que celles de l'accumulateur.

10.1 Processus de charge

10.1.1 Accumulateur au plomb

La méthode élémentaire pour charger un accumulateur au plomb comporte deux étapes (*figure 10.1*) :

- une phase de charge à courant constant d'intensité I_0 au cours de laquelle la tension augmente progressivement jusqu'à un seuil fixé V_l ;
- une phase à tension constante de valeur V_l pendant laquelle le courant diminue régulièrement.

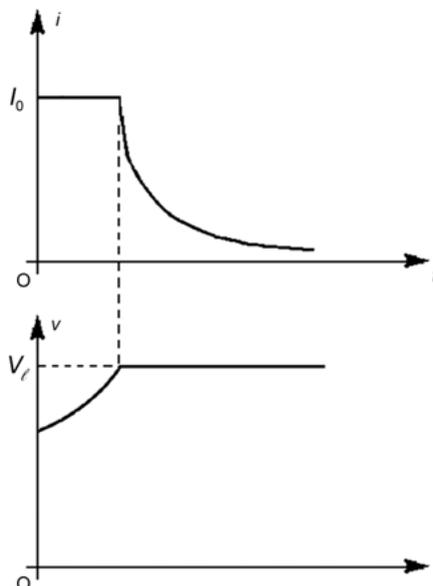


Figure 10.1 – Charge d'un accumulateur au plomb.

La charge est d'autant plus rapide que l'intensité I_0 est élevée, mais il faut respecter le maximum autorisé par le fabricant de la batterie. Un régime de charge C/5 est souvent utilisé. La tension de seuil V_l est fixée entre 2,30 V et 2,45 V par élément. Le choix résulte d'un compromis. Une valeur élevée permet d'obtenir la capacité maximale et d'éviter la sulfatation, mais elle favorise les dégagements gazeux résultant de l'électrolyse de l'eau et la corrosion de la plaque positive. Une valeur de 2,35 V par élément est souvent retenue. La charge est terminée lorsque l'intensité du courant atteint environ 3 % de sa valeur assignée. Avec les batteries ouvertes, il peut être intéressant de provoquer un dégagement gazeux afin d'homogénéiser la concentration de l'électrolyte en fin de charge et d'éviter la stratification. Les bouchons de la batterie doivent être retirés et le local correctement ventilé. Une période de repos de quelques heures est conseillée avant d'utiliser la batterie.

Le courant n'est pas obligatoirement parfaitement continu, il peut être seulement unidirectionnel et ondulé, mais les performances de la charge sont alors inférieures. De même, il n'est pas indispensable que le courant soit constant dans la première phase, du moment qu'il ne dépasse pas le maximum autorisé. Par exemple, dans un véhicule, le courant délivré par l'ensemble alternateur-redresseur varie selon le régime du moteur, seule la tension est limitée par le régulateur.

Pour les batteries qui doivent rester chargées (alimentations de secours), une charge d'entretien est nécessaire à cause de l'autodécharge. Après la charge complète en deux phases décrite précédemment, on réduit la tension appliquée à une valeur V_e appelée tension flottante ou tension d'entretien, de l'ordre de 2,25 V par élément. Un faible courant maintient alors l'état de charge (figure 10.2).

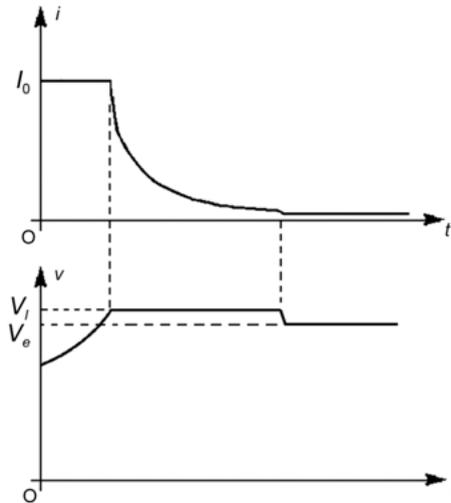


Figure 10.2 – Charge d'entretien d'un accumulateur au plomb.

Des processus de charge plus élaborés peuvent être utilisés pour améliorer les performances de la batterie et augmenter sa longévité. Par exemple, on peut trouver les étapes suivantes :

- une phase de désulfatation où le chargeur envoie des pics de courant répétés qui éliminent l'accumulation éventuelle de sulfate de plomb sur les plaques ;

- une phase de test de l'état de la batterie ;
- une phase de charge à courant constant au cours de laquelle la tension augmente progressivement ;
- une phase d'homogénéisation à tension constante pendant laquelle le courant diminue régulièrement ;
- une phase de test de tenue de charge ;
- une phase de reconditionnement pendant laquelle la tension prend une valeur plus élevée ;
- une phase de charge d'entretien à tension constante ;
- une autre phase de charge d'entretien pendant laquelle le chargeur envoie des pics de courant répétés.

10.1.2 Accumulateur au nickel

Une charge lente s'effectue à $C/10$. Il y a alors peu de risque en cas de surcharge, mais la durée nécessaire pour une charge complète est de 12 à 14 heures. Les chargeurs les plus simples et les plus anciens procèdent à une charge lente sur une durée fixée par un temporisateur. Une charge plus rapide peut être obtenue avec un taux allant jusque C , mais une surcharge est alors dangereuse et il faut détecter correctement la fin de charge.

Pour cela, on peut employer une méthode qui consiste à repérer la décroissance de la tension qui se produit lorsque l'accumulateur est en fin de charge. En effet, à ce moment, l'eau de l'électrolyte subit une oxydation. Cette réaction exothermique provoque une diminution de la résistance interne et donc une chute de la tension. Il faut donc arrêter la charge dès que l'on a détecté l'inversion du sens de variation de la tension aux bornes de l'accumulateur (*figure 10.3*). Cette opération doit être effectuée avec une certaine précision afin d'éviter les surcharges : le système doit réagir à quelques millivolts de chute de tension.

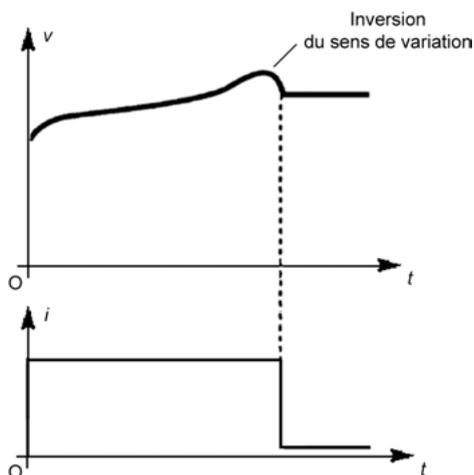


Figure 10.3 – Inversion du sens de variation de la tension en fin de charge.

La détection de fin de charge est plus critique dans le cas des accumulateurs nickel-hydrure métallique que dans le cas des accumulateurs nickel-cadmium pour deux raisons :

- ils sont plus sensibles aux surcharges ;
- la diminution de la tension est moins franche.

Une détection de température est également intéressante pour éviter un échauffement excessif.

Pour les accumulateurs nickel-cadmium, une phase préliminaire de décharge peut être utile pour éviter l'effet mémoire.

10.1.3 Accumulateur aux ions lithium

La charge s'effectue à $C/2$ ou C jusqu'à ce que la tension de 4,1 V par élément soit atteinte. Il est important de bien détecter la fin de charge car une surcharge entraîne un gonflement de l'accumulateur pouvant conduire à une explosion.

10.2 Chargeurs

10.2.1 Conversion alternatif-continu

Si l'énergie nécessaire à la charge de l'accumulateur provient d'une source de tension continue, aucune transformation n'est nécessaire, il suffit de réguler le courant ou la tension lorsque c'est nécessaire. En revanche, si l'énergie provient d'une source de tension alternative (par exemple le secteur), il faut d'abord procéder à une conversion alternatif-continu. Cette fonction est souvent assurée par une alimentation continue classique (associant transformateur, pont de diodes et condensateur de filtrage) suivie des circuits électroniques de régulation.

Quand une véritable régulation n'est pas nécessaire, le redresseur peut directement charger l'accumulateur. Le montage de base comporte (*figure 10.4*) :

- un transformateur pour assurer l'isolation et abaisser la tension ;
- un redresseur en pont de Graetz permettant d'obtenir une tension unidirectionnelle ;
- une résistance qui fixe le courant de charge.

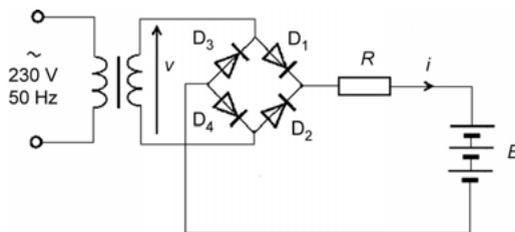


Figure 10.4 – Chargeur non régulé.

Considérons que le transformateur, les diodes et l'accumulateur sont idéaux. Les diodes sont passantes deux par deux (D_1 et D_4 puis D_2 et D_3) pendant une partie

de chaque alternance et bloquées toutes les quatre pendant le reste du temps (figure 10.5).

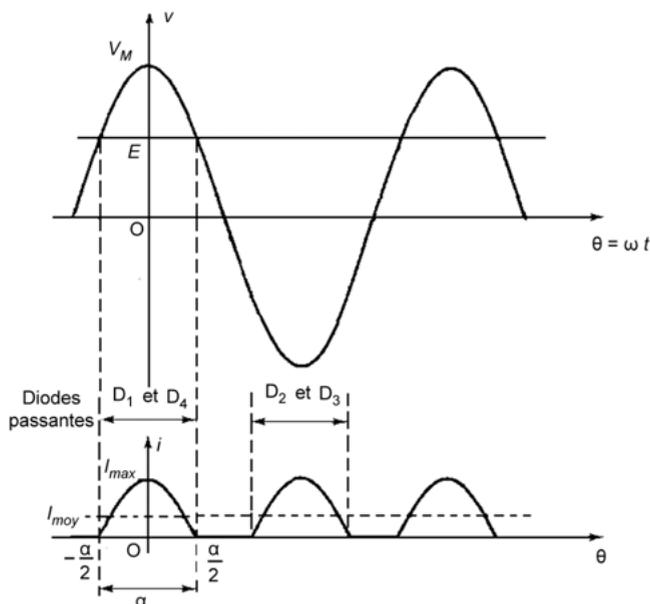


Figure 10.5 – Courbes de la tension au secondaire du transformateur et du courant de charge.

Choisissons l'origine des temps pour que la tension aux bornes du secondaire du transformateur puisse s'écrire $v = V_M \cos \omega t$ ou $v = V_M \cos \theta$ en posant $\theta = \omega t$. La durée de conduction des diodes pour chaque alternance correspond à un angle α appelé angle de conduction. La valeur $\frac{\alpha}{2}$ de l'angle s'obtient en écrivant que la courbe de la tension v coupe le niveau E :

$$V_M \cos \frac{\alpha}{2} = E$$

ce qui donne :

$$\frac{\alpha}{2} = \arccos \frac{E}{V_M}$$

Le courant i est une fonction périodique de l'angle θ , la période étant égale à π . L'intensité moyenne du courant est définie par :

$$I_{\text{moy}} = \frac{1}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} i d\theta$$

Comme la fonction est paire, la formule se réduit à :

$$I_{\text{moy}} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} i d\theta$$

Pendant la durée de conduction des diodes D_1 et D_4 ($-\frac{\alpha}{2} \leq \theta \leq \frac{\alpha}{2}$), l'intensité instantanée du courant de charge est :

$$i = \frac{V_M \cos \theta - E}{R}$$

La formule de la valeur moyenne devient donc :

$$I_{\text{moy}} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\alpha}{2}} \frac{V_M \cos \theta - E}{R} d\theta$$

soit :

$$I_{\text{moy}} = \frac{2}{\pi R} [V_M \sin \theta - E\theta]_0^{\frac{\alpha}{2}}$$

et enfin :

$$I_{\text{moy}} = \frac{2}{\pi R} \left(V_M \sin \frac{\alpha}{2} - E \frac{\alpha}{2} \right)$$

La quantité de charge fournie à l'accumulateur pendant une durée Δt est :

$$Q = I_{\text{moy}} \Delta t$$

Ce montage est simple, mais il présente des inconvénients car il n'est muni d'aucune régulation :

- le courant obtenu n'est pas parfaitement continu : il est unidirectionnel, mais présente une forte ondulation ;
- l'intensité moyenne du courant évolue en cours de charge car elle dépend de la force électromotrice de l'accumulateur qui augmente avec l'état de charge ;
- les conditions de fin de charge sont mal définies.

10.2.2 Régulateurs

Un régulateur de courant peut être réalisé avec un régulateur de tension réglable intégré, par exemple un modèle classique comme le LM317 (*figure 10.6*).

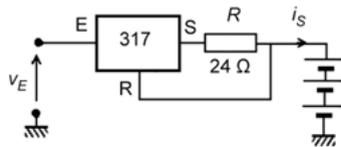


Figure 10.6 – Chargeur à courant constant utilisant un régulateur LM317.

La résistance R impose l'intensité du courant de charge :

$$i_S = \frac{V_r}{R}$$

V_r étant une tension de référence dont la valeur typique est 1,2 V.

Cette solution élémentaire est réservée aux accumulateurs nickel-cadmium qui ne sont pas trop sensibles aux surcharges. Par exemple, pour charger des éléments nickel-cadmium avec courant de 50 mA, il faut une résistance :

$$R = \frac{1,2}{0,05} = 24 \Omega$$

On choisit une résistance de 24 Ω dans la série E24.

La tension continue présentée à l'entrée du montage doit être suffisante pour assurer un bon fonctionnement du régulateur. Par exemple, si le chargeur est destiné à être utilisé avec quatre éléments nickel-cadmium, la tension aux bornes des accumulateurs en fin de charge est environ $4 \times 1,4 = 5,6$ V. Pour assurer le bon fonctionnement du régulateur intégré, il faut que sa tension d'entrée soit supérieure d'au moins 2,5 V à sa tension de sortie. Par ailleurs, le courant de sortie du montage traverse pratiquement la résistance R car le courant dans la borne de réglage est négligeable et la chute de tension qu'il produit est $Ri_S = 24 \times 0,05 = 0,1$ V. La tension d'entrée minimale est $v_{E\min} = 5,6 + 2,5 + 0,1 = 8,2$ V.

Un circuit très classique utilise un régulateur intégré L200 (figure 10.7). Les résistances R_1 et R_2 fixent la tension de fin de charge :

$$v_{S\max} = \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) V_r$$

V_r étant une tension de référence dont la valeur typique est 2,77 V.

La résistance R_I impose l'intensité maximale du courant de charge :

$$i_{S\max} = \frac{V_I}{R_I}$$

La valeur typique de V_I étant 0,45 V. Tant que la tension n'a pas atteint sa valeur maximale, l'intensité du courant reste égale à ce maximum : il s'agit bien d'une charge à courant constant.

La diode D empêche la décharge de la batterie dans le régulateur. La résistance R limite le courant inverse dans le régulateur (qui ne doit pas dépasser 100 mA) si les bornes de la batterie sont inversées par accident.

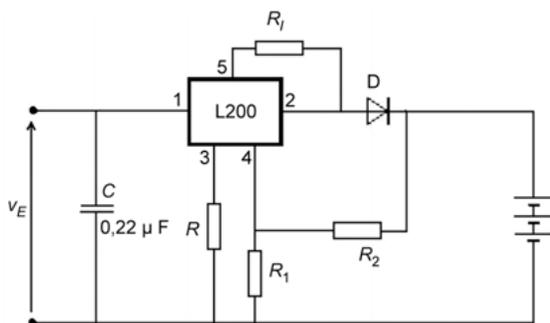


Figure 10.7 – Chargeur de batterie à courant constant utilisant un régulateur L200.

10.2.3 Circuits intégrés spécialisés

■ Chargeur pour accumulateur nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique

Les fabricants de semi-conducteurs proposent de nombreux circuits intégrés destinés à la charge des accumulateurs. Ces composants permettent de gérer des processus de charge élaborés pour les différents types d'accumulateurs. Nous présentons ici quelques exemples.

Le circuit intégré MAX713 de *Maxim* est destiné à la charge rapide ($C/4$ à $4C$) et à la charge d'entretien ($C/16$) des accumulateurs nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique. Le schéma de base nécessite un transistor PNP externe, une diode et quelques résistances et condensateurs (*figure 10.8*). Les paramètres de la charge sont gérés par un microcontrôleur interne et la fin de charge est détectée par l'inversion du sens de variation de la tension aux bornes de l'accumulateur.

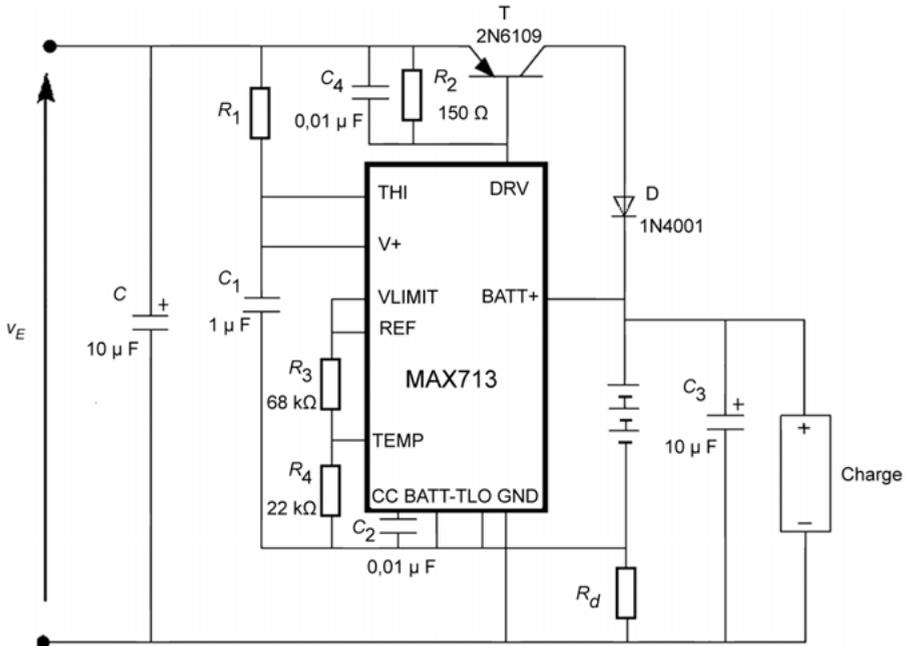


Figure 10.8 – Chargeur pour accumulateur nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique.

La tension continue appliquée à l'entrée doit être supérieure d'au moins 1,5 V à la tension maximale de l'accumulateur.

■ Chargeur pour accumulateur aux ions lithium

Le circuit intégré LT1511 de *Linear Technology* est un chargeur à découpage pouvant être utilisé aussi bien avec les accumulateurs aux ions lithium qu'avec les accumulateurs nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique. Le courant continu délivré par le commutateur interne peut atteindre 3 A. Le schéma de base permet de charger les accumulateurs aux ions lithium avec un courant constant de 3 A jusqu'à ce que la tension atteigne un seuil fixé par les résistances R_3 et R_4 (*figure 10.9*).

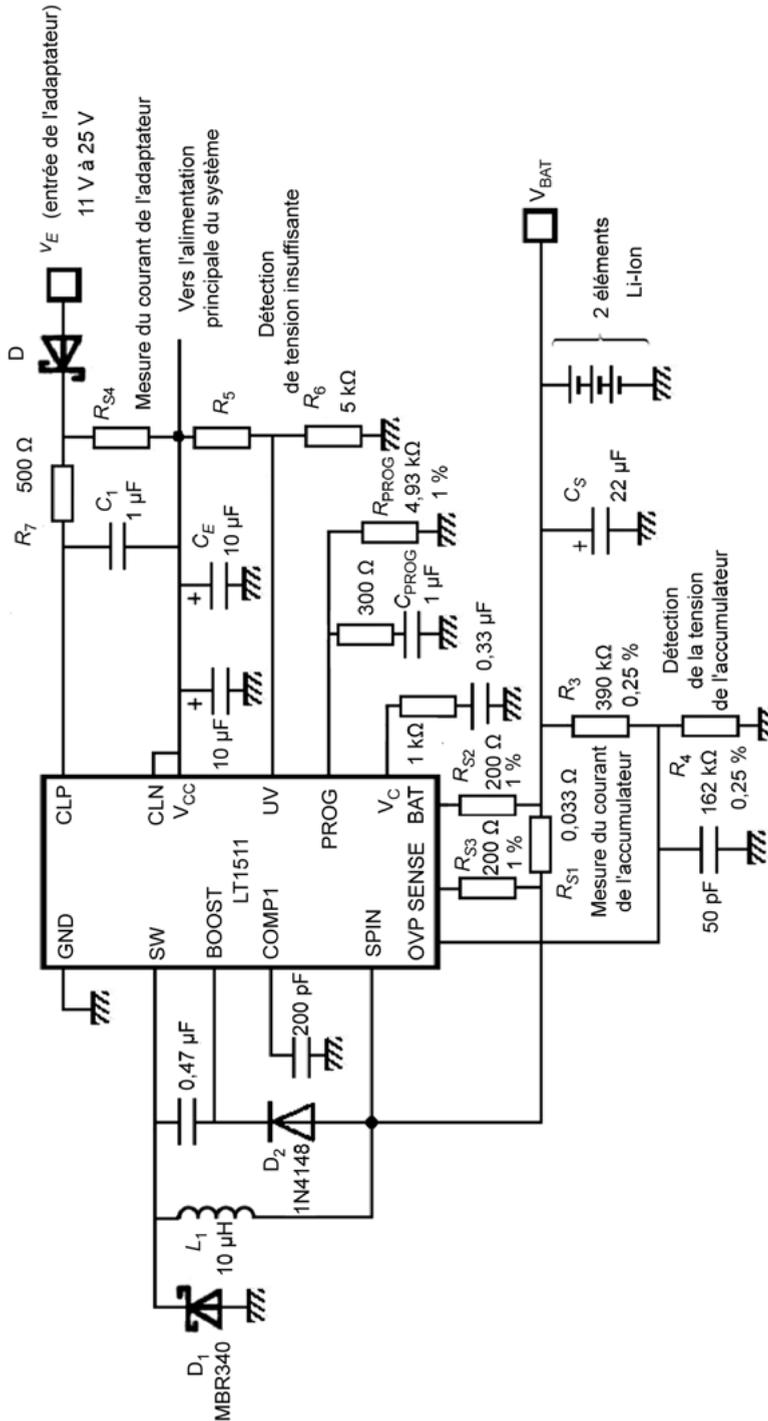


Figure 10.9 – Chargeur pour accumulateur aux ions lithium.

La borne OVP est l'entrée d'un amplificateur d'erreur dont l'autre entrée est reliée à une tension de référence interne de valeur typique $V_r = 2,465$ V. La tension de sortie v_S appliquée à l'accumulateur est obtenue en appliquant la formule du diviseur résistif :

$$V_r = \frac{R_4}{R_3 + R_4} v_S$$

qui donne :

$$v_S = \left(1 + \frac{R_3}{R_4}\right) V_r$$

L'intensité du courant de polarisation de l'entrée OVP est très faible (valeur typique 3 nA et valeur maximale 10 nA), ce qui permet de choisir un courant de pont d'intensité réduite afin de minimiser la consommation lorsque le chargeur n'est pas utilisé. On choisit par exemple un courant d'intensité $I = 15$ μ A dans la résistance R_4 , ce qui impose :

$$R_4 = \frac{V_r}{I}$$

soit :

$$R_4 = \frac{2,465}{15 \times 10^{-6}} = 164 \text{ k}\Omega$$

On choisit une valeur $R_4 = 162$ $\text{k}\Omega$. La valeur de R_3 est alors calculée pour obtenir la tension de sortie désirée :

$$R_3 = \left(\frac{v_S}{V_r} - 1\right) R_4$$

Pour charger deux éléments aux ions lithium, il faut une tension $v_S = 2 \times 4,2 = 8,4$ V, ce qui conduit à :

$$R_3 = \left(\frac{8,4}{2,465} - 1\right) \times 162 = 390 \text{ k}\Omega$$

Les accumulateurs aux ions lithium requièrent une bonne précision sur la tension (de l'ordre de 1 % à 2 %). La tolérance sur la tension de référence du circuit intégré est bien adaptée ($\pm 0,5$ % à 25 °C et ± 1 % dans toute la gamme de températures), mais il faut employer pour R_3 et R_4 des résistances de grande précision (0,25 %, voire 0,1 %).

11 • NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES PILES À COMBUSTIBLE

La pile à combustible est considérée comme une solution très prometteuse pour la production décentralisée d'énergie électrique ainsi que pour l'alimentation des véhicules électriques.

11.1 Historique

Les piles à combustible constituent un cas très particulier dans l'histoire des technologies : leur principe est connu depuis plus de 200 ans, mais les applications sont encore aujourd'hui au stade du développement. L'histoire des piles à combustible est ponctuée par une succession de périodes de recherches intenses et d'abandon relatif. Après l'âge des précurseurs, un premier développement se produit au début des années 1960, mais il est suivi d'une période de ralentissement de la recherche. Un regain pour cette technique est apparu au début des années 1990 et se poursuit aujourd'hui.

11.1.1 Précurseurs

En 1802, Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse et met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre le dioxygène et le dihydrogène. Le principe de la pile à combustible est publié par un chercheur suisse, Christian-Friedrich Schönbein, dans le *Philosophical Magazine* en janvier 1839. Peu de temps après, l'anglais Sir William-Robert Grove réalise la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et de l'eau en utilisant des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte (*figure 11.1*).

Pendant de nombreuses années, des recherches se poursuivent, mais sans aboutir au stade des applications.

11.1.2 Premier développement

Entre 1950 et 1965, de nombreux scientifiques et industriels se lancent dans les recherches sur les piles à combustible. Les premières applications ont concerné les domaines militaire et spatial. La pile à combustible a été adoptée par l'armée

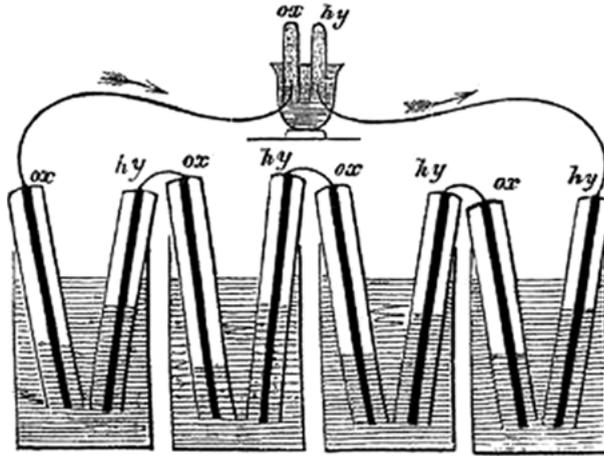


Figure 11.1 – Pile à combustible de Grove (schéma extrait du *Philosophical Magazine* de février 1839).

américaine pour équiper des sous-marins, puis par la NASA pour des engins spatiaux dans les années 1960 avec les programmes Gemini et Apollo.

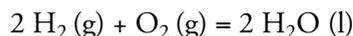
Les problèmes de coût et les performances insuffisantes cantonnent longtemps les piles à combustibles à des applications très spécifiques. Les travaux de recherche se ralentissent.

11.1.3 Renouveau de la recherche

Depuis les années 1970, les problèmes liés à la consommation mondiale d'énergie sont de plus en plus aigus. Les sources d'énergie fossile s'épuisent alors que la demande augmente. Les questions environnementales rencontrent de plus en plus d'échos. De nombreuses recherches sont entreprises pour mieux exploiter les énergies renouvelables et pour mieux maîtriser la consommation. La pile à combustible bénéficie d'un regain d'intérêt, même pour des applications grand public comme l'automobile. De nombreuses réalisations se concrétisent et les études en cours permettent de grands espoirs pour l'avenir des piles à combustible.

11.2 Principe

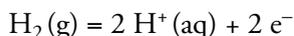
La pile à combustible est le siège d'une réaction d'oxydoréduction qui convertit une énergie chimique en énergie électrique, mais les réactifs sont stockés dans des réservoirs extérieurs à la pile elle-même. Le combustible est dans la plupart des cas du dihydrogène qui réagit avec du dioxygène pour former de l'eau suivant la réaction globale :



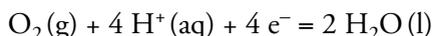
Suivant les conditions de la transformation, l'eau peut être à l'état liquide ou gazeux. Cette réaction globale provient de deux demi-réactions, l'une d'oxydation

du dihydrogène et l'autre de réduction du dioxygène. Celles-ci diffèrent selon la nature acide ou alcaline de l'électrolyte.

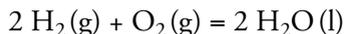
Pour une pile acide, le couple redox à l'électrode négative est H^+/H_2 , ce qui donne la demi-réaction :



Le couple redox à l'électrode positive est O_2/H_2O , ce qui donne la demi-réaction :

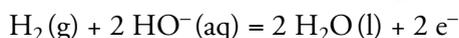


La réaction globale est donc bien :

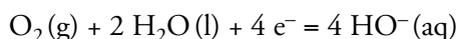


L'eau est produite à l'électrode positive, du côté de l'air.

Pour une pile alcaline, la demi-réaction à l'électrode négative est :



et la demi-réaction à l'électrode positive est :



La réaction globale est la même que pour la pile acide. L'eau est produite à l'électrode négative, du côté du dihydrogène.

11.3 Constitution

11.3.1 Cœur de la pile

Le cœur de la pile à combustible est constitué d'un empilement de cellules élémentaires. En effet, chaque élément présente une différence de potentiel d'un peu moins d'un volt et il faut en associer plusieurs en série pour obtenir une tension assez élevée.

■ Constitution d'un élément

Un élément comporte deux électrodes poreuses (souvent en graphite avec des catalyseurs) séparées par un électrolyte, isolant électronique et conducteur ionique (*figure 11.2*).

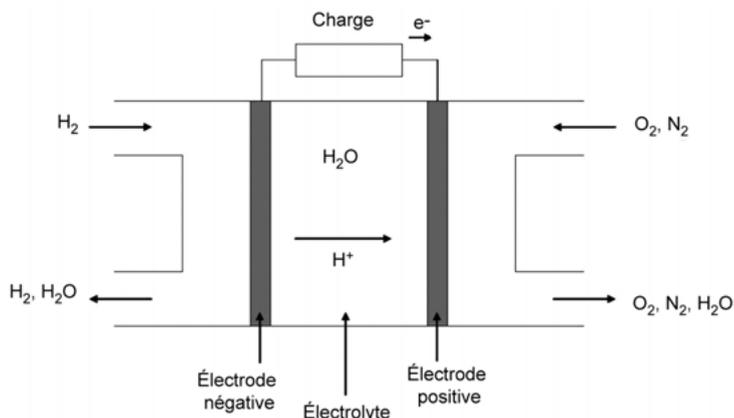


Figure 11.2 – Représentation schématique d'un élément de pile à combustible.

Les électrodes poreuses permettent le passage des gaz qui constituent les réactifs (en général du dihydrogène et du dioxygène). Des catalyseurs sont indispensables pour les piles à combustibles fonctionnant à basse température pour accélérer les réactions trop lentes. Ces catalyseurs sont à base de métaux nobles comme le platine. C'est un inconvénient car ces métaux sont d'un prix élevé et croissant. Les piles à combustibles fonctionnant à haute température peuvent se passer de tels catalyseurs car la vitesse de réaction augmente beaucoup avec la température. Les ions qui traversent l'électrolyte dépendent du type de pile à combustible (H^+ , HO^- , O^{2-} ...).

■ Plaques bipolaires

Les éléments sont reliés par des plaques bipolaires, ainsi nommées car elles constituent le pôle positif d'une cellule et le pôle négatif de la suivante. Ces plaques remplissent plusieurs fonctions :

- la liaison électrique entre deux éléments voisins ;
- la tenue mécanique des éléments ;
- l'approvisionnement en réactifs grâce à des canaux présents sur les deux faces ;
- l'évacuation des produits et des réactifs non consommés ;
- les transferts thermiques permettant le maintien de la température adéquate.

11.3.2 Équipements auxiliaires

Le fonctionnement d'une pile à combustible nécessite la présence d'un certain nombre d'équipements auxiliaires qui ont une importance notable sur l'encombrement et la masse du système, ainsi que sur son rendement.

■ Réservoir de combustible

Le combustible alimentant la pile (le plus souvent du dihydrogène) est en général stocké dans un réservoir. Les différents modes de stockage du dihydrogène sont étudiés au chapitre 14. C'est un point important pour la compétitivité des piles à combustible car il faut combiner une bonne capacité de stockage et un encombrement réduit, particulièrement pour les applications mobiles.

■ Reformeur

Dans certains cas, le système est alimenté par un composé hydrogéné (hydrocarbure ou alcool) qui est transformé sur place en dihydrogène par reformage (*figure 11.3*). Le procédé diffère selon la nature du combustible (voir chapitre 14). Le système est compliqué par l'adjonction du reformeur, mais cette solution permet de pallier l'absence d'infrastructure de distribution de dihydrogène.

■ Compresseur

Le dioxygène utilisé comme comburant dans toutes les piles à combustibles est en général fourni par l'air ambiant, ce qui évite le stockage de ce gaz. L'alimentation peut se faire dans certains cas à la pression atmosphérique. Une alimentation sous pression plus élevée présente des avantages, en particulier pour les systèmes de

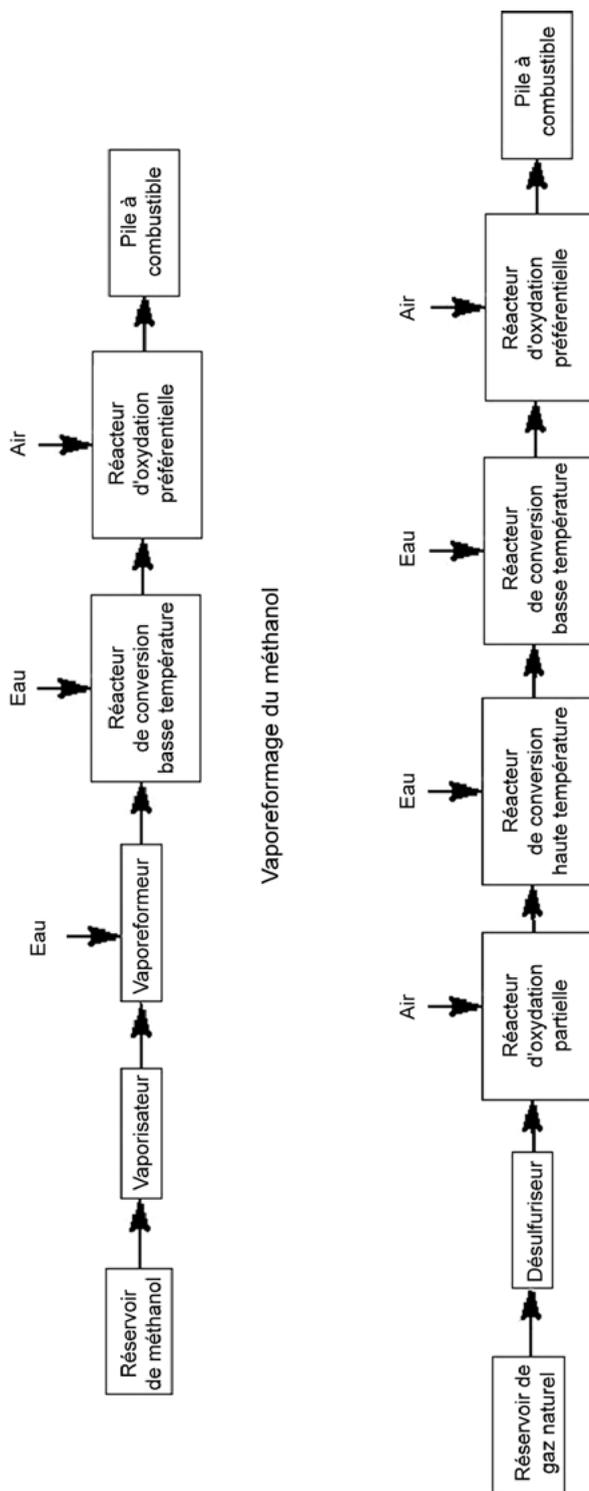


Figure 11.3 – Reformeur associé à une pile à combustible.

puissance importante. Un compresseur est alors nécessaire. Cependant, ce dispositif consomme une puissance notable qui vient réduire le rendement du système. Il est donc important de chiffrer la puissance électrique nécessaire au moteur électrique qui entraîne le compresseur.

Un compresseur prélève à son entrée un gaz à la pression p_e et à la température T_e , le comprime jusqu'à la pression p_s , puis le refoule à sa sortie à la pression p_s et à la température T_s (figure 11.4).

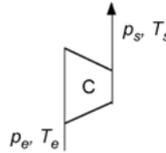


Figure 11.4 – Compresseur.

Les hypothèses simplificatrices suivantes conduisent à une modélisation satisfaisante :

- la compression est adiabatique et réversible ;
- le gaz se comporte comme un gaz parfait.

Le premier principe de la thermodynamique pour l'écoulement stationnaire d'un fluide qui traverse une machine ne comportant qu'une entrée et une sortie s'écrit :

$$w_i + q = \Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p$$

Cette formule fait intervenir :

- le travail massique w_i échangé avec les parties mobiles de la machine, appelé travail indiqué massique ;
- le transfert thermique massique q échangé avec l'extérieur ;
- la variation d'enthalpie massique du fluide Δh ;
- la variation d'énergie cinétique macroscopique massique du fluide Δe_c ;
- la variation d'énergie potentielle de pesanteur massique du fluide Δe_p .

La transformation étant adiabatique ($q = 0$) et les variations d'énergie potentielle et d'énergie cinétique étant négligeables ($\Delta e_c = \Delta e_p = 0$), la formule se réduit à :

$$w_i = \Delta h$$

soit, pour un gaz de capacité calorifique massique à pression constante c_p :

$$w_i = c_p(T_s - T_e)$$

Le débit massique D_m du gaz est le rapport de la masse élémentaire δm traversant le compresseur et de la durée élémentaire dt correspondante :

$$D_m = \frac{\delta m}{dt}$$

La puissance indiquée P_i est, pour un débit massique D_m :

$$P_i = D_m w_i = D_m c_p (T_s - T_e)$$

La transformation étant adiabatique et réversible et le gaz étant parfait, la loi de Laplace relie les pressions et les températures :

$$T_e^\gamma p_e^{1-\gamma} = T_s^\gamma p_s^{1-\gamma}$$

γ étant le coefficient isentropique du gaz.

Nous en déduisons :

$$T_s = T_e \left(\frac{p_e}{p_s} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_e \left(\frac{p_s}{p_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Nous obtenons ainsi une expression de la puissance indiquée en fonction du rapport des pressions $\frac{p_s}{p_e}$:

$$P_i = D_m c_p T_e \left[\left(\frac{p_s}{p_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

La puissance mécanique P_c à fournir au compresseur est un peu plus élevée que la puissance indiquée P_i à cause des frottements. Le rendement mécanique du compresseur est défini par :

$$\eta_c = \frac{P_i}{P_c}$$

Nous en déduisons l'expression de la puissance mécanique à fournir au compresseur :

$$P_c = \frac{D_m c_p T_e}{\eta_c} \left[\left(\frac{p_s}{p_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

Le compresseur est entraîné par un moteur électrique. La puissance électrique P_e appelée par le moteur est un peu plus élevée que la puissance mécanique P_c qu'il fournit. Le rendement du moteur est défini par :

$$\eta_m = \frac{P_c}{P_e}$$

Nous en déduisons l'expression de la puissance électrique appelée par le moteur :

$$P_e = \frac{D_m c_p T_e}{\eta_c \eta_m} \left[\left(\frac{p_s}{p_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

■ Circuit de refroidissement

Les transformations chimiques qui se produisent aux électrodes sont exothermiques. Le bon fonctionnement des piles à combustible exige un maintien de la température dans une fourchette plus ou moins stricte selon le type. Un circuit de refroidissement peut donc être nécessaire. Il s'agit soit d'une convection forcée de l'air par un ventilateur soit d'un circuit de refroidissement à eau muni d'une pompe et d'un échangeur.

■ Circuit d'humidification

Les membranes polymères utilisées dans certains types de piles à combustibles requièrent un taux d'humidité contrôlé afin d'assurer des caractéristiques satisfaisantes. Un circuit d'humidification des gaz évite la déshydratation de la membrane. Il est possible de récupérer l'eau produite par la pile.

■ Convertisseur électronique

La tension aux bornes de la pile à combustible est assez faible et n'est pas stable : elle chute avec le courant débité et dépend un peu des conditions de fonctionnement (pression, température, etc.). Un convertisseur électronique continu-continu permet d'élever la tension disponible et de la réguler pour assurer une parfaite stabilité.

■ Dispositif de commande

Un dispositif de commande électronique est nécessaire pour gérer les conditions de fonctionnement de la pile à combustible et agir sur les différents équipements décrits précédemment.

11.4 Applications

La pile à combustible a fait l'objet de prototypes dans de nombreux domaines. De petites séries ont été produites, mais il est encore difficile de prédire si une industrialisation importante aura lieu dans un futur proche et quelles seront les applications concernées.

11.4.1 Applications fixes

La pile à combustible peut fournir de l'énergie électrique dans des endroits où le réseau n'est pas disponible. La livraison de dihydrogène est moins coûteuse que l'établissement et l'entretien d'une liaison par une ligne électrique.

La pile à combustible peut être utilisée dans des installations de cogénération (fourniture simultanée d'électricité et de chaleur) qui permettent un rendement élevé. De tels équipements, alimentés en gaz naturel, sont installés en remplacement d'une chaudière d'immeuble. Des ensembles plus importants chauffent une résidence ou un quartier.

11.4.2 Applications dans le domaine des transports

■ Transports terrestres

De nombreux prototypes automobiles ont vu le jour depuis le début des années 1990 chez tous les grands constructeurs mondiaux. La pile à combustible peut diminuer la pollution automobile dans les zones urbaines et améliorer le confort de conduite. Certains véhicules sont à propulsion électrique : le moteur thermique classique est remplacé par un moteur électrique alimenté par une pile à

combustible. Dans d'autres cas, la propulsion reste assurée par un moteur thermique, la pile à combustible se contentant alors d'alimenter les équipements auxiliaires. Des prototypes d'autobus urbains et de véhicules industriels ont également été réalisés. Le domaine des deux roues est également propice à l'utilisation des piles à combustible. Plusieurs prototypes de scooters et de vélos électriques ont été développés.

■ Transports maritimes

La pile à combustible a rapidement intéressé les constructeurs de sous-marins pour qui le niveau acoustique est un paramètre fondamental. Plusieurs prototypes ont vu le jour dès les années 1960. Des études sont également menées pour la propulsion de navires militaires. Quelques prototypes de petits bateaux électriques ont aussi été réalisés.

11.4.3 Applications portables

Cette catégorie comprend l'ensemble des appareils électroniques portables : ordinateurs, téléphones, assistants de poche, caméscopes, etc. Les premiers produits commerciaux sont apparus et un développement important est attendu. La pile à combustible remplace les accumulateurs en améliorant l'autonomie des appareils et en rendant beaucoup plus rapide le renouvellement de la réserve d'énergie.

12 • TYPES DE PILES À COMBUSTIBLE

Les piles à combustible peuvent être classées selon plusieurs critères :

- l'état liquide ou solide de l'électrolyte ;
- le pH de l'électrolyte qui permet de distinguer les piles acides et les piles alcalines, pour lesquelles les ions mobiles sont respectivement des cations et des anions ;
- la température de fonctionnement qui fait distinguer les piles basse température et les piles haute température ;
- la nature du combustible.

Les principaux types de piles à combustible utilisés ou étudiés actuellement sont :

- les piles à combustible alcalines (AFC pour *Alkaline electrolyte Fuel Cell*) ;
- les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC pour *Molten Carbonate Fuel Cell*) ;
- les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC pour *Phosphoric Acid Fuel Cell*) ;
- les piles à combustible à électrolyte polymère (PEMFC pour *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) ;
- les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC pour *Solid Oxide Fuel Cell*) ;
- les piles à combustible à utilisation directe de méthanol (DMFC pour *Direct Methanol Fuel Cell*) ;
- les piles à combustible à utilisation directe d'éthanol (DEFC pour *Direct Ethanol Fuel Cell*) ;
- les piles à combustible à utilisation directe d'hydrazine (DHFC pour *Direct Hydrazine Fuel Cell*) ;
- les piles à combustible à utilisation directe de borohydrure (DBFC pour *Direct Borohydride Fuel Cell*).

12.1 Pile à combustible alcaline (AFC)

12.1.1 Historique

Le premier prototype de pile à combustible alcaline a été présenté en 1953 par l'ingénieur britannique Francis-Thomas Bacon. Ce type de pile à combustible fait l'objet de réalisations dans le domaine spatial depuis les années 1960.

12.1.2 Constitution

L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium. Dans les applications terrestres, l'électrolyte est mis en circulation grâce à une pompe, alors que dans les applications spatiales, l'électrolyte est immobilisé par imprégnation d'une membrane. Les électrodes sont en carbone ou en nickel poreux. Le catalyseur est de l'oxyde de nickel, de l'argent ou du platine-or à l'électrode positive et du nickel ou du platine-palladium à l'électrode négative (*figure 12.1*).

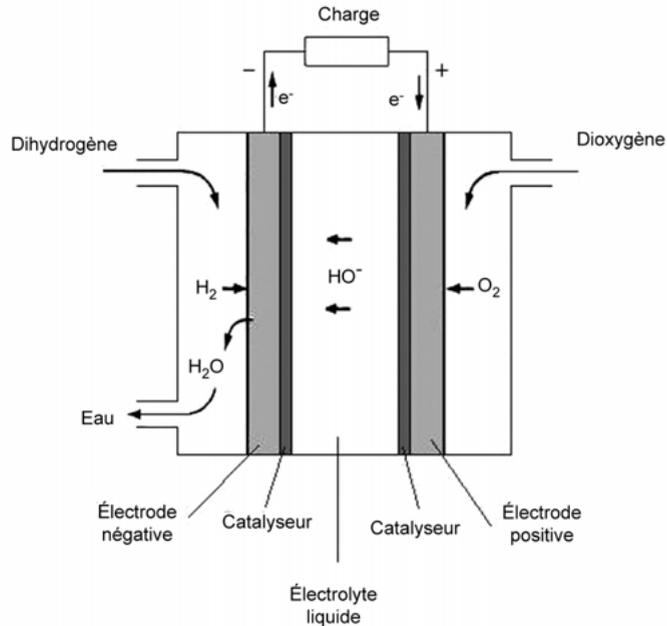
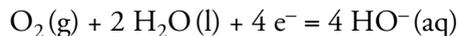


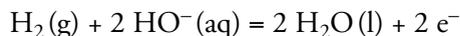
Figure 12.1 – Schéma de principe d'une pile à combustible alcaline.

12.1.3 Réactions électrochimiques

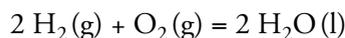
À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



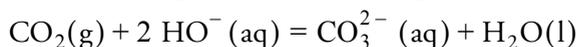
Les ions hydroxyde traversent l'électrolyte et à l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le dihydrogène est oxydé selon la demi-réaction :



La réaction globale est :



L'eau, produite à l'électrode négative, est rejetée dans l'électrolyte, d'où elle doit être ensuite éliminée. L'électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone contenu dans l'air ou dans le carburant pour former un composé de carbonate :



Ce phénomène réduit la conductivité ionique de l'électrolyte et bouche les pores à cause de la formation de carbonate de potassium (K_2CO_3) insoluble. La conséquence est une réduction importante du rendement de la pile à combustible.

12.1.4 Propriétés

La pile à combustible alcaline fonctionne à des températures de 80 °C à 150 °C pour les applications terrestres et de 200 °C à 250 °C pour les applications spatiales. Dans le premier cas, la pile travaille à la pression atmosphérique tandis que dans le second cas, la pression est de l'ordre de 0,5 MPa. La tension par élément est comprise entre 0,7 V et 1 V. Le rendement peut atteindre 60 %.

12.1.5 Avantages et inconvénients

Les piles à combustible alcalines sont relativement bon marché (faible coût de l'électrolyte et possibilité de se passer de métaux précieux comme catalyseurs). Elles ont le meilleur rendement de toutes les piles à combustibles et le démarrage est assez rapide. La sensibilité au dioxyde de carbone est un inconvénient important de la pile à combustible alcaline : elle impose une élimination totale de ce gaz. Le combustible doit être du dihydrogène ayant subi une purification poussée et le comburant du dioxygène pur ou de l'air dont on a éliminé le dioxyde de carbone. Un autre inconvénient est l'état liquide de l'électrolyte, ainsi que sa nature corrosive.

12.1.6 Applications

La pile à combustible alcaline est utilisée comme générateur d'électricité dans les vaisseaux spatiaux habités de la NASA. Elle trouve aussi des applications comme générateur d'électricité dans des sous-marins. Enfin, quelques réalisations existent dans le domaine des transports (véhicules militaires, taxis hybrides et véhicules de golf). Ces applications restent néanmoins cantonnées à des marchés très limités.

12.2 Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

12.2.1 Historique

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons est issue des travaux de deux chimistes de *General Electric*, Willard-Thomas Grubb et Leonard Niedrach, à la fin des années 1950 et au début des années 1960. Elle a été mise au point pour les missions spatiales Gemini de la NASA en 1965, mais elle a été rapidement remplacée par la pile à combustible alcaline. La technologie a connu d'importants progrès dans les années 1980 avec l'arrivée de nouvelles membranes et d'autres applications sont expérimentées.

12.2.2 Constitution

L'électrolyte est une membrane polymère qui laisse passer les hydrons, mais reste imperméable aux gaz. Le matériau le plus utilisé est le Nafion, marque commerciale

de la société DuPont, mais d'autres polymères sont commercialisés. Les électrodes poreuses sont constituées de papier en fibres de carbone. Le catalyseur est du platine pour l'électrode positive et un mélange de platine et de ruthénium pour l'électrode négative (*figure 12.2*).

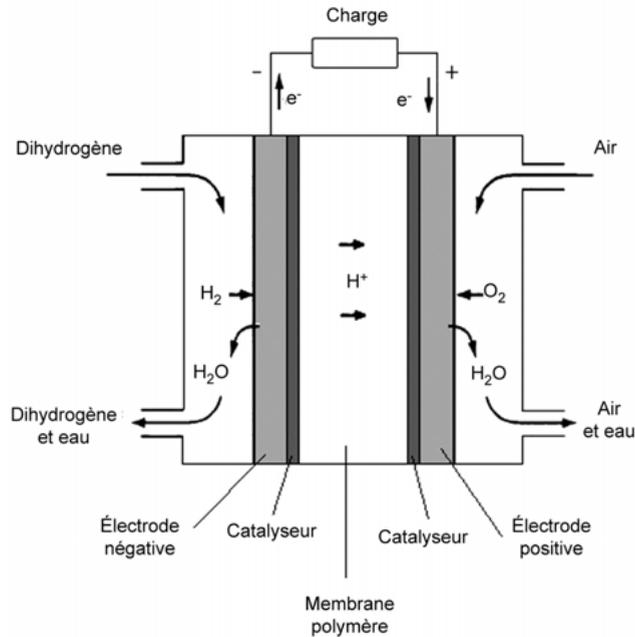


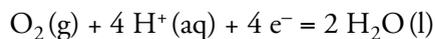
Figure 12.2 – Schéma de principe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

12.2.3 Réactions électrochimiques

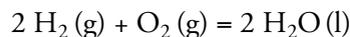
À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le dihydrogène est oxydé selon la demi-réaction :



Les hydrons traversent l'électrolyte et à l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



La réaction globale est :



12.2.4 Propriétés

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons fonctionne à des températures de 60 °C à 80 °C. La pression peut aller de 0,1 MPa à 0,3 MPa. La tension par élément est comprise entre 0,6 V et 0,95 V. Le rendement peut atteindre 50 %.

12.2.5 Avantages et inconvénients

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons présente plusieurs avantages. Elle n'est pas sensible au dioxyde de carbone. Sa faible température de fonctionnement permet un démarrage rapide. L'électrolyte étant solide, les fuites ne sont pas à craindre.

La membrane classique est en Nafion qui est d'un coût assez élevé, exige d'être hydratée et ne supporte pas de températures supérieures à 100 °C. Les recherches actuelles portent en particulier sur de nouvelles membranes permettant de réduire ces inconvénients. Les catalyseurs utilisent du platine dont le coût est élevé. Enfin, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons est sensible au monoxyde de carbone.

12.2.6 Applications

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons fait l'objet de réalisations dans tous les domaines : stationnaire, automobile et portable. La gamme de puissance est très étendue.

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons est actuellement la technologie la plus prometteuse pour les applications automobiles. Elle a été utilisée dans la majorité des prototypes de véhicules construits.

12.3 Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)

12.3.1 Historique

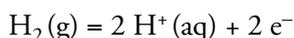
La pile à combustible à acide phosphorique est issue des travaux de G.-V. Elmore et H.-A. Tanner qui ont mis en évidence en 1961 l'intérêt de l'acide phosphorique mélangé à de la poudre de silice. Elle a connu une première application en 1965 à des fins militaires. Une centrale de 1 MW utilisant cette pile a été construite en 1978. C'est aujourd'hui une technologie mature pour les applications fixes. Quelques essais ont également été effectués pour les applications portables et les transports publics.

12.3.2 Constitution

L'électrolyte est de l'acide phosphorique liquide maintenu dans une matrice poreuse. Les électrodes sont des couches minces de graphite avec un liant en PTFE. Le catalyseur des deux électrodes est du platine ou un mélange de platine et de nickel (*figure 12.3*).

12.3.3 Réactions électrochimiques

Les réactions sont les mêmes que pour la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le dihydrogène est oxydé selon la demi-réaction :



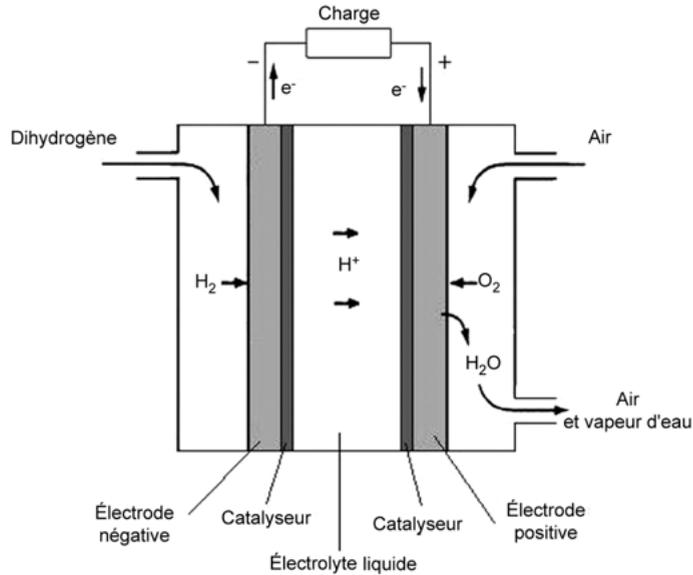
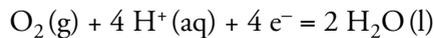
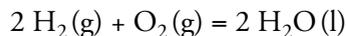


Figure 12.3 – Schéma de principe d'une pile à combustible à acide phosphorique.

Les hydrons traversent l'électrolyte et à l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



La réaction globale est encore :



12.3.4 Propriétés

La pile à combustible à acide phosphorique fonctionne à des températures de 180 °C à 210 °C. La pression peut aller de 0,1 MPa à 0,8 MPa. La tension par élément est comprise entre 0,5 V et 0,8 V. Le rendement peut atteindre 50 %.

12.3.5 Avantages et inconvénients

La pile à combustible à acide phosphorique a comme avantages une bonne tolérance au monoxyde de carbone et une température de fonctionnement raisonnable. Elle présente aussi plusieurs inconvénients. L'électrolyte étant très corrosif, la durée de vie des électrodes est limitée. Le démarrage est assez lent. Enfin, une bonne maîtrise de la température est indispensable pour assurer des conditions de fonctionnement correctes.

12.3.6 Applications

La pile à combustible à acide phosphorique est disponible commercialement dans une large gamme de puissances. Elle est destinée principalement aux applications

stationnaires comme la cogénération pour des groupes d'habitations ou des bâtiments publics. On rencontre des installations dont la puissance va de quelques dizaines de kilowatts à quelques dizaines de mégawatts.

12.4 Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)

12.4.1 Historique

La pile à combustible à carbonate fondu a pour origine les travaux du chercheur suisse Emil Baur qui, dans les premières décennies du XX^e siècle, a expérimenté des piles à combustible avec comme électrolytes des carbonates fondus. Les problèmes de conductivité électrique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées l'ont amené à abandonner cette technologie.

Peu avant 1960, deux scientifiques néerlandais, G.-H.-J. Broers et J.-A.-A. Ketelaar ont conçu une cellule avec un électrolyte de carbonate de lithium et de sodium dans une matrice d'oxyde de magnésium. Dans les années 1960, *Texas Instrument* a fabriqué des piles de ce type pour des applications militaires.

12.4.2 Constitution

L'électrolyte des piles à combustible à carbonate fondu est un mélange eutectique de carbonates de lithium et de potassium. L'électrode positive est constituée d'oxyde de nickel lithié et l'électrode négative est faite d'alliage nickel-chrome. Le nickel joue en même temps le rôle de catalyseur. La température de fonctionnement élevée évite l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs (*figure 12.4*).

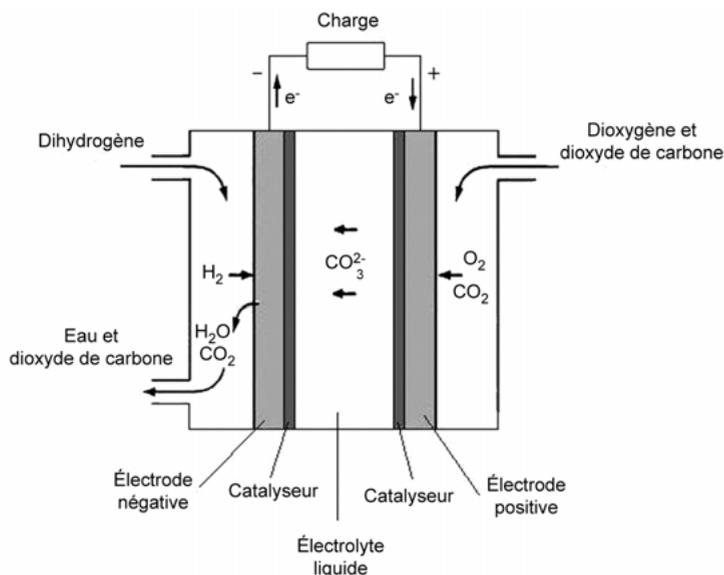


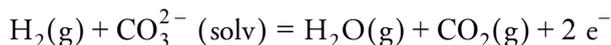
Figure 12.4 – Schéma de principe d'une pile à combustible à carbonate fondu.

12.4.3 Réactions électrochimiques

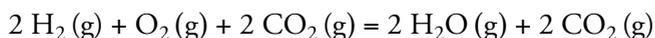
À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



Les ions carbonate (CO_3^{2-}) traversent l'électrolyte et à l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le dihydrogène est oxydé selon la demi-réaction :



La réaction globale est :



Le dioxyde de carbone obtenu à l'électrode négative doit être amené à la cathode pour y être consommé. L'eau est produite à l'électrode négative.

Si le dihydrogène est produit par reformage à partir d'un autre dérivé hydrocarboné, du monoxyde de carbone est présent et la réaction suivante se produit à l'électrode négative :



12.4.4 Propriétés

La pile à combustible à carbonate fondu fonctionne à une température de l'ordre de 650 °C avec une pression comprise entre 0,1 MPa et 1 MPa. La tension par élément va de 0,75 V à 0,90 V. Le rendement est de l'ordre de 55 %.

12.4.5 Avantages et inconvénients

La température élevée confère plusieurs avantages aux piles à combustible à carbonate fondu. La présence de catalyseurs à base de métaux nobles comme le platine n'est pas nécessaire. La production du dihydrogène peut se faire par vaporeformage *in situ*. Le rendement est élevé.

Les inconvénients sont d'une part la durée élevée de la montée en température et d'autre part le caractère corrosif de l'électrolyte.

12.4.6 Applications

Les applications des piles à combustible à carbonate fondu se trouvent principalement dans le domaine stationnaire où elles sont en concurrence avec les piles à combustible à oxyde solide. Les puissances des installations actuelles vont de quelques centaines de kilowatts à quelques mégawatts. Les réalisations de forte puissance forment des centrales de production d'électricité. Les installations de puissance moyenne concernent la cogénération pour des industries ou des bâtiments publics. On peut également citer l'alimentation électrique de bateaux.

12.5 Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

12.5.1 Historique

Dans les années 1930 en Suisse, Emil Baur et Hans Preis ont expérimenté des piles à combustible à haute température avec un oxyde solide comme électrolyte. Les recherches ont ensuite repris à la fin des années 1950.

12.5.2 Constitution

L'électrolyte solide des piles à combustible à oxyde solide est une céramique : l'oxyde de zirconium (ZrO_2) dopée à l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3). Comme la température de fonctionnement est élevée, l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs n'est pas nécessaire (*figure 12.5*).

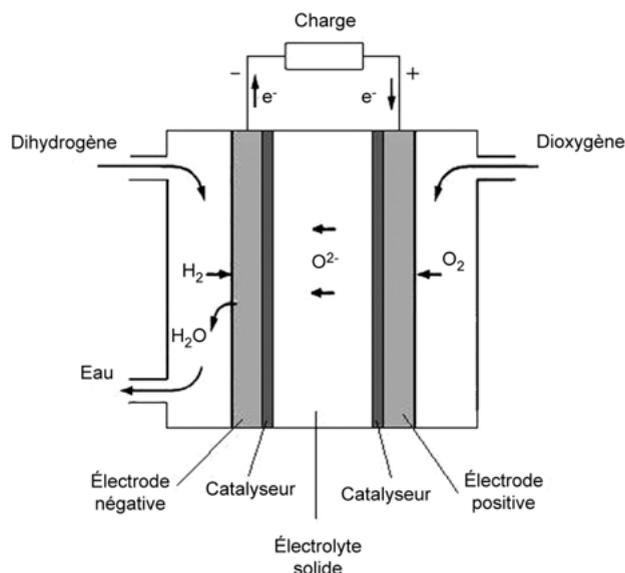
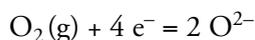


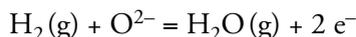
Figure 12.5 – Schéma de principe d'une pile à combustible à oxyde solide.

12.5.3 Réactions électrochimiques

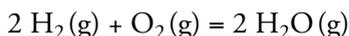
À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



Les ions oxyde traversent l'électrolyte et à l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le dihydrogène est oxydé selon la demi-réaction :

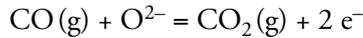


La réaction globale est :

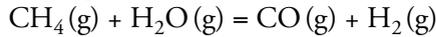


L'eau est produite à l'électrode négative.

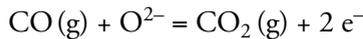
Grâce à la température de fonctionnement élevée, d'autres combustibles comme le monoxyde de carbone peuvent être utilisés. La réaction à l'électrode négative devient alors :



Avec un catalyseur au nickel à l'électrode négative, le vaporeformage d'hydrocarbures comme le méthane est possible *in situ* :

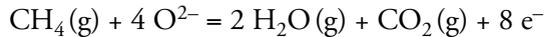


Le monoxyde de carbone produit peut ensuite réagir avec les ions oxyde pour former du dioxyde de carbone :



Le dégagement de dioxyde de carbone rend alors cette pile à combustible plus polluante.

L'oxydation directe du méthane est également envisagée, mais la formation de carbone dans les pores des électrodes est un problème à surmonter. La réaction à l'électrode négative est alors :



12.5.4 Propriétés

La pile à combustible à oxyde solide fonctionne à la pression atmosphérique normale et sous des températures de 900 °C à 1 100 °C pour que l'électrolyte ait une conductivité ionique suffisante. La tension par élément est comprise entre 0,7 V et 0,95 V. Le rendement peut atteindre 60 %.

12.5.5 Avantages et inconvénients

La température élevée confère plusieurs avantages à la pile à combustible à oxyde solide. La présence de catalyseurs à base de métaux nobles comme le platine n'est pas nécessaire. La production du dihydrogène peut se faire par vaporeformage *in situ*. Enfin, le rendement est élevé grâce à l'utilisation de la chaleur produite (cogénération). Les inconvénients principaux sont la durée élevée de la mise en température et l'utilisation nécessaire de matériaux adaptés pour résister à la température élevée.

12.5.6 Applications

Du fait de la température de fonctionnement élevée et du temps de démarrage important, la pile à combustible à oxyde solide est essentiellement destinée aux applications stationnaires. Elle se prête particulièrement bien à la production d'électricité décentralisée et à la cogénération.

12.6 Pile à combustible à utilisation directe de méthanol (DMFC)

Dans la pile à combustible à utilisation directe de méthanol, le combustible est du méthanol liquide qui réagit directement à l'électrode négative.

12.6.1 Historique

Les premières expériences sur l'utilisation du méthanol dans les piles à combustible ont été réalisées par T.-O. Pavela en 1954. Les réalisations apparaissent dans les années 1960. Il a cependant fallu attendre les années 1990 pour le développement des piles à combustible à utilisation directe de méthanol en vue d'une utilisation dans les applications portables.

12.6.2 Constitution

Le méthanol est utilisé directement comme combustible. L'électrolyte est une membrane similaire à celle de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Les électrodes sont formées de fines particules de carbone. Le catalyseur est du platine-ruthénium pour l'électrode négative et du platine pour l'électrode positive (figure 12.6).

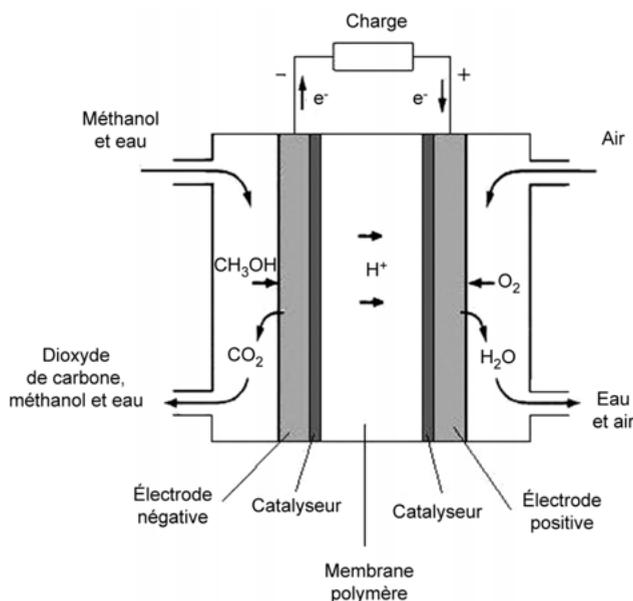
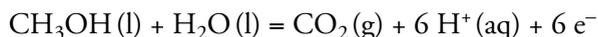


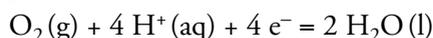
Figure 12.6 – Schéma de principe d'une pile à combustible à utilisation directe de méthanol.

12.6.3 Réactions électrochimiques

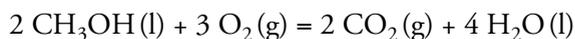
À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le méthanol (CH_3OH) liquide dissous dans l'eau est oxydé en dioxyde de carbone gazeux :



Les hydrons traversent l'électrolyte et à l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène gazeux est réduit en eau :



La réaction globale est :



Il n'y a globalement pas de modification de la concentration de H^+ : les hydrons produits à l'électrode négative traversent la membrane pour compenser la consommation à l'électrode positive.

12.6.4 Propriétés

La température de fonctionnement est de l'ordre de 60 à 70 °C et la pression de 0,1 à 0,3 MPa. La tension par élément est comprise entre 0,4 V et 0,7 V. Le rendement est de l'ordre de 40 %.

Un des problèmes techniques actuels est l'oxydation incomplète du méthanol en acide méthanoïque CH_2O_2 . Dans l'acide méthanoïque, le nombre d'oxydation du carbone est de + II. L'oxydation est donc moins complète que lorsqu'on obtient du dioxyde de carbone :



La même quantité n de méthanol ne conduit à la libération que de $4n$ moles d'électrons dans le circuit extérieur, contre $6n$ lorsqu'on obtient du dioxyde de carbone. On perd donc le tiers de la quantité d'électricité produite.

Un second problème est la perméation du méthanol à travers la membrane qui sépare les deux compartiments de la pile. Si du méthanol traverse la membrane, il peut réagir directement avec le dioxygène qui barbote dans l'autre compartiment de la pile. Dans ce cas, on ne récupère pas de courant dans le circuit extérieur.

12.6.5 Avantages et inconvénients

Les piles à combustible à utilisation directe de méthanol présentent de nombreux avantages pour les applications portables. Comme le méthanol est liquide, son utilisation et son stockage sont faciles. Le fonctionnement se fait à basse température et le temps de démarrage est très court.

Les inconvénients sont également nombreux. La pile est assez coûteuse (prix des catalyseurs au platine et de la membrane). Le méthanol est un produit toxique et la pile produit du dioxyde de carbone. Le rendement est relativement faible. Le problème de la perméation du méthanol à travers la membrane diminue les performances.

12.6.6 Applications

Les piles à combustible à utilisation directe de méthanol sont utilisables à basse température et à la pression atmosphérique, ce qui permet leur miniaturisation. Cette caractéristique, associée à un stockage facile et à une manipulation relativement simple et sûre du méthanol ouvre la voie aux piles à combustible pour le fonctionnement des appareils électroniques, comme les ordinateurs portables ou les téléphones.

12.7 Pile à combustible à utilisation directe d'éthanol (DEFC)

La pile à combustible à utilisation directe d'éthanol suscite beaucoup d'intérêt : elle est très similaire à la pile au méthanol, mais elle utilise un combustible non toxique et produit à partir d'énergies renouvelables.

12.7.1 Historique

Les recherches sur les piles à combustible à utilisation directe d'éthanol sont très récentes : elles ne datent que des années 2000. Elles sont la conséquence des réflexions sur l'épuisement progressif des sources d'énergie fossile.

12.7.2 Constitution

L'éthanol est utilisé directement comme combustible. L'électrolyte est une membrane similaire à celle de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (*figure 12.7*). Des recherches s'intéressent également à l'emploi d'une membrane à échange d'anions. Les électrodes sont formées de fines particules de carbone. Les études menées actuellement cherchent surtout à élaborer des catalyseurs adaptés.

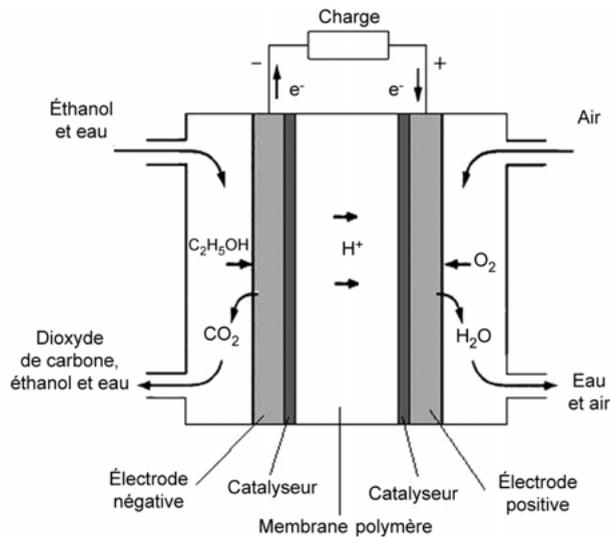


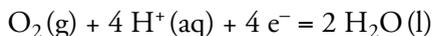
Figure 12.7 – Schéma de principe d'une pile à combustible à l'éthanol.

12.7.3 Réactions électrochimiques

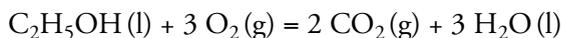
À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, l'éthanol (C_2H_5OH) liquide dissous dans l'eau est oxydé en dioxyde de carbone gazeux :



Les hydrons traversent l'électrolyte et à l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène gazeux est réduit en eau :



La réaction globale est :



12.7.4 Avantages et inconvénients

L'éthanol a l'avantage d'être produit à partir d'énergies renouvelables grâce à l'emploi de la biomasse. Il n'est pas toxique et comme il est liquide, son stockage est facile. Par ailleurs, la filière de production est déjà en place.

Les performances des piles à combustible à l'éthanol sont actuellement inférieures à celles des piles au méthanol. Des problèmes techniques comme le choix des catalyseurs n'ont pas encore trouvé de solution définitive. Enfin, la production d'éthanol agricole est un sujet faisant l'objet de polémiques, certains craignant qu'elle se fasse au détriment des cultures alimentaires.

12.7.5 Applications

Les piles à combustible à utilisation directe d'éthanol sont encore au stade du développement. Seuls des prototypes ont été construits. Si des solutions sont apportées aux problèmes techniques qui se posent encore, la pile à combustible à utilisation directe d'éthanol est une bonne candidate pour les applications portables.

12.8 Pile à combustible à utilisation directe d'hydrazine (DHFC)

Carburant historique des fusées, l'hydrazine fait l'objet d'études en vue de son emploi dans les piles à combustible.

12.8.1 Historique

Dans les années 1960, plusieurs sociétés ont fait des essais sur des piles à combustible utilisant l'hydrazine comme combustible. Les problèmes de sécurité et de coût ont mis en sommeil cette technologie, sans toutefois conduire à son abandon. En 2007, un constructeur automobile japonais a développé une pile à combustible à utilisation directe d'hydrazine destinée à être utilisée dans les voitures.

12.8.2 Constitution

L'hydrazine est utilisée directement comme combustible. Une membrane conductrice d'anions constitue l'électrolyte. Les électrodes sont en carbone. Le catalyseur est du nickel pour l'électrode négative et du cobalt pour l'électrode positive (*figure 12.8*).

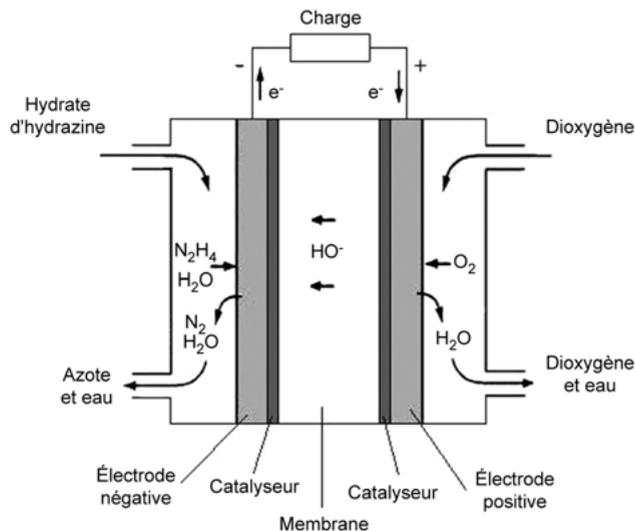
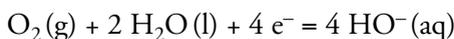


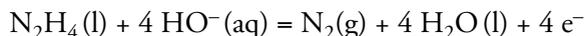
Figure 12.8 – Schéma de principe d'une pile à combustible à utilisation directe d'hydrazine.

12.8.3 Réactions électrochimiques

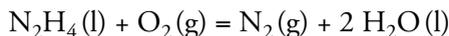
À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



Les ions hydroxyde traversent l'électrolyte et à l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, l'hydrazine est oxydée selon la demi-réaction :



La réaction globale est :



12.8.4 Avantages et inconvénients

L'emploi de l'hydrazine dans les piles à combustible est séduisant : ce carburant est capable de produire plus d'énergie que le dihydrogène et ne nécessite pas de métaux nobles comme le platine pour les catalyseurs. La force électromotrice théorique de la pile à l'hydrazine est supérieure de 25 % à celle de la pile à l'hydrogène. L'état liquide de l'hydrazine à température ordinaire facilite sa manipulation.

L'hydrazine a cependant l'inconvénient d'être toxique et inflammable. De ce fait, le stockage d'hydrazine pose des problèmes. La solution est d'emmagasiner de l'hydrazone, solide sans danger, qui se transforme en hydrate d'hydrazine par ajout d'eau au moment de l'emploi. Le réservoir est rempli d'un polymère contenant des groupes carbonyle. Quand l'hydrate d'hydrazine est introduit dans le réservoir, il réagit avec les groupes carbonyle et se lie avec le polymère pour former de l'hydrazone solide (figure 12.9).

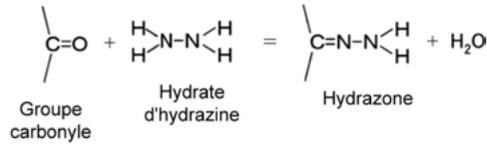


Figure 12.9 – Réaction se produisant dans le réservoir.

12.8.5 Applications

L'emploi des piles à combustible à utilisation directe d'hydrazine est actuellement étudié pour le domaine automobile.

12.9 Pile à combustible à utilisation directe de borohydure (DBFC)

12.9.1 Historique

Les recherches sur les piles à combustible à utilisation directe de borohydure ont commencé dans les années 1960, mais se sont intensifiées depuis quelques années. Les études menées aujourd'hui essaient de comprendre les mécanismes d'oxydation de l'ion tétrahydroborate.

12.9.2 Constitution

Le tétrahydroborate de sodium, appelé aussi borohydure de sodium (NaBH_4) est utilisé directement comme combustible sous forme d'une solution alcaline contenant des ions tétrahydroborate, appelés aussi ions borohydure (BH_4^-). Les électrodes sont en platine, en nickel ou en or. Une membrane conductrice d'anions constitue l'électrolyte.

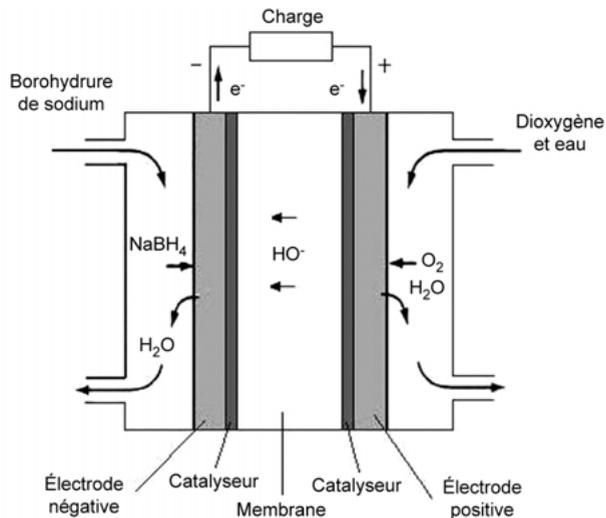
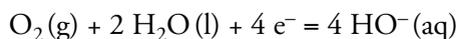


Figure 12.10 – Schéma de principe d'une pile à combustible à utilisation directe de borohydure.

12.9.3 Réactions électrochimiques

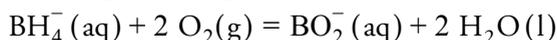
À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



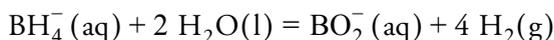
Les ions hydroxyde traversent l'électrolyte et à l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, l'ion tétrahydroborate est oxydé en ion métaborate selon la demi-réaction :



La réaction globale correspond à l'équation :



À l'électrode négative, l'oxydation de l'ion tétrahydroborate est en compétition avec son hydrolyse :



Cette réaction parasite n'est pas favorisée par le caractère basique de la solution, mais elle reste néanmoins gênante. Le catalyseur doit être choisi pour éviter l'hydrolyse.

12.9.4 Avantages et inconvénients

La pile à combustible à utilisation directe de borohydrure possède de nombreux avantages. L'énergie volumique et l'énergie massique sont plus élevées que pour les autres piles utilisant un combustible liquide étudiées pour les applications en électronique. Le stockage (sous forme de poudre) et le transport du combustible ne présentent aucun danger et les produits de réaction ne sont pas polluants.

Cependant, la réaction d'oxydation de l'ion tétrahydroborate est difficile à catalyser et les recherches n'ont pas encore permis d'optimiser le fonctionnement de ce type de pile à combustible.

12.9.5 Applications

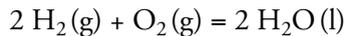
L'utilisation des piles à combustible à utilisation directe de borohydrure est envisagée pour l'alimentation des appareils électroniques portables.

13 • MODÉLISATION DES PILES À COMBUSTIBLE

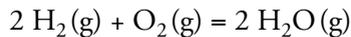
13.1 Grandeurs standard de réaction

Le calcul des grandeurs de réaction est nécessaire pour chiffrer la force électromotrice et le rendement thermodynamique des piles à combustible.

Nous considérons une pile utilisant du dihydrogène comme combustible. Si l'eau est produite à l'état liquide, la réaction globale est caractérisée par l'équation chimique :



Si l'eau est produite à l'état gazeux, la réaction globale est caractérisée par l'équation chimique :



13.1.1 Grandeurs standard de réaction à 25 °C

■ Données présentes dans les tables thermodynamiques

Les tables thermodynamiques indiquent les valeurs des enthalpies standard de formation et des entropies molaires standard à 25 °C pour les différentes espèces chimiques. Certaines fournissent également les valeurs des enthalpies libres standard de formation à 25 °C. Nous en avons extrait les données qui nous intéressent (*tableau 13.1*).

Tableau 13.1 – Données thermodynamiques à 25 °C.

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	S_m° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)
H ₂ O(l)	-285,8	69,9	-237,2
H ₂ O(g)	-241,8	188,8	-228,6
H ₂ (g)	0	130,7	0
O ₂ (g)	0	205,1	0

■ Enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de réaction est exprimée en fonction des enthalpies standard de formation en appliquant la loi de Hess.

Considérons d'abord le cas de l'eau produite à l'état liquide :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] - \Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})]$$

ce qui donne numériquement :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-285,8) - 2 \times 0 - 0 = -571,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Si l'eau est produite à l'état de vapeur, le calcul est analogue :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] - \Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})]$$

ce qui donne numériquement :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-241,8) - 2 \times 0 - 0 = -483,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La différence de $88,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ correspond bien au changement d'état : l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau est $\Delta_{vap} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le nombre stœchiométrique de H_2O est 2.

Remarquons que l'enthalpie standard de réaction à 25°C pour l'eau formée à l'état de vapeur est une grandeur purement formelle : elle ne correspond pas à une réaction réalisable, l'eau ne pouvant pas se trouver à l'état de vapeur sous la pression standard $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ et à la température de 25°C . C'est néanmoins un intermédiaire de calcul indispensable pour obtenir ensuite l'enthalpie standard de réaction à la température réelle de la transformation.

■ Entropie standard de réaction

L'entropie standard de réaction est exprimée en fonction des entropies molaires standard en appliquant la loi de Hess.

Considérons d'abord le cas de l'eau produite à l'état liquide :

$$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - 2S_m^\circ[\text{H}_2(\text{g})] - S_m^\circ[\text{O}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 69,9 - 2 \times 130,7 - 205,1 = -326,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Si l'eau est produite à l'état de vapeur, le calcul est analogue :

$$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - 2S_m^\circ[\text{H}_2(\text{g})] - S_m^\circ[\text{O}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 188,8 - 2 \times 130,7 - 205,1 = -88,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La différence de $237,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ correspond bien au changement d'état : l'entropie standard de vaporisation de l'eau est $\Delta_{vap} S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 118 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le nombre stœchiométrique de H_2O est 2.

■ Enthalpie libre standard de réaction

L'enthalpie libre standard de réaction peut être obtenue à partir des résultats précédents en utilisant la formule :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

ce qui donne numériquement dans le cas de l'eau produite à l'état liquide :

$$\Delta_r G^\circ = -571,6 - 298,15 \times (-0,3267) = -474,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et dans le cas de l'eau produite à l'état de vapeur :

$$\Delta_r G^\circ = -483,6 - 298,15 \times (-0,0889) = -457,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Quand on dispose de tables thermodynamiques donnant les enthalpies libres standard de formation, une seconde méthode est possible. L'enthalpie libre standard de réaction est exprimée en fonction des enthalpies libres standard de formation en appliquant la loi de Hess.

Par exemple, dans le cas de l'eau produite à l'état liquide, nous obtenons :

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - 2\Delta_f G^\circ[\text{H}_2(\text{g})] - \Delta_f G^\circ[\text{O}_2(\text{g})]$$

ce qui donne numériquement :

$$\Delta_r G^\circ = 2 \times (-237,2) - 2 \times 0 - 0 = -474,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous retrouvons bien la même valeur que dans la première méthode (aux erreurs d'arrondi près).

Il en est de même si l'eau est produite sous forme de vapeur :

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - 2\Delta_f G^\circ[\text{H}_2(\text{g})] - \Delta_f G^\circ[\text{O}_2(\text{g})]$$

ce qui donne numériquement :

$$\Delta_r G^\circ = 2 \times (-228,6) - 2 \times 0 - 0 = -457,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

13.1.2 Influence de la température

■ Données présentes dans les tables thermodynamiques

Il existe des tables thermodynamiques qui donnent les valeurs des enthalpies standard de formation et des entropies molaires standard à différentes températures pour certaines espèces chimiques. Nous en avons extrait les données qui nous intéressent (*tableau 13.2*).

Tableau 13.2 – Données thermodynamiques à 360 K.

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	S_m° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
H ₂ O(l)	-281,17	84,16
H ₂ (g)	1,76	136,14
O ₂ (g)	1,81	210,63

Une autre forme de données est disponible. Les variations des grandeurs thermodynamiques avec la température font intervenir les capacités thermiques molaires standard des différentes espèces chimiques en présence. Ces paramètres sont eux-mêmes fonctions de la température et cette dépendance est donnée par une formule empirique. Nous utiliserons la formule de Maier et Kelley modifiée :

$$C_{pm}^\circ = A + BT + \frac{C}{T^2} + DT^2$$

Nous avons extrait des tables les valeurs des coefficients A , B , C et D pour les espèces qui nous intéressent (*tableau 13.3*).

Tableau 13.3 – Coefficients de la formule de Maier et Kelley modifiée.

Espèce	A (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	B (J · mol ⁻¹ · K ⁻²)	C (J · mol ⁻¹ · K)	D (J · mol ⁻¹ · K ⁻³)
H ₂ O(l)	20,36	109,2 × 10 ⁻³	2,03 × 10 ⁶	0
H ₂ (g)	26,88	3,59 × 10 ⁻³	0,11 × 10 ⁶	0
O ₂ (g)	29,15	6,48 × 10 ⁻³	-0,18 × 10 ⁶	-1,02 × 10 ⁻⁶

■ Enthalpie standard de réaction

□ Première méthode

Quand on dispose de tables donnant les valeurs des enthalpies standard de formation à différentes températures, il suffit de procéder comme pour le calcul à 25 °C. Chiffrons par exemple l'enthalpie standard de réaction à 80 °C (353,15 K), température adaptée aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons. La valeur de température la plus proche disponible dans les tables est 360 K. Comme l'écart n'est pas très élevé, nous nous contenterons de ces données. Si l'écart était plus élevé, on pourrait procéder à une interpolation. Nous obtenons ainsi :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-281,16) - 2 \times 1,79 - 1,81 = -567,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

□ Deuxième méthode

La première loi de Kirchhoff permet d'exprimer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_T^\circ$ à la température T en fonction de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_{T_0}^\circ$ à la température T_0 et de la capacité thermique molaire standard de réaction $\Delta_r C_p^\circ$:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ dT$$

La capacité thermique molaire standard de réaction s'exprime à partir des capacités thermiques molaires standard des différentes espèces en présence et des nombres stœchiométriques :

$$\Delta_r C_p^\circ = 2C_{pm}^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] - 2C_{pm}^\circ[\text{H}_2(\text{g})] - C_{pm}^\circ[\text{O}_2(\text{g})]$$

Remplaçons les capacités thermiques molaires standard des différentes espèces chimiques par la formule empirique. Puisque toutes les expressions sont de la même forme, nous obtenons :

$$\Delta_r C_p^\circ = A_r + B_r T + \frac{C_r}{T^2} + D_r T^2$$

avec :

$$A_r = 2 \times 20,36 - 2 \times 26,88 - 29,15 = -42,19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$B_r = 2 \times 109,2 \times 10^{-3} - 2 \times 3,59 \times 10^{-3} - 6,48 \times 10^{-3} = 204,74 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$$

$$C_r = 2 \times 2,03 \times 10^6 - 2 \times 0,11 \times 10^6 - (-0,18) \times 10^6 = 4,02 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$$

$$D_r = 2 \times 0 - 2 \times 0 - (-1,02 \times 10^{-6}) = 1,02 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$$

Il reste à remplacer dans l'expression de l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \left(A_r + B_r T + \frac{C_r}{T^2} + D_r T^2 \right) dT$$

puis à effectuer l'intégration :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{T_0}^0 + A_r (T - T_0) + \frac{B_r}{2} (T^2 - T_0^2) - C_r \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{D_r}{3} (T^3 - T_0^3)$$

Reprenons le calcul de l'enthalpie standard de réaction à 80 °C (353,15 K) :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= -571600 - 42,19 \times (353) + \frac{0,20474}{2} (353) \\ &- 4,02 \times 10^6 \times \left(\frac{1}{353,15} - \frac{1}{298,15} \right) + \frac{1,02 \times 10^{-6}}{3} (353,15^3 - 298,15^3) \\ &= -565,8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Nous retrouvons bien un résultat similaire à celui de la première méthode, le petit écart provenant du fait que la température exacte n'est pas présente dans les tables d'enthalpie standard de formation. Cette deuxième méthode est un peu plus précise car elle prend en compte la température exacte sans faire appel à une éventuelle interpolation. Il faut cependant noter que les données sur les capacités thermiques molaires standard diffèrent un peu selon les sources.

□ Troisième méthode

Si la variation de température reste raisonnable, on peut estimer que $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de la température. Dans ces conditions, la loi de Kirchhoff se simplifie :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{T_0}^0 + \Delta_r C_p^0 (T - T_0)$$

Les capacités thermiques molaires standard sont estimées en calculant une valeur moyenne à partir des données tabulées (tableau 13.4), ce qui donne :

$$\Delta_r C_p^0 = 2 \times 75,5 - 2 \times 29,1 - 29,6 = 63,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Tableau 13.4 – Capacités thermiques molaires standard à pression constante (valeurs moyennes dans l'intervalle [25 °C, 80 °C]).

Espèce	C_{pm}^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
H ₂ O(l)	75,5
H ₂ (g)	29,1
O ₂ (g)	29,6

Toujours pour le même exemple, nous obtenons :

$$\Delta_r H_T^0 = -571\,600 + 63,2 \times (353,15 - 298,15) = -568,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous retrouvons bien un résultat similaire à celui des autres méthodes, le petit écart provenant de l'approximation effectuée.

□ Variations de l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température

Avec les méthodes précédentes, on peut tracer la courbe représentant l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température θ (figure 13.1). En choisissant la méthode la plus précise, on obtient deux parties de courbe proches de segments, l'une pour l'eau formée sous forme liquide ($\theta < 99,6\text{ °C}$) et l'autre pour l'eau formée sous forme gazeuse ($\theta > 99,6\text{ °C}$). Entre ces deux zones, la courbe présente une discontinuité correspondant à l'enthalpie standard de vaporisation.

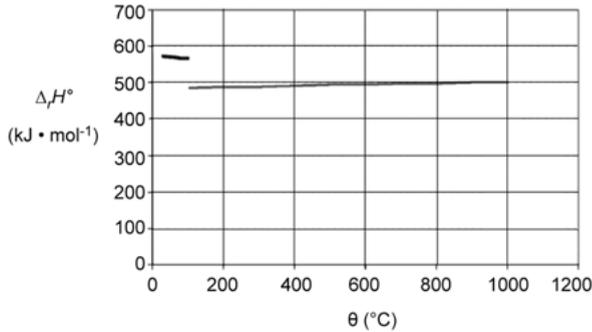


Figure 13.1 – Courbe de l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température.

■ Entropie standard de réaction

□ Première méthode

Quand on dispose de tables donnant les valeurs des entropies molaires standard à différentes températures, il suffit de procéder comme pour le calcul à 25 °C. Chiffrons par exemple l'entropie standard de réaction à 80 °C (353,15 K). La valeur de température la plus proche disponible dans les tables est 360 K. On obtient ainsi : $\Delta_r S$ la plus proche disponible dans les tables est 360 K. On obtient ainsi :

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 84,16 - 2 \times 136,14 - 210,63 = -314,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

□ Deuxième méthode

La seconde loi de Kirchhoff permet d'exprimer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_T^\circ$ à la température T en fonction de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_{T_0}^\circ$ à la température T_0 et de la capacité thermique molaire standard de réaction $\Delta_r C_p^\circ$:

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$$

En reprenant l'expression de la capacité thermique molaire standard de réaction, nous obtenons :

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \left(\frac{A_r}{T} + B_r + \frac{C_r}{T^3} + D_r T \right) dT$$

Après intégration, nous arrivons à :

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{T_0}^0 + A_r \ln \frac{T}{T_0} + B_r (T - T_0) - \frac{C_r}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) + \frac{D_r}{2} (T^2 - T_0^2)$$

Avec le même exemple que précédemment, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 &= -326,7 - 42,19 \ln \frac{353,15}{298,15} + 204,74 \times 10^{-3} (355,15 - 298,15) \\ &\quad - \frac{4,02 \times 10^6}{2} \left(\frac{1}{353,15^2} - \frac{1}{298,15^2} \right) + \frac{1,02 \times 10^{-6}}{2} (353,15^2 - 298,15^2) \\ &= -316,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La concordance des deux méthodes est satisfaisante compte tenu que la température utilisée dans la première méthode n'est pas une valeur exacte.

□ Troisième méthode

Si la variation de température reste raisonnable, on peut estimer que $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de la température. Dans ces conditions, la loi de Kirchhoff se simplifie :

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{T_0}^0 + \Delta_r C_p^0 \ln \frac{T}{T_0}$$

Toujours avec le même exemple, nous avons :

$$\Delta_r S_T^0 = -326,7 + 63,2 \ln \frac{353,15}{298,15} = -316,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le résultat est très proche des précédents.

■ Enthalpie libre standard de réaction

L'enthalpie libre standard de réaction peut être obtenue à partir des résultats précédents en utilisant la formule :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

ce qui donne numériquement pour l'exemple considéré, en prenant les valeurs obtenues par la deuxième méthode qui est la plus précise :

$$\Delta_r G_T^0 = -565,8 - 353,15 \times (-0,3161) = -454,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Une autre méthode consiste à utiliser la formule qui exprime l'entropie de réaction en fonction de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r S = - \left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta_r G) \right]_p$$

Nous pouvons ainsi exprimer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_T^0$ à la température T en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_{T_0}^0$ à la température T_0 et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_T^0$ à la température T :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r G_{T_0}^0 - \int_{T_0}^T \Delta_r S_T^0 dt$$

L'intérêt est d'obtenir une formule littérale assez simple si la capacité thermique molaire standard de réaction peut être considérée comme constante. L'intégration conduit alors à :

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r G_{T_0}^{\circ} - \Delta_r S_{T_0}^{\circ} (T - T_0) - \Delta_r C_p^{\circ} \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right]$$

□ Variations de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température

Avec les méthodes précédentes, on peut tracer la courbe représentant l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température θ (figure 13.2). En choisissant la méthode la plus précise, on obtient deux parties de courbe proches de segments, l'une pour l'eau formée sous forme liquide ($\theta < 99,6^{\circ}\text{C}$) et l'autre pour l'eau formée sous forme gazeuse ($\theta > 99,6^{\circ}\text{C}$). Les deux portions de courbe se raccordent sans discontinuité. En effet, à la température d'ébullition standard de l'eau ($99,6^{\circ}\text{C}$), l'enthalpie libre de vaporisation s'annule et donc les enthalpies libres de réaction sont identiques à l'état liquide et à l'état gazeux.

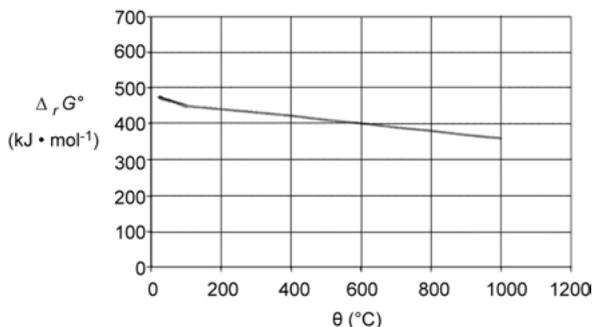


Figure 13.2 – Courbe de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

13.2 Force électromotrice

Dans ce paragraphe, on se propose de calculer la force électromotrice des différents types de piles à combustible en considérant que les transformations sont réversibles. Il s'agit donc d'un maximum théorique qui ne peut jamais être atteint, mais dont on essaie de se rapprocher.

La force électromotrice est donnée par la formule de Nernst qui fait intervenir la force électromotrice standard et les activités des différentes espèces en présence. Selon la nature des données disponibles, la force électromotrice standard peut être obtenue par deux méthodes :

- à partir des tables électrochimiques si elles indiquent les potentiels standard des couples mis en jeu ;
- à partir des tables thermodynamiques en passant par l'intermédiaire de l'enthalpie libre standard de réaction.

Les deux méthodes seront illustrées dans les exemples suivants.

13.2.1 Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

■ Expression de la force électromotrice par la formule de Nernst

La demi-réaction d'oxydation du dihydrogène à l'électrode négative s'écrit :



L'application de la formule de Nernst permet de calculer le potentiel E_- de l'électrode négative :

$$E_- = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

où $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ est le potentiel standard du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$, R la constante molaire des gaz, T la température thermodynamique, \mathcal{F} la constante de Faraday, a_{H_2} et a_{H^+} les activités respectives du dihydrogène et de l'hydron.

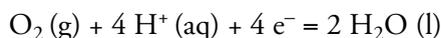
Le dihydrogène étant un gaz que nous pouvons considérer comme parfait, son activité est égale au rapport de sa pression partielle p_{H_2} à la pression de référence $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$:

$$a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}$$

La formule de Nernst devient :

$$E_- = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2 p^0}$$

La demi-réaction de réduction du dioxygène à l'électrode positive est :



L'application de la formule de Nernst permet de calculer le potentiel E_+ de l'électrode positive :

$$E_+ = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}$$

où $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ est le potentiel standard du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, a_{O_2} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ et a_{H^+} les activités respectives du dioxygène, de l'eau et de l'hydron.

L'eau étant produite sous forme liquide, son activité $a_{\text{H}_2\text{O}}$ vaut 1. Le dioxygène étant un gaz que nous pouvons considérer comme parfait, son activité est égale au rapport de sa pression partielle p_{O_2} à la pression de référence p^0 :

$$a_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$$

La formule de Nernst devient :

$$E_+ = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{p^0}{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}$$

La force électromotrice de la pile à combustible est :

$$E = E_+ - E_-$$

ce qui donne :

$$E = E^0 + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2}{(p^0)^3}$$

Où E^0 est la force électromotrice standard de la pile :

$$E^0 = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

■ Calcul de la force électromotrice standard à 25 °C

□ Première méthode : calcul à partir des potentiels standard

Le potentiel standard du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ à 25 °C vaut 1,229 V tandis que le potentiel standard du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{aq})$ est nul, ce qui conduit à :

$$E^0 = 1,229 \text{ V}$$

□ Deuxième méthode : calcul à partir de l'enthalpie libre standard de réaction

La force électromotrice standard à 25 °C est donnée par la formule :

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{n\mathfrak{F}}$$

L'enthalpie libre standard de réaction valant $\Delta_r G^0 = -474,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25 °C, nous obtenons :

$$E^0 = -\frac{-474,4 \times 10^3}{4 \times 96\,485} = 1,229 \text{ V}$$

Nous retrouvons bien le même résultat que par la première méthode.

13.2.2 Autres piles à combustible au dihydrogène

■ Expression de la force électromotrice par la formule de Nernst

Pour les autres piles utilisant le dihydrogène comme combustible, même si les demi-réactions diffèrent, la réaction globale est identique et l'expression de la force électromotrice en fonction des activités est la même :

$$E = E^0 + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Cependant, la formule transformée pour faire apparaître les pressions partielles diffère selon que l'eau produite est sous forme liquide ou gazeuse.

Si l'eau est produite sous forme liquide, la formule est celle qui a été établie dans le cas de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons :

$$E = E^0 + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2}{(p^0)^3}$$

Si l'eau est produite sous forme gazeuse (cas de la pile à combustible à acide phosphorique et de la pile à combustible à oxyde solide), l'activité de la vapeur d'eau $a_{\text{H}_2\text{O}}$ est égale au rapport de sa pression partielle $p_{\text{H}_2\text{O}}$ à la pression de référence p° . La formule de Nernst s'écrit ainsi :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^\circ}$$

Dans le cas de la pile à combustible à carbonate fondu, la formule est un peu différente car il y a un transfert de dioxyde de carbone entre les électrodes et les pressions partielles de ce gaz sont différentes : p_{CO_2a} à l'électrode négative (anode) et p_{CO_2c} à l'électrode positive (cathode) :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2c}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{CO}_2a}^2 p^\circ}$$

■ Calcul de la force électromotrice standard à 25 °C

La valeur de la force électromotrice standard à 25 °C diffère selon que l'eau produite est sous forme liquide ou gazeuse.

Si l'eau est produite sous forme liquide, la valeur est celle qui a été calculée dans le cas de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons :

$$E^\circ = 1,229 \text{ V}$$

Si l'eau est produite sous forme gazeuse, l'enthalpie libre de réaction vaut :

$$\Delta_r G^\circ = -457,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

La force électromotrice standard à 25 °C est alors :

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n\mathfrak{F}}$$

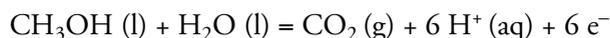
$$E^\circ = -\frac{-457,2 \times 10^3}{4 \times 96\,485} = 1,185 \text{ V}$$

Remarquons que cette valeur est purement formelle puisque l'eau ne peut pas être à l'état de vapeur sous la pression $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ à la température de 25 °C. Il s'agit néanmoins d'un intermédiaire de calcul nécessaire pour la détermination de la force électromotrice à la température de fonctionnement de la pile à combustible.

13.2.3 Pile à utilisation directe de méthanol

■ Expression de la force électromotrice par la formule de Nernst

La demi-réaction d'oxydation de l'eau à l'électrode négative est :



L'application de la formule de Nernst conduit à :

$$E_- = E_{\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}}^\circ - \frac{RT}{6\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}^+}^6}$$

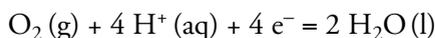
Le méthanol et l'eau formant une solution, leurs activités respectives $a_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ sont égales à leurs fractions molaires $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et $x_{\text{H}_2\text{O}}$. Le dioxyde de carbone étant un gaz, son activité est égale au rapport de sa pression partielle p_{CO_2} à la pression de référence p° :

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$

La formule de Nernst devient :

$$E_- = E_{\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}}^\circ - \frac{RT}{6\mathcal{F}} \ln \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} x_{\text{H}_2\text{O}} p^\circ}{p_{\text{CO}_2} a_{\text{H}^+}^6}$$

La demi-réaction de réduction du dioxygène à l'électrode positive s'écrit :



L'application de la formule de Nernst donne :

$$E_+ = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}$$

L'eau étant ici le seul liquide, son activité est égale à 1. Le dioxygène étant un gaz, son activité est égale au rapport de sa pression partielle p_{O_2} à la pression de référence p° :

$$a_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}$$

La formule de Nernst devient :

$$E_+ = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}$$

La force électromotrice de la pile à combustible est :

$$E = E_+ - E_-$$

ce qui donne :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{12\mathcal{F}} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^3 x_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 x_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CO}_2}^2 p^\circ}$$

avec :

$$E^\circ = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}}^\circ$$

■ Calcul de la force électromotrice standard à 25 °C

Les potentiels standard des deux demi-réactions sont $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,229 \text{ V}$ et $E_{\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}}^\circ = 0,016 \text{ V}$, ce qui donne :

$$E^\circ = 1,229 - 0,016 = 1,213 \text{ V}$$

13.2.4 Autres piles à combustibles

Les méthodes précédentes permettent de déterminer les forces électromotrices standard à 25 °C des autres types de piles à combustible. On trouve ainsi $E^\circ = 1,145$ V pour la pile à combustible à utilisation directe d'éthanol, $E^\circ = 1,616$ V pour la pile à combustible à utilisation directe d'hydrazine et $E^\circ = 1,64$ V pour la pile à combustible à utilisation directe de borohydrure.

13.2.5 Effet des conditions de fonctionnement

Prenons l'exemple de la pile au dihydrogène avec production d'eau à l'état liquide.

■ Influence de la pression

Si les pressions totales aux deux électrodes sont égales à une même valeur p , les pressions partielles p_{H_2} et p_{O_2} s'expriment en fonction des fractions molaires x_{H_2} et x_{O_2} :

$$p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} p$$

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} p$$

La formule de Nernst devient alors :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{x_{\text{O}_2} x_{\text{H}_2}^2 p^3}{(p^\circ)^3}$$

soit, en isolant un premier terme dépendant de la composition des gaz et un second terme lié à la pression :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln(x_{\text{O}_2} x_{\text{H}_2}^2) + \frac{3RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{p}{p^\circ}$$

Cette formule montre que la force électromotrice d'une pile à combustible augmente avec la pression. Toutefois, cet accroissement reste limité (*figure 13.3*).

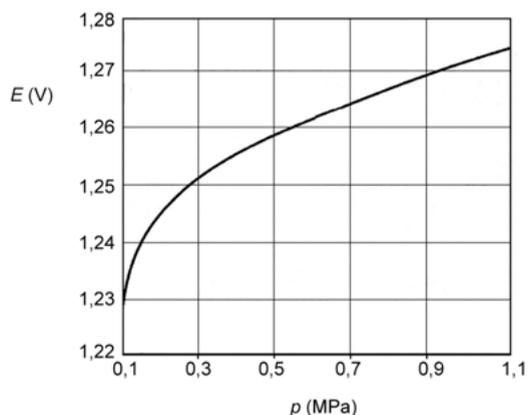


Figure 13.3 – Effet de la pression sur la force électromotrice.

Chiffrons par exemple l'augmentation de force électromotrice obtenue quand on double la pression :

$$\Delta E = \frac{3RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{2p}{p^o} - \frac{3RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{p}{p^o} = \frac{3RT}{4\mathfrak{F}} \ln 2$$

À la température de 25 °C, on obtient :

$$\Delta E = \frac{3 \times 8,314 \times 298,15}{4 \times 96\,485} \ln 2 = 13,4 \text{ mV}$$

La force électromotrice à 25 °C d'une pile à combustible produisant de l'eau sous forme liquide passe de 1,229 V sous une pression de 0,1 MPa à 1,242 V sous une pression de 0,2 MPa.

■ Influence de la composition du comburant

La force électromotrice d'une pile à combustible diminue un peu si l'on utilise comme comburant de l'air à la place du dioxygène. L'air comportant 21 % de dioxygène, la pression partielle de ce gaz est multipliée par 0,21. La variation de la force électromotrice est alors :

$$\Delta E = E^o + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{0,21 p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2}{(p^o)^3} - E^o - \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2}{(p^o)^3} = \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln 0,21$$

À la température de 25 °C, on obtient :

$$\Delta E = \frac{8,314 \times 298,15}{4 \times 96\,485} \ln 0,21 = -10,0 \text{ mV}$$

La force électromotrice à 25 °C d'une pile à combustible produisant de l'eau sous forme liquide passe de 1,229 V quand on utilise du dioxygène pur comme comburant à 1,219 V quand on utilise de l'air.

■ Influence de la température

La force électromotrice d'une pile à combustible diminue avec la température. L'entropie de réaction s'exprime en fonction de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r S = - \left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta_r G) \right]_p$$

Il suffit ensuite d'utiliser la relation qui donne la force électromotrice en fonction de l'enthalpie libre de réaction :

$$E = - \frac{\Delta_r G}{n\mathfrak{F}}$$

ce qui conduit à la formule :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r S}{n\mathfrak{F}}$$

□ Première approximation

Pour une variation de température très limitée, on peut considérer que l'entropie de réaction est constante et ainsi définir un coefficient de température α de la force électromotrice par la relation précédente. Par exemple, si l'eau est produite sous forme liquide, l'entropie standard de réaction vaut $\Delta_r S^\circ = -326,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C , ce qui donne :

$$\alpha = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{-326,7}{4 \times 96\,485} = -8,47 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le coefficient de température de la force électromotrice vaut donc $-0,847 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ pour une variation de température autour de 25°C . Un calcul analogue montre que si l'eau est produite sous forme de vapeur, ce coefficient vaut $-0,230 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour calculer la force électromotrice E_T à la température T en fonction de la force électromotrice E_{T_0} à la température T_0 , la formule est :

$$E_T = E_{T_0} + \alpha(T - T_0)$$

Par exemple, la force électromotrice standard à 80°C (eau liquide) vaut :

$$E_T^\circ = 1,229 - 8,47 \times 10^{-4} \times (80 - 25) = 1,18 \text{ V}$$

Les températures n'apparaissant que dans une différence, il est inutile de convertir les kelvins en degrés Celsius.

□ Deuxième approximation

Si l'étendue des variations de température est un peu plus grande, il faut tenir compte des variations de l'entropie de réaction. En considérant que $\Delta_r C_p^\circ$ est indépendant de la température, nous avons obtenu :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r G_{T_0}^\circ - \Delta_r S_{T_0}^\circ(T - T_0) - \Delta_r C_p^\circ \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right]$$

Nous en déduisons l'expression de la force électromotrice à la température T :

$$E_T^\circ = E_{T_0}^\circ + \frac{\Delta_r S_{T_0}^\circ}{n\mathcal{F}}(T - T_0) + \frac{\Delta_r C_p^\circ}{n\mathcal{F}} \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right]$$

Cette formule permet de calculer la force électromotrice standard à n'importe quelle température T à partir des données thermodynamiques à la température $T_0 = 298,15 \text{ K}$.

Reprenons l'exemple numérique précédent. L'entropie standard de réaction valant $\Delta_r S^\circ = -326,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C et la capacité thermique molaire standard de réaction $\Delta_r C_p^\circ = 63,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La force électromotrice standard à 80°C vaut alors :

$$\begin{aligned} E_T^\circ &= 1,229 + \frac{-326,7}{4 \times 96\,485} (353,15 - 298,15) \\ &+ \frac{63,2}{4 \times 96\,485} \left[353,15 \ln \frac{353,15}{298,15} - (353,15 - 298,15) \right] = 1,18 \text{ V} \end{aligned}$$

Avec trois chiffres significatifs, le résultat est le même qu'avec la méthode plus approchée, qui est donc valable pour une telle étendue de température (55 °C de variation). La première approximation suffit donc dans le cas de l'eau sous forme liquide puisque l'écart de température ne peut pas être beaucoup plus élevé. En revanche, dans le cas de l'eau sous forme vapeur, l'étendue de température est plus grande et cette deuxième méthode conduit à un petit écart avec la première.

□ Troisième approximation

Quand le domaine de température est encore plus large, il faut prendre en compte les variations des capacités thermiques molaires des différentes espèces chimiques mises en jeu.

La formule littérale est trop lourde pour être utilisée avec un calcul à la main. Il est préférable de faire l'application numérique pour chaque cas particulier. Ainsi à 80 °C, avec la valeur déjà calculée de l'enthalpie libre standard de réaction, $\Delta_r G_T^0 = -454,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous obtenons :

$$E_T^0 = -\frac{-454,2 \times 10^3}{4 \times 96\,485} = 1,18 \text{ V}$$

On constate que l'écart par rapport à la méthode précédente est très limité : la valeur est identique avec trois chiffres significatifs. Ce résultat peut paraître surprenant car les variations des capacités thermiques molaires ne sont pas tout à fait négligeables dans un intervalle de température assez large. Cela s'explique parce que la capacité thermique molaire standard de réaction est une différence pondérée de capacités thermiques molaires standard et que les variations des différents termes se compensent en grande partie. L'approximation qui consiste à estimer que $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de la température est donc en général largement suffisante.

On peut ainsi calculer la force électromotrice standard des différents types de piles à combustible au dihydrogène selon leur température de fonctionnement (*tableau 13.5*).

Tableau 13.5 – Forces électromotrices standard des différents types de piles à combustible au dihydrogène.

Type de pile à combustible	Pile à combustible alcaline	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	Pile à combustible à acide phosphorique	Pile à combustible à carbonate fondu	Pile à combustible à oxyde solide
Température de fonctionnement (°C)	80	80	200	650	1000
Force électromotrice standard E^0 (V)	1,18	1,18	1,14	1,02	0,919

□ Courbe des variations en fonction de la température

On constate que la courbe représentant la force électromotrice standard E° en fonction de la température θ reste pratiquement linéaire, d'une part en dessous de $99,6^\circ\text{C}$, quand l'eau est sous forme liquide, et d'autre part au-dessus de $99,6^\circ\text{C}$, quand l'eau est sous forme vapeur (*figure 13.4*).

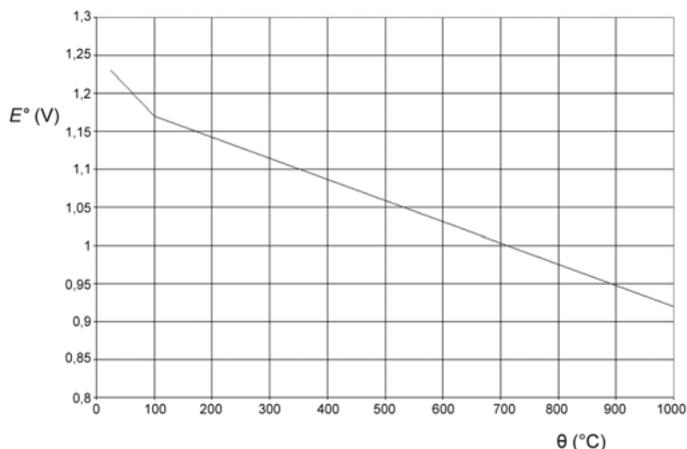


Figure 13.4 – Effet de la température sur la force électromotrice.

Les deux portions de courbe se raccordent sans discontinuité. En effet, à la température d'ébullition standard de l'eau ($99,6^\circ\text{C}$), l'enthalpie libre de vaporisation s'annule et donc les enthalpies libres de réaction sont identiques à l'état liquide et à l'état gazeux. Il en est alors de même pour les forces électromotrices.

13.3 Tension

13.3.1 Caractéristique tension-courant

La tension réelle est strictement inférieure à la force électromotrice calculée à cause des différentes chutes de tension qui apparaissent dans tout générateur électrochimique. Elle diminue avec le courant débité. On trace habituellement la courbe de la tension V aux bornes d'un élément en fonction de la densité de courant J (*figure 13.5*).

13.3.2 Origines de la chute de tension

Comme pour tout générateur électrochimique, la chute de tension résulte essentiellement de trois phénomènes et on distingue :

- la chute de tension d'activation ΔV_a ;
- la chute de tension résistive ΔV_r ;
- la chute de tension de concentration ΔV_c .

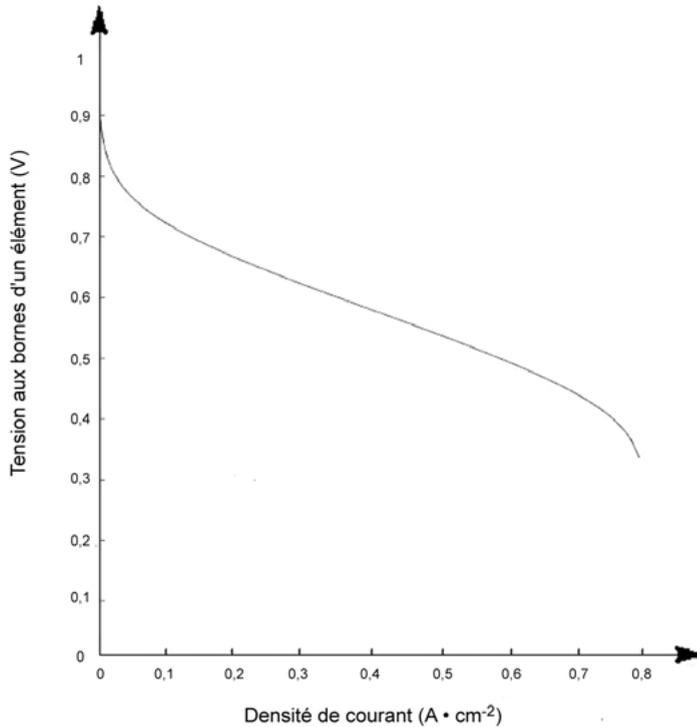


Figure 13.5 – Courbe de la tension aux bornes d'un élément de pile à combustible en fonction de la densité de courant.

La tension aux bornes d'un élément peut s'écrire sous la forme :

$$V = E - A \ln \frac{J}{b} - rJ - me^{nJ}$$

13.3.3 Effet des conditions de fonctionnement

La pression et la température agissent à la fois sur la force électromotrice et sur la chute de tension.

■ Influence de la pression

Nous avons vu qu'une augmentation de la pression entraîne un accroissement de la force électromotrice. Cet effet est accru sur la tension car la chute de tension diminue à pression élevée.

Cependant, nous avons indiqué au chapitre 11 que le compresseur permettant d'élever la pression consomme une puissance notable. Pour évaluer l'intérêt de travailler à pression élevée, il faut donc comparer l'augmentation de puissance due à l'accroissement de la tension avec la perte de puissance due à la consommation du compresseur.

■ Influence de la température

Nous avons vu qu'une augmentation de la température conduisait à une diminution de la force électromotrice. Cet effet négatif est contrebalancé par une réduction des chutes de tension. L'augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte entraîne une diminution de la chute de tension résistive. Par ailleurs, une température élevée accroît la vitesse de réaction, ce qui réduit la chute de tension d'activation.

13.4 Puissance

La puissance électrique P fournie par un élément de pile à combustible est égale au produit de la tension V par l'intensité I du courant :

$$P = VI$$

La puissance totale P_t délivrée par une pile à combustible formée de N éléments en série est alors :

$$P_t = NVI$$

On définit la puissance surfacique P_s comme le rapport de la puissance P à la surface d'électrode S :

$$P_s = \frac{P}{S}$$

L'unité SI de puissance surfacique est le watt par mètre carré ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$), mais on utilise surtout son multiple, le watt par centimètre carré ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$).

On trace habituellement la courbe de la puissance surfacique P_s fournie par un élément en fonction de la densité de courant J (figure 13.6).

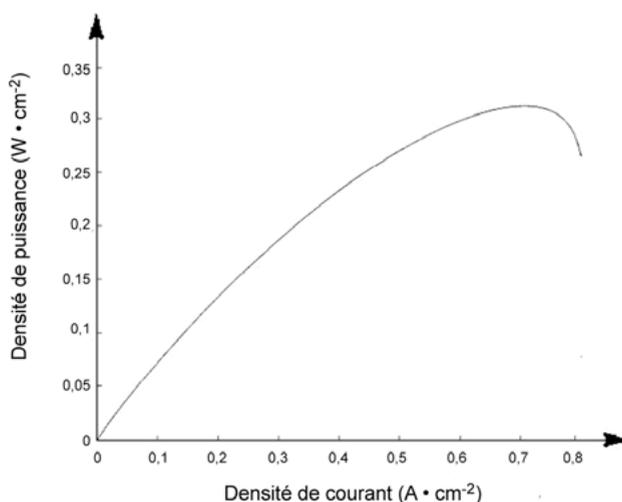


Figure 13.6 – Courbe de la puissance surfacique d'un élément de pile à combustible en fonction de la densité de courant.

13.5 Débit des réactifs

Les débits des réactifs sont directement liés à la puissance du générateur électrochimique. Nous prenons l'exemple de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

13.5.1 Débit d'électrons

L'intensité I du courant est égale au rapport entre la quantité élémentaire de charge transférée δQ et la durée dt correspondante :

$$I = \frac{\delta Q}{dt}$$

La quantité de charge Q transférée par N_e moles d'électrons est :

$$Q = N_e \mathcal{F}$$

\mathcal{F} étant la constante de Faraday. L'intensité I du courant s'exprime ainsi en fonction du débit molaire d'électrons $\frac{\delta N_e}{dt}$:

$$I = \frac{\delta N_e}{dt} \mathcal{F}$$

Le débit molaire d'électrons nécessaire au passage d'un courant d'intensité I est donc :

$$\frac{\delta N_e}{dt} = \frac{I}{\mathcal{F}}$$

13.5.2 Débit de dihydrogène consommé

Considérons la réaction d'oxydation qui se produit à l'électrode négative :



Comme le nombre stœchiométrique des électrons est égal à 2 alors que celui du dihydrogène est 1, le débit molaire de dihydrogène $\frac{\delta N_{\text{H}_2}}{dt}$ est deux fois plus petit que le débit molaire d'électrons :

$$\frac{\delta N_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\delta N_e}{dt}$$

On en déduit l'expression du débit molaire de dihydrogène nécessaire à un élément de pile à combustible :

$$\frac{\delta N_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{I}{2\mathcal{F}}$$

Une pile à combustible formée de N éléments en série demande un débit molaire total de dihydrogène égal à :

$$N \frac{\delta N_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{NI}{2\mathcal{F}}$$

Introduisons la puissance de cette pile :

$$P_t = NVI$$

Nous obtenons une nouvelle expression du débit molaire total de dihydrogène :

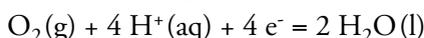
$$N \frac{\delta N_{H_2}}{dt} = \frac{P_t}{2\mathcal{F}V}$$

Si M_{H_2} est la masse molaire du dihydrogène, le débit massique de dihydrogène nécessaire est :

$$D_{H_2} = M_{H_2} N \frac{\delta N_{H_2}}{dt} = \frac{M_{H_2} P_t}{2\mathcal{F}V}$$

13.5.3 Débit de dioxygène consommé

Considérons la réaction de réduction qui se produit à l'électrode positive :



Comme le nombre stœchiométrique des électrons est égal à 4 alors que celui du dioxygène est 1, le débit molaire de dioxygène $\frac{\delta N_{O_2}}{dt}$ est quatre fois plus petit que le débit molaire d'électrons :

$$\frac{\delta N_{O_2}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{\delta N_e}{dt}$$

On en déduit l'expression du débit molaire de dioxygène nécessaire à un élément de pile à combustible :

$$\frac{\delta N_{O_2}}{dt} = \frac{I}{4\mathcal{F}}$$

Avec le même raisonnement que précédemment, on obtient l'expression du débit massique total de dioxygène, M_{O_2} étant la masse molaire du dioxygène :

$$D_{O_2} = \frac{M_{O_2} P_t}{4\mathcal{F}V}$$

Les piles à combustible sont en général alimentées en air et non pas en dioxygène pur. Dans ce cas, le débit molaire d'air nécessaire à un élément de pile à combustible est égal au débit molaire de dioxygène divisé par la fraction molaire de dioxygène dans l'air, x_{O_2} :

$$\frac{\delta N_{air}}{dt} = \frac{1}{x_{O_2}} \frac{\delta N_{O_2}}{dt} = \frac{I}{4\mathcal{F}x_{O_2}}$$

On obtient l'expression du débit massique total d'air, M_{air} étant la masse molaire de l'air :

$$D_{air} = \frac{M_{air} P_t}{4\mathcal{F}Vx_{O_2}}$$

13.6 Rendement

Le rendement d'une pile à combustible est défini comme le rapport entre l'énergie électrique produite et l'énergie libérée par la réaction chimique.

13.6.1 Rendement thermodynamique

■ Valeur à 25 °C

Le rendement thermodynamique η_t est le rendement théorique maximal obtenu pour une pile à combustible fonctionnant de façon réversible. Nous avons montré au chapitre 3 qu'il est égal au rapport de l'enthalpie libre de réaction à l'enthalpie de réaction, soit dans les conditions standard :

$$\eta_t = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

Les grandeurs de réaction $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ ont été calculées précédemment. Nous pouvons ainsi chiffrer le rendement à 25 °C pour différents types de pile à combustible (*tableau 13.6*).

Tableau 13.6 – Valeurs du rendement thermodynamique à 25 °C.

	Pile au dihydrogène avec formation d'eau à l'état liquide	Pile au dihydrogène avec formation d'eau à l'état gazeux	Pile au méthanol
$\Delta_r G^\circ$ (kJ · mol ⁻¹) à 25 °C	- 474,4	- 457,2	- 1405
$\Delta_r H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹) à 25 °C	- 571,6	- 483,6	- 1452,8
η_t à 25 °C	0,830	0,945	0,967

■ Influence de la température

Le rendement thermodynamique à 25 °C n'est pas très significatif puisque les piles à combustibles ne fonctionnent pas à cette température. Il est plus intéressant de calculer le rendement thermodynamique à la température de fonctionnement.

Reprenons l'exemple déjà utilisé de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons fonctionnant à 80 °C. Nous avons trouvé $\Delta_r G_T^\circ = -454,2$ kJ · mol⁻¹ et $\Delta_r H_T^\circ = -565,8$ kJ · mol⁻¹, ce qui donne :

$$\eta_t = \frac{-454,2}{-565,8} = 0,803$$

Il est possible de tracer la courbe du rendement thermodynamique η_t en fonction de la température θ (*figure 13.7*). La courbe présente deux zones à peu près linéaires, la première pour l'eau produite à l'état liquide ($\theta < 99,6$ °C) et la seconde pour l'eau produite à l'état vapeur ($\theta > 99,6$ °C). Les deux parties sont séparées par une discontinuité à cause du changement brutal de $\Delta_r H^\circ$ à la température d'ébullition de l'eau dû à l'enthalpie standard de vaporisation.

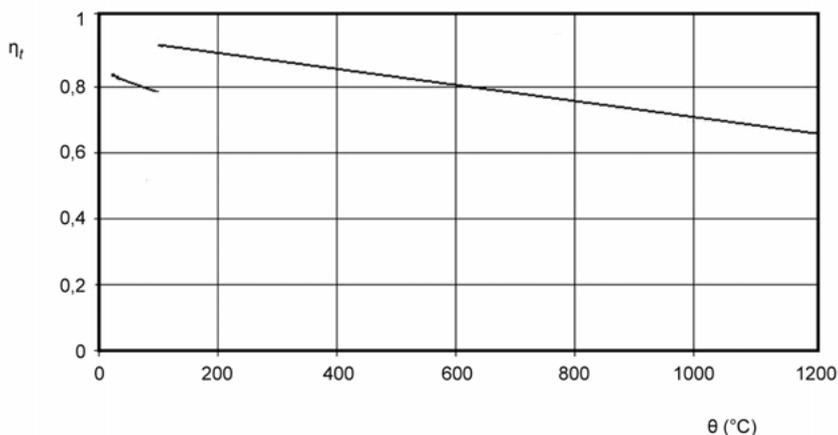


Figure 13.7 – Variations du rendement thermodynamique en fonction de la température.

13.6.2 Rendement réel

Le rendement réel d'une pile à combustible est nettement inférieur au rendement thermodynamique. Plusieurs phénomènes sont responsables de ce fait.

■ Rendement d'un élément de pile à combustible

Un élément de pile à combustible fournit une puissance électrique VI à partir d'une puissance fournie par la réaction chimique égale à l'opposé du produit du débit molaire de combustible $\frac{\delta N_{H_2}}{dt}$ et de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$. Le rendement η est égal au quotient de la puissance électrique fournie par un élément de pile à combustible par la puissance fournie par la réaction chimique :

$$\eta = \frac{VI}{-\frac{\delta N_{H_2}}{dt} \Delta_r H}$$

Réécrivons la formule pour faire apparaître le rendement thermodynamique :

$$\eta = \frac{VI}{-\frac{\delta N_{H_2}}{dt} \Delta_r G} \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H}$$

Tenons compte ensuite de la relation entre force électromotrice et enthalpie libre

$E = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}}$ et de la relation entre l'intensité et de débit molaire d'électrons

$$I = \frac{\delta N_e}{dt} \mathcal{F} :$$

$$\eta = \frac{V \frac{\delta N_e}{dt} \mathcal{F}}{\frac{\delta N_{\text{H}_2}}{dt} n \mathcal{F} E} \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = \frac{V}{E} \frac{\frac{\delta N_e}{dt} \Delta_r G}{n \frac{\delta N_{\text{H}_2}}{dt} \Delta_r H}$$

La tension V est inférieure à la force électromotrice E à cause des irréversibilités. Si tout le combustible était utilisé par la pile et que la seule réaction était celle qui correspond à la conversion d'énergie recherchée, la formule se simplifierait en tenant compte de $\frac{\delta N_e}{dt} = n \frac{\delta N_{\text{H}_2}}{dt}$. En réalité, ce n'est pas le cas. D'une part, tous les gaz fournis ne parviennent pas effectivement à l'électrode. D'autre part, tous les électrons ne sont pas utiles à cause de la présence de réactions parasites. Il est commode de séparer les différents facteurs qui contribuent à la réduction de rendement en écrivant :

$$\eta = \varepsilon_v \varepsilon_q \varepsilon_c \eta_t$$

Les coefficients ε_v , ε_q et ε_c sont des nombres strictement inférieurs à 1 :

- l'efficacité en tension $\varepsilon_v = \frac{V}{E}$ prend en compte le fait que la tension réelle V est toujours strictement inférieure à la force électromotrice théorique E à cause des chutes de tension ;
- l'efficacité faradique ε_q permet de tenir compte du fait que le nombre d'électrons utiles est un peu inférieur à ce qui est prévu théoriquement, par exemple à cause de réactions parasites ;
- le coefficient d'utilisation du combustible ε_c prend en compte le fait que tous les gaz fournis à la pile à combustible ne sont pas utilisés.

□ Exemple

La tension d'un élément de pile à combustible à membrane échangeuse de protons est de l'ordre de $V = 0,7 \text{ V}$ pour une densité de courant donnée. Dans les conditions standard et à la température de fonctionnement de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, la force électromotrice vaut $E^\circ = 1,18 \text{ V}$ et le rendement thermodynamique $\eta_t = 0,803$. L'efficacité faradique ε_q est proche de 1 pour ce type de pile et le coefficient d'utilisation du combustible ε_c peut être estimé à 0,95. Le rendement de l'élément est ainsi :

$$\eta = \frac{0,7}{1,18} \times 1 \times 0,95 \times 0,803 = 0,453$$

Le rendement réel de 45,3 % est nettement inférieur au rendement théorique maximal de 83 % et la principale cause de cette réduction est la chute de tension.

■ Rendement global du système

Quand on associe plusieurs éléments identiques pour former une pile à combustible, le rendement reste celui qui vient d'être calculé. Cependant, les équipements auxiliaires viennent détériorer le rendement du système complet. La pile elle-même fournit une puissance totale P_t , appelée puissance brute, les équipements

auxiliaires consomment une puissance P_a et le système complet fournit une puissance P'_t appelée puissance nette :

$$P'_t = P_t - P_a$$

Le rendement global du système η' est égal au produit du rendement η de la pile à combustible seule et d'un coefficient multiplicatif ε_s strictement inférieur à 1 appelé efficacité du système qui sert à prendre en compte toutes les dépenses auxiliaires d'énergie nécessaires au fonctionnement de la pile à combustible (refroidissement, compression des gaz...).

L'efficacité du système est égale au quotient de la puissance nette P'_t par la puissance brute P_t :

$$\varepsilon_s = \frac{P'_t}{P_t} = \frac{P_t - P_a}{P_t}$$

En prenant en compte les différents coefficients précédents, le rendement global du système s'écrit :

$$\eta' = \varepsilon_v \varepsilon_q \varepsilon_c \varepsilon_s \eta_t$$

Il faut noter que ce rendement considère que seule l'énergie électrique est utile. Dans le cas de la cogénération, on valorise également le transfert thermique produit.

Le dihydrogène est le principal combustible utilisé dans les piles à combustible. Il peut être fourni à partir d'un réservoir ou être produit lors du fonctionnement de la pile. D'autres combustibles présentent également de l'intérêt dans certains cas.

14.1 Propriétés générales du dihydrogène

14.1.1 Historique

En 1766, le chimiste britannique Henry Cavendish parvient à isoler un gaz qui, en brûlant dans l'air, donne de l'eau. En 1781, le chimiste français Antoine-Laurent de Lavoisier donne à ce gaz le nom d'hydrogène, mot composé de deux éléments issus du grec ancien signifiant « qui engendre l'eau ».

Dès le XIX^e siècle, le dihydrogène était utilisé pour l'éclairage puis comme combustible pour le chauffage et la cuisine. Le « gaz de ville » fabriqué en général à partir de la houille et distribué par les réseaux urbains était en effet un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone. Il a été ensuite remplacé par le gaz naturel essentiellement composé de méthane. Le dihydrogène est aujourd'hui une matière de base de l'industrie chimique.

14.1.2 Propriétés

Le dihydrogène (H_2), appelé simplement hydrogène dans le langage courant¹, est un gaz diatomique, sans odeur ni couleur, non toxique, mais hautement inflammable. La catastrophe du zeppelin *Hindenburg*, survenue le 6 mai 1937, a d'ailleurs ancré dans l'esprit du public une réputation de dangerosité du dihydrogène qui gonflait ce dirigeable, bien que dans ce cas, il semble que ce soit plutôt l'inflammabilité du revêtement de l'enveloppe qui soit en cause.

L'atome d'hydrogène (H) est l'élément le plus répandu dans l'univers, mais le dihydrogène H_2 n'existe pratiquement pas dans la nature : il n'est présent dans l'atmosphère qu'à l'état de traces. Le dihydrogène n'est pas une source d'énergie, mais un vecteur énergétique : il doit être fabriqué avant d'être stocké et utilisé.

1. Dans le langage scientifique, on réserve le terme hydrogène pour l'élément chimique H.

14.2 Production du dihydrogène

Le dihydrogène est actuellement essentiellement fabriqué à partir de combustibles fossiles : pétrole, gaz naturel et charbon. L'utilisation d'énergies renouvelables en est à ses balbutiements.

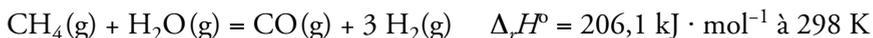
14.2.1 Vaporeformage

Le principal processus industriel de production de dihydrogène est le reformage à la vapeur appelé aussi vaporeformage, c'est-à-dire une réaction de la vapeur d'eau avec des composés hydrogénés (hydrocarbures ou alcools) à haute température et en présence d'un catalyseur adapté.

■ Vaporeformage du méthane

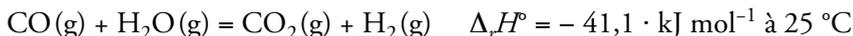
Le reformage à la vapeur du gaz naturel est la source principale de dihydrogène. C'est actuellement le procédé le plus économique. Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures contenant essentiellement du méthane. Le biogaz, obtenu par la fermentation anaérobie des matières organiques, contient également une proportion importante de méthane et peut subir le même traitement.

Le gaz est désulfuré avant l'introduction dans l'unité de vaporeformage. Le reformage du méthane à la vapeur d'eau correspond à la réaction principale :



La transformation étant endothermique, il faut un apport continu d'énergie. La transformation est réalisée à des températures comprises entre 750 °C et 900 °C sous une pression de 2 à 4 MPa. Le catalyseur le plus souvent utilisé est de l'oxyde de nickel déposé sur un support alumine. Il faut éliminer toute trace de soufre dans le combustible car le catalyseur au nickel est sensible à cet élément.

Une réaction secondaire conduit à la conversion d'une partie du monoxyde de carbone par la réaction homogène du gaz à l'eau :



Les transformations n'étant pas complètes, le gaz obtenu contient principalement du dihydrogène et du monoxyde de carbone, mais aussi du dioxyde de carbone ainsi que du méthane et de la vapeur d'eau qui n'ont pas réagi. Le mélange est appelé gaz de synthèse¹.

Du carbone peut se déposer à cause de trois réactions parasites :

– la réaction de Boudouard :



– la réaction hétérogène du gaz à l'eau :



1. Le terme de gaz de synthèse a une acception assez vague et ne correspond pas à une composition précise. Ce gaz contient principalement du dihydrogène et du monoxyde de carbone en proportions non définies, mais aussi du dioxyde de carbone et d'autres produits gazeux.

– la réaction directe de craquage du méthane :



Les conditions expérimentales doivent éviter au maximum l'apparition de carbone qui risque d'encrasser le catalyseur. La formation de carbone par la réaction de Boudouard et par la réaction hétérogène du gaz à l'eau est favorisée par une diminution de température et une augmentation de la pression tandis que le craquage du méthane est favorisé par une élévation de température et une diminution de la pression. Compte tenu des conditions rencontrées dans le réacteur de vaporeformage, c'est plus le craquage du méthane qui est à craindre, l'équilibre de Boudouard et la réaction hétérogène du gaz à l'eau pouvant éliminer une partie du carbone formé. L'action de la vapeur d'eau participe de façon plus importante à l'élimination du carbone car la transformation est plus rapide.

On peut estimer l'énergie théorique nécessaire à la production de dihydrogène par reformage à la vapeur du méthane. On ne considère que la réaction principale. L'enthalpie standard de réaction à la température de 25°C ($T_0 = 298,15 \text{ K}$) est $\Delta_r H_{T_0}^\circ = 206,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'enthalpie standard de réaction à la température de 900°C ($T = 1173,15 \text{ K}$) est obtenue par application de la loi de Kirchhoff :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \{ & 3C_{pm}[\text{H}_2(\text{g})] + C_{pm}[\text{CO}(\text{g})] \\ & - C_{pm}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - C_{pm}[\text{CH}_4(\text{g})] \} dT \end{aligned}$$

On considère que les capacités thermiques molaires à pression constante sont constantes dans l'intervalle de température considéré. Pour simplifier, on prend les valeurs tabulées à 25°C (tableau 14.1). Quand on veut plus de précision, on calcule une valeur moyenne dans l'intervalle de température considéré.

Tableau 14.1 – Capacités thermiques molaires à pression constante à 25°C .

Espèce	$C_{pm} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(\text{g})$	28,8
$\text{CO}(\text{g})$	29,1
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	33,6
$\text{CH}_4(\text{g})$	35,7

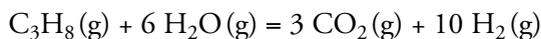
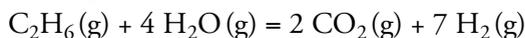
On obtient alors pour l'enthalpie standard de réaction à la température de 900°C :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= 206\,100 + (3 \times 28,8 + 29,1 - 33,6 - 35,7)(1\,173,15 - 298,15) \\ &= 247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Comme le nombre stœchiométrique du dihydrogène dans la réaction est 3, l'énergie théorique nécessaire à la production d'une mole de dihydrogène est :

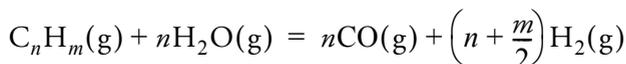
$$E_m = \frac{247}{3} = 82,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le gaz naturel contient également d'autres hydrocarbures comme l'éthane (C_2H_6) et le propane (C_3H_8) en faibles proportions. Leur reformage à la vapeur d'eau correspond aux réactions globales :



■ Vaporeformage des hydrocarbures pétroliers

Les différents produits issus du pétrole peuvent produire du dihydrogène par reformage à la vapeur. L'équation de la réaction pour un hydrocarbure quelconque C_nH_m est :

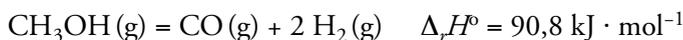


Le procédé est plus particulièrement adapté aux coupes pétrolières légères (GPL, naphtha, essence).

■ Vaporeformage du méthanol

Le méthanol a l'avantage de pouvoir facilement être stocké et transporté du fait de sa forme liquide aux températures ordinaires. Son vaporeformage s'effectue à des températures plus faibles que pour les hydrocarbures. Cependant, le coût plus élevé du combustible limite les domaines d'application de cette technique. Le vaporeformage du méthanol est utilisé par exemple à Kourou, en Guyane, pour produire le dihydrogène destiné aux vols d'Ariane.

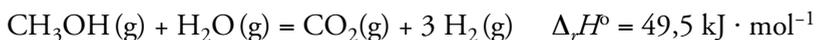
La première étape du vaporeformage du méthanol est la décomposition catalytique du méthanol :



Le monoxyde de carbone est ensuite converti par la réaction homogène du gaz à l'eau :



La réaction globale correspond à l'équation chimique :



La transformation étant endothermique, un apport externe d'énergie est nécessaire. Le reformage du méthanol est généralement réalisé à des températures de l'ordre de 250 à 300 °C avec un catalyseur cuivre-oxyde de zinc et sous une pression de 2,5 MPa.

Les transformations n'étant pas tout à fait complètes, le gaz obtenu contient principalement du dihydrogène et du dioxyde de carbone, mais aussi un peu de monoxyde de carbone ainsi que du méthanol et de la vapeur d'eau qui n'ont pas réagi.

On peut estimer l'énergie théorique nécessaire à la production de dihydrogène par reformage à la vapeur du méthanol. On ne considère que la réaction globale. L'enthalpie standard de réaction à la température de 25 °C ($T_0 = 298,15 \text{ K}$) est

$\Delta_r H_{T_0}^0 = 49,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'enthalpie standard de réaction à la température de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T = 573,15 \text{ K}$) est donnée par la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \{3 C_{pm}[\text{H}_2(\text{g})] + C_{pm}[\text{CO}_2(\text{g})] - C_{pm}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - C_{pm}[\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})]\} dT$$

On estime que les capacités thermiques molaires isobares sont constantes dans l'intervalle de température considéré. Pour simplifier, on prend les valeurs tabulées à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (tableau 14.2).

Tableau 14.2 – Capacités thermiques molaires à pression constante à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Espèce	$C_{pm} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(\text{g})$	28,8
$\text{CO}_2(\text{g})$	37,1
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	33,6
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	44,1

On obtient alors pour l'enthalpie standard de réaction à la température de $300 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= 49\,500 + (3 \times 28,8 + 37,1 - 33,6 - 44,1)(573,15 - 298,15) \\ &= 62,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Comme le nombre stœchiométrique du dihydrogène dans la réaction est 3, l'énergie théorique nécessaire à la production d'une mole de dihydrogène est :

$$E_m = \frac{62,1}{3} = 20,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

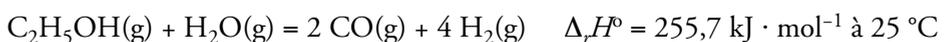
Sur le plan énergétique, la production de dihydrogène par vaporeformage est plus intéressante à partir du méthanol plutôt qu'à partir du méthane.

Le méthanol présente des avantages, mais il est plus cher que le gaz naturel à partir duquel il est produit.

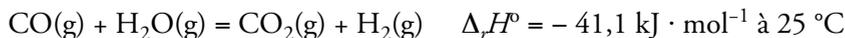
■ Vaporeformage de l'éthanol

L'éthanol a l'avantage de pouvoir être produit à partir de ressources renouvelables par la fermentation des sucres contenus dans divers végétaux comme la betterave, la canne à sucre ou le blé. C'est un biocarburant liquide, propre et non toxique. Son emploi pour la production de dihydrogène est donc une solution à envisager pour l'avenir. Toutefois, le développement des biocarburants reste controversé du fait de l'émission de dioxyde de carbone provoquée par la culture des plantes nécessaires, leur transport et leur traitement, ainsi que par la concurrence apportée aux cultures alimentaires.

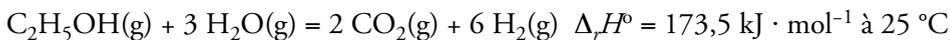
La première étape du vaporeformage de l'éthanol est :



Le monoxyde de carbone est ensuite converti par la réaction homogène du gaz à l'eau :

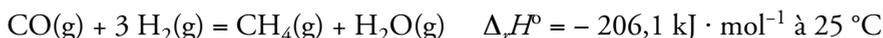


Le vaporeformage de l'éthanol par catalyse hétérogène correspond donc à la réaction globale :



La transformation est endothermique. Elle est réalisée avec un catalyseur au nickel à des températures comprises entre 600 °C et 750 °C.

Une réaction secondaire conduit à la formation de méthane :



Il faut opérer à une température élevée pour éviter la formation de carbone à cause de la réaction de Boudouard :



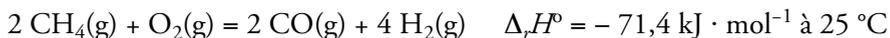
14.2.2 Oxydation partielle

Le composé hydrogéné est mis en présence de dioxygène à haute température et à haute pression. L'oxydation partielle est obtenue avec du dioxygène en quantité plus faible que ne l'exige la stœchiométrie de la réaction d'oxydation. On peut utiliser du dioxygène pur ou de l'air.

L'oxydation partielle est plus simple à mettre en œuvre que le vaporeformage et elle ne nécessite pas obligatoirement de catalyseur. De plus, le temps de démarrage est plus court. Elle convient donc particulièrement aux applications embarquées.

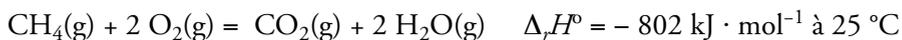
■ Oxydation partielle du méthane

La réaction principale d'oxydation partielle du méthane est :

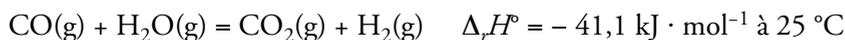


La réaction est exothermique et elle se déroule sans catalyseur à des températures de 950 à 1 250 °C sous des pressions allant jusqu'à 10 MPa. La quantité de dihydrogène produit peut être améliorée par l'utilisation d'un catalyseur en métaux précieux.

De nombreuses réactions secondaires interviennent dans le processus. Ainsi, d'autres réactions d'oxydation peuvent se dérouler :



Une petite partie du monoxyde de carbone peut être convertie par la réaction homogène du gaz à l'eau à cause de la présence de vapeur d'eau formée par les réactions d'oxydation ou injectée dans le réacteur :

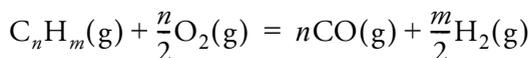


Toujours à cause de cette présence de vapeur, les réactions du vaporeformage peuvent aussi intervenir. Enfin, il faut éviter la formation de carbone, la décomposition thermique du méthane étant la réaction la plus à craindre compte tenu de la température élevée.

Le gaz de synthèse obtenu contient essentiellement du dihydrogène et du monoxyde de carbone et une petite quantité de dioxyde de carbone, ainsi que du diazote si l'oxydant est de l'air.

■ Oxydation partielle des hydrocarbures pétroliers

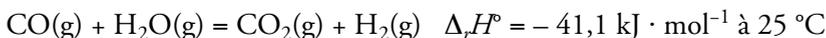
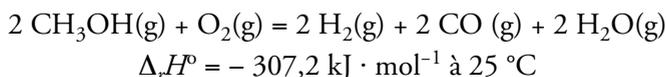
Les différents produits issus du pétrole peuvent produire du dihydrogène par oxydation partielle. L'équation de la réaction pour un hydrocarbure quelconque est :



Le procédé est plus particulièrement adapté aux coupes pétrolières lourdes (fioul, résidus).

■ Oxydation partielle du méthanol

Les réactions principales d'oxydation partielle du méthanol sont :



La transformation se déroule en présence d'un catalyseur au palladium. L'oxydation partielle du méthanol étant fortement exothermique, un réchauffement extérieur du réacteur n'est pas nécessaire, il faut au contraire évacuer l'énergie créée. Le problème de la maîtrise de la température du réacteur est compliqué. Le temps nécessaire pour atteindre le rendement optimal est relativement court. La transformation produit une quantité relativement faible de dihydrogène et une quantité assez importante de monoxyde de carbone.

■ Oxydation partielle de l'éthanol

L'oxydation partielle de l'éthanol peut également être envisagée. Elle correspond à la réaction globale :

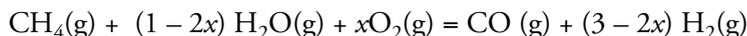


14.2.3 Reformage autothermique

Le reformage autothermique combine le vaporeformage et l'oxydation partielle. Ce procédé, en associant deux réactions, l'une endothermique et l'autre exothermique, permet d'équilibrer localement les échanges de chaleur. Le composé hydrogéné est mis en présence de vapeur d'eau et de dioxygène.

■ Reformage autothermique du méthane

Le gaz naturel et le dioxygène sont mélangés à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur pour la production de gaz de synthèse. La transformation s'effectue en présence d'un catalyseur à base de nickel, à une pression de 2 à 6 MPa et à une température de 900 à 1 100 °C. L'équation de la réaction principale est :

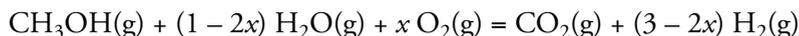


Le paramètre x est choisi pour optimiser les performances du processus. Une première approche consiste à calculer la valeur de x qui conduit théoriquement à une réaction thermoneutre ($\Delta_r H^\circ = 0$). Nous développerons ce type de calcul dans le cas du méthanol.

Le gaz obtenu est composé essentiellement de dihydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone, mais aussi d'un peu de méthane et de diazote.

■ Reformage autothermique du méthanol

Le reformage autothermique du méthanol s'effectue en présence d'un catalyseur à une température de 250 à 500 °C. L'équation de la réaction principale est :



Recherchons la valeur de x qui conduit théoriquement à une réaction thermoneutre ($\Delta_r H^\circ = 0$). L'enthalpie standard de réaction à la température de 25 °C ($T_0 = 298,15 \text{ K}$) s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation :

$$\Delta_r H_{T_0}^\circ = \Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] - (1 - 2x)\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - \Delta_f H^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})]$$

Les enthalpies standard de formation sont lues dans les tables thermodynamiques (*tableau 14.3*).

Tableau 14.3 – Enthalpies standard de formation.

Espèce	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
CO ₂ (g)	- 393,5
H ₂ O (g)	- 241,8
CH ₃ OH (g)	- 201,2

L'enthalpie standard de réaction à la température de 300 °C ($T = 573,15 \text{ K}$) est obtenue par application de la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \{ C_{pm}[\text{CO}_2(\text{g})] + (3 - 2x)C_{pm}[\text{H}_2(\text{g})] - C_{pm}[\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})] - (1 - 2x)C_{pm}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - xC_{pm}[\text{O}_2(\text{g})] \} dT$$

On estime que les capacités thermiques molaires à pression constante sont constantes dans l'intervalle de température considéré. Les valeurs sont estimées en calculant une moyenne à partir des données tabulées (*tableau 14.4*).

Tableau 14.4 – Capacités thermiques molaires à pression constante.

Espèce	C_{pm} (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
H ₂ (g)	28,8
CO ₂ (g)	37,1
H ₂ O(g)	33,6
CH ₃ OH(g)	44,1
O ₂ (g)	29,4

La valeur de x qui annule $\Delta_r H_T^0$ est donnée par la formule :

$$x = \frac{\Delta_f[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + \Delta_f[\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})] - \Delta_f[\text{CO}_2(\text{g})] - \{C_{pm}[\text{CO}_2(\text{g})] + 3C_{pm}[\text{H}_2(\text{g})] - C_{pm}[\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})] - C_{pm}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]\}(T - T_0)}{2\Delta_f[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + \{2C_{pm}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - 2C_{pm}[\text{H}_2(\text{g})] - C_{pm}[\text{O}_2(\text{g})]\}(T - T_0)}$$

ce qui donne numériquement :

$$x = \frac{-241,8 - 201,2 - (-393,5) - (37,1 + 3 \times 28,8 - 44,1 - 33,6) \times 10^{-3}(573,15 - 298,15)}{2 \times (-241,8) + (2 \times 33,6 - 2 \times 28,8 - 29,4) \times 10^{-3}(573,15 - 298,15)} = 0,102$$

La valeur de x qui conduit théoriquement à une réaction thermoneutre est $x = 0,102$.

Le gaz obtenu est composé essentiellement de dihydrogène et de dioxyde de carbone, avec une très faible quantité de monoxyde de carbone car la température relativement faible favorise la réaction homogène du gaz à l'eau.

■ Reformage autothermique de l'éthanol

L'équation de la réaction principale est :



Le paramètre x est choisi pour optimiser les performances du processus.

14.2.4 Gazéification

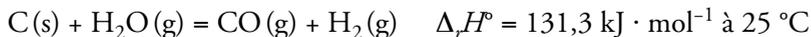
La gazéification est une transformation hétérogène endothermique entre un solide et un gaz. Elle conduit à un gaz de synthèse, mélange de dihydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'autres produits gazeux.

■ Gazéification du charbon

Cette technique était le principal procédé de fabrication de dihydrogène avant l'emploi du gaz naturel. Après un abandon relatif, le procédé a retrouvé de l'intérêt grâce à des progrès technologiques et à l'augmentation des prix du pétrole et du gaz naturel. Il est utilisé dans les pays où le charbon est disponible facilement et à un coût modéré, en particulier en Afrique du Sud.

Les réactions principales sont :

- la réaction hétérogène du gaz à l'eau :

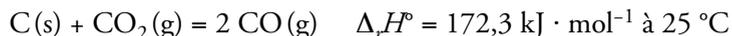


- la combustion partielle du carbone (avec de l'air ou du dioxygène pur) :

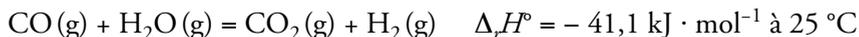


D'autres réactions peuvent se produire :

- la réaction de Boudouard (réduction du dioxyde de carbone par le carbone solide) :



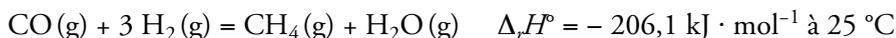
- la réaction homogène du gaz à l'eau :



- la gazéification hydrogénante :



- la méthanation du monoxyde de carbone :



Le charbon réduit en grains est injecté dans un gazéificateur, en présence de dioxygène et de vapeur d'eau. La transformation s'effectue à une température de l'ordre de 1 000 à 1 200 °C pour que la vitesse de réaction soit suffisante. Un apport important d'énergie est nécessaire à cause des réactions endothermiques (en particulier la réaction hétérogène du gaz à l'eau). Celui-ci peut être assuré soit par une source externe, soit par la combustion partielle du charbon. La composition du gaz de synthèse obtenu dépend des conditions de fonctionnement (température, pression, etc.).

■ Gazéification de la biomasse

La gazéification de la biomasse ligno-cellulosique (déchets de bois, paille, etc.) apparaît comme une solution prometteuse pour l'utilisation de ressources d'énergie renouvelables. Le procédé fait actuellement l'objet de recherches et de prototypes d'installations.

La biomasse est d'abord décomposée par pyrolyse en un produit solide contenant du carbone et en un gaz. La gazéification de la biomasse est réalisée à des températures plus basses que celle du charbon. Le gaz obtenu est similaire à celui qui provient de la gazéification du charbon.

14.2.5 Électrolyse de l'eau

L'utilisation de l'eau comme combustible a toujours fait rêver. Ainsi, dans le roman *L'île mystérieuse* de Jules Verne, publié en 1874, l'ingénieur Cyrus Smith, discutant avec le journaliste Gédéon Spilett des remèdes possibles à l'épuisement du charbon, propose d'utiliser l'eau :

Oui, mais l'eau décomposée en ses éléments constitutifs, répondit Cyrus Smith, et décomposée, sans doute, par l'électricité, qui sera devenue alors une force puissante et maniable, car toutes les grandes découvertes, par une loi inexplicable, semblent concorder et se compléter au même moment. Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un

jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir.

Jules Verne fait donc allusion à l'électrolyse de l'eau. C'est la technique la plus ancienne pour produire du dihydrogène. La première électrolyse a été réalisée le 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques, William Nicholson et Sir Anthony Carlisle.

Néanmoins, le procédé est coûteux et l'électrolyse de l'eau ne représente actuellement qu'une très faible partie de la production de dihydrogène. L'intérêt principal est d'obtenir du dihydrogène d'une grande pureté. Ce mode de production n'est utilisé aujourd'hui que dans quelques installations particulières. On peut citer l'usine d'Assouan en Égypte qui permet d'utiliser l'énergie électrique produite par un barrage isolé ou encore les installations qui fabriquent le dihydrogène liquide pour les fusées.

L'électrolyse de l'eau reste toutefois un procédé d'avenir, par exemple pour des petites installations utilisant l'électricité produite à partir de l'énergie éolienne ou solaire.

■ Principe

L'électrolyse de l'eau est un procédé qui décompose l'eau en dihydrogène et en dioxygène par l'action d'un courant électrique. Elle correspond à la réaction globale :



Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (conducteurs électroniques) reliées aux deux bornes d'une source de tension continue, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique). L'eau étant un mauvais conducteur électrique, il faut employer un additif (acide, base ou sel) pour obtenir un électrolyte bon conducteur. Quand un courant circule, il apparaît un dégagement de dihydrogène à l'électrode positive et un dégagement de dioxygène à l'électrode négative. L'électrolyse est une transformation forcée : l'énergie électrique apportée provoque une évolution dans le sens inverse de celui de la transformation spontanée.

L'électrolyte peut être :

- une solution aqueuse acide ou basique ;
- une membrane polymère échangeuse de protons ;
- une membrane céramique conductrice d'ions oxyde.

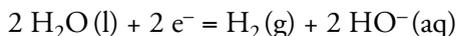
■ Électrolyse alcaline

L'électrolyse alcaline est la technique la plus répandue pour la production de dihydrogène électrolytique. Les solutions aqueuses utilisées dans la pratique sont basiques car les solutions acides de concentration suffisante pour présenter une bonne conductivité posent des problèmes de corrosion.

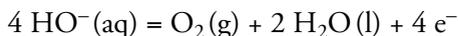
L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont le titre massique est choisi selon la température pour obtenir la conductivité maximale (de 25 % à 80 °C jusqu'à 40 % à 160 °C). L'hydroxyde de potassium a une plus grande conductivité que l'hydroxyde de sodium et contient moins d'impuretés. Les électrodes sont en nickel avec un dépôt catalytique d'alliages de nickel. Un diaphragme placé

entre les deux électrodes sépare le dihydrogène du dioxygène, tout en permettant le passage des ions.

À l'électrode négative, qui joue le rôle de cathode, l'eau est réduite :



À l'électrode positive, qui joue le rôle d'anode, les ions hydroxyde sont oxydés :



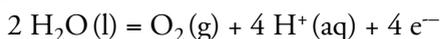
Les ions K^+ ne participent pas aux réactions. Les ions hydroxyde sont consommés à l'anode et formés à la cathode en même nombre.

Les électrolyseurs industriels fonctionnent à des températures comprises entre 80 °C et 90 °C et sous une pression de 0,1 à 3 MPa. L'utilisation de températures supérieures fait l'objet de recherches.

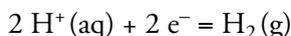
■ Électrolyse acide à membrane polymère échangeuse de protons

L'électrolyse acide utilise comme électrolyte solide une membrane polymère conductrice de protons. La forte acidité de cet électrolyte impose l'utilisation d'électro-catalyseurs insensibles à la corrosion (métaux nobles comme le platine). La membrane joue à la fois le rôle de conducteur ionique et de diaphragme. Les électrodes sont en graphite recouvert d'un dépôt catalytique de métaux précieux.

À l'électrode positive, qui joue le rôle d'anode, l'eau est oxydée selon la demi-réaction :



Les hydrons traversent la membrane et ils sont réduits à l'électrode négative, qui joue le rôle de cathode, selon la demi-réaction :

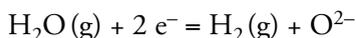


Les températures de fonctionnement sont comprises entre 80 °C et 120 °C et les pressions vont de 0,1 à 0,7 MPa.

Les électrolyseurs à membrane polymère sont plus onéreux que les électrolyseurs alcalins à cause du prix de la membrane et des catalyseurs à base de métaux nobles, mais ils sont plus simples et moins encombrants et leurs performances sont supérieures. Cette technique est utilisée dans les vaisseaux spatiaux et dans les sous-marins pour la production de dioxygène.

■ Électrolyse à haute température

L'électrolyse à haute température utilise comme électrolyte solide une membrane en céramique comme l'oxyde de zirconium (*figure 14.1*). Le dispositif travaille à des températures comprises entre 800 °C et 1 000 °C. L'électrode positive poreuse de l'électrolyseur est alimentée en vapeur d'eau. Les molécules d'eau y sont dissociées :



Les ions oxyde (O^{2-}) diffusent à travers l'électrolyte solide pour se recombiner sous forme de dioxygène à l'électrode négative tandis que le dihydrogène reste avec la vapeur d'eau à l'électrode positive :



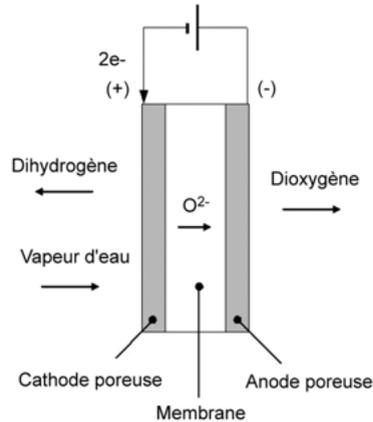


Figure 14.1 – Schéma de principe de l'électrolyse à haute température.

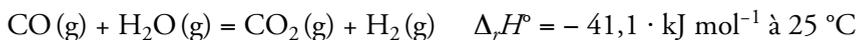
L'électrolyse de l'eau à haute température est intéressante car l'énergie nécessaire est apportée à la fois par le transfert thermique et par l'électricité. L'augmentation de température permet également de diminuer les surtensions d'électrodes. L'électrolyse à haute température permet d'atteindre un rendement élevé, mais elle est encore au stade du développement.

14.3 Purification du dihydrogène

Les différentes méthodes de production conduisent à un mélange de dihydrogène avec d'autres gaz dont certains peuvent gêner le fonctionnement des piles à combustible. Il faut donc purifier le gaz obtenu. Cette opération doit être plus ou moins poussée selon le type de pile à combustible. Une première étape de conversion du monoxyde de carbone est indispensable. La seconde étape, appelée purification finale, n'est pas nécessaire pour les piles à combustible à électrolyte solide, mais est obligatoire pour les piles à combustible à électrolyte polymère.

14.3.1 Réaction homogène du gaz à l'eau

Le gaz de synthèse obtenu par vaporeformage ou par oxydation partielle contient une part notable de monoxyde de carbone. Pour optimiser la production d'hydrogène, il faut convertir le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone par la réaction homogène du gaz à l'eau :



Cette transformation est favorisée aux basses températures (*figure 14.2*) et par la présence de vapeur d'eau. Elle est déjà partiellement réalisée dans le réacteur de vaporeformage ou d'oxydation partielle, mais la température y est trop élevée pour que la conversion du monoxyde de carbone soit suffisante. On réalise donc la transformation dans un réacteur séparé qui reçoit le gaz de synthèse.

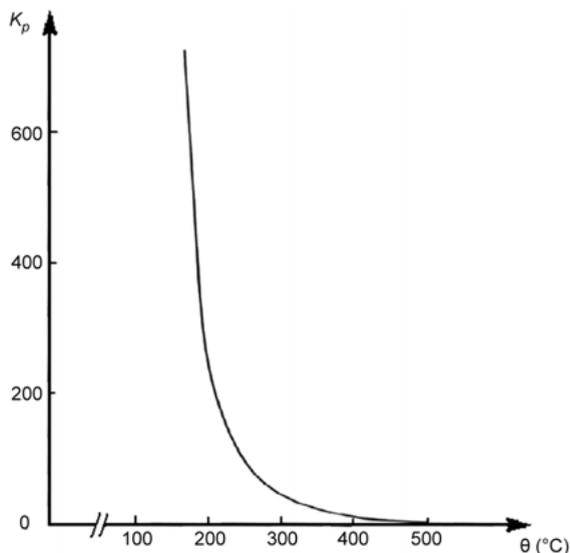


Figure 14.2 – Variations de la constante d'équilibre de la réaction homogène du gaz à l'eau en fonction de la température.

La transformation, exothermique, est réalisée à des températures de 200 à 450 °C en présence d'un catalyseur. Plusieurs procédés existent, certains privilégiant la rapidité de transformation d'autres, la proportion de monoxyde de carbone converti. Très souvent, la conversion se fait en deux étapes. On utilise un premier réacteur à haute température, travaillant entre 350 °C et 450 °C avec un catalyseur à base d'oxyde de fer et de chrome, ce qui permet une cinétique rapide de la transformation, puis un second réacteur à basse température, travaillant entre 200 °C et 250 °C avec un catalyseur à base de cuivre et d'oxyde de zinc, qui convertit le reste du monoxyde de carbone. Le gaz obtenu est un mélange de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone avec une très faible proportion de monoxyde de carbone.

14.3.2 Oxydation préférentielle du monoxyde de carbone

La purification finale du dihydrogène peut être réalisée par l'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone, ce qui conduit à une quantité résiduelle de monoxyde de carbone de l'ordre de 10 ppm.

La réaction principale correspond à l'équation chimique :



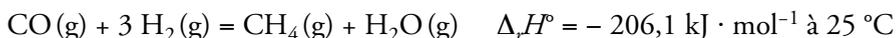
La transformation a lieu à des températures de 100 à 200 °C avec un catalyseur au platine sur un support d'alumine. La température de réaction et le taux d'oxygène ajouté doivent être maîtrisés avec soin. Comme la transformation est fortement exothermique, il faut évacuer l'énergie du réacteur. L'apport de dioxygène doit être supérieur à celui qui est exigé par la stoechiométrie de la réaction. Il en résulte le risque d'une combustion du dihydrogène selon la réaction :



14.3.3 Méthanation catalytique

La méthanation est la transformation catalytique du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone résiduels en méthane.

L'équation de la réaction de méthanation du monoxyde de carbone s'écrit :



L'équation de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone est :



La transformation a lieu à des températures de 300 à 400 °C avec un catalyseur au nickel. La quantité résiduelle de monoxyde de carbone de moins de 5 ppm.

14.3.4 Cryogénie

Le dihydrogène est purifié par condensation partielle. Après un prétraitement permettant d'éliminer les gaz susceptibles de se solidifier, les impuretés sont liquéfiées à très basse température en plusieurs étapes. Ce traitement est possible car la température d'ébullition du dihydrogène (-249,4 °C) est nettement inférieure à celles des impuretés (-191,5 °C pour le monoxyde de carbone par exemple). Le dihydrogène obtenu a un taux de pureté de l'ordre de 98 %.

14.3.5 Membranes

Le dihydrogène peut être isolé par une membrane formée de fines couches d'alliages de palladium (palladium-argent ou palladium-cuivre) qui adsorbent préférentiellement le dihydrogène. Ce procédé est coûteux, mais il fournit du dihydrogène de grande pureté (plus de 99,999 % en volume).

14.3.6 Adsorption par variation de pression

Dans la purification par adsorption sélective, les impuretés sont adsorbées sur des lits de tamis moléculaire. L'opération a lieu à température ambiante et sous une pression de 2 à 3 MPa. La pureté finale de l'hydrogène est de l'ordre de 99,9999 % en volume. La purification par adsorption sélective est effectuée après une conversion du monoxyde de carbone par un seul réacteur à haute température. La régénération du tamis moléculaire est obtenue en diminuant la pression au-dessus du lit.

14.4 Stockage du dihydrogène

La possibilité de stockage rend le dihydrogène particulièrement intéressant par rapport à l'électricité. Toutefois, cette opération pose un certain nombre de difficultés techniques. Trois solutions principales sont en concurrence : le stockage à l'état gazeux sous pression, le stockage à l'état liquide à basse température et le stockage à l'état condensé sous forme d'hydrure ionique.

14.4.1 Stockage à l'état gazeux sous pression

Pour diminuer le volume d'un gaz à température donnée, il faut augmenter sa pression. Le dihydrogène gazeux peut être stocké dans des réservoirs sous une pression allant jusqu'à 70 MPa.

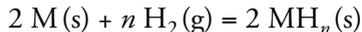
Le procédé bénéficie d'une bonne souplesse d'utilisation : le remplissage est rapide et le stockage se fait à température ordinaire. Cependant, le volume occupé reste important et le procédé exige une énergie notable pour la compression et présente des contraintes de sécurité. C'est néanmoins le mode de stockage le plus utilisé actuellement.

14.4.2 Stockage à l'état liquide à basse température

Le stockage sous forme liquide (appelé aussi stockage cryogénique) s'effectue à une température inférieure à -253 °C sous une pression de 1 MPa. Il nécessite des réservoirs pourvus d'une excellente isolation thermique pour minimiser l'évaporation. La masse de dihydrogène stockée dans un volume donné est plus élevée sous forme liquide que sous forme gazeuse. En revanche, la liquéfaction consomme une énergie importante. Le stockage cryogénique est utilisé principalement dans le domaine spatial.

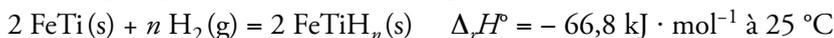
14.4.3 Stockage à l'état condensé sous forme d'hydrure

Un hydrure métallique est un composé intermétallique solide formé par action du dihydrogène gazeux sur un métal ou un composé métallique M suivant la réaction réversible :



Quand du dihydrogène gazeux est en contact avec le composé métallique, des molécules de gaz sont adsorbées à la surface du cristal puis certaines d'entre elles se dissocient en atomes d'hydrogène qui pénètrent dans le réseau cristallin pour occuper des sites interstitiels. Cette transformation s'opère si la pression est élevée. En revanche, si la pression est plus faible, la réaction s'effectue de droite à gauche et le dihydrogène est libéré. L'absorption de l'hydrogène est exothermique tandis que la désorption est endothermique.

Plusieurs métaux et alliages sont capables d'absorber de l'hydrogène de manière réversible. Par exemple, le composé intermétallique fer-titane (FeTi) est utilisé pour les réserves de dihydrogène dans des sous-marins équipés de piles à combustible. Ce composé peut absorber de l'hydrogène selon la réaction :



L'alliage fer-titane a une structure cubique simple d'arête $a = 298\text{ pm}$: la maille élémentaire comporte un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube (*figure 14.3*).

Seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane sont susceptibles d'accueillir un atome d'hydrogène. Ces sites se trouvent au centre des six faces du cube des atomes de titane (*figure 14.4*).

Dans une maille élémentaire, il y a six sites octaédriques, chacun étant commun à deux cubes. Une maille élémentaire possède donc trois sites octaédriques en propre. La formule stœchiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'hydrogène est FeTiH_3 .

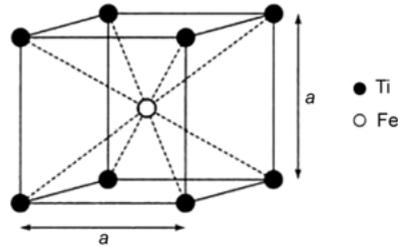


Figure 14.3 – Maille élémentaire.

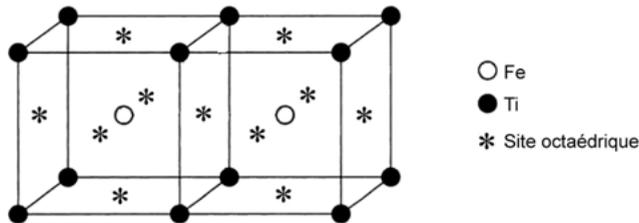


Figure 14.4 – Sites octaédriques.

Pratiquement, l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure de formule $\text{FeTiH}_{1,9}$. La masse atomique molaire de l'hydrogène étant $M = 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la masse d'un atome d'hydrogène est $\frac{M}{\mathcal{N}_A}$ ($\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, nombre d'Avogadro) et la masse d'hydrogène dans une maille est :

$$m = \frac{1,9M}{\mathcal{N}_A}$$

Par ailleurs, le volume de la maille élémentaire est :

$$V = a^3$$

La capacité volumique d'absorption d'hydrogène par l'hydrure est :

$$C = \frac{m}{V} = \frac{1,9M}{\mathcal{N}_A a^3}$$

$$C = \frac{1,9 \times 1,008 \times 10^{-3}}{6,022 \times 10^{23} \times (2,98 \times 10^{-10})^3} = 120 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

L'utilisation de l'hydrure de magnésium (MgH_2) est également étudiée. Le magnésium est abondant et bon marché. L'hydrure de magnésium présente une capacité de stockage d'hydrogène élevée. En revanche, les cinétiques d'absorption et de désorption sont lentes et la libération du dihydrogène demande beaucoup d'énergie. Les recherches en cours tentent d'améliorer ces deux points. Plusieurs autres hydrures font actuellement l'objet d'études.

Le stockage à l'état condensé sous forme d'hydrure présente des avantages certains comme la sécurité, mais nécessite encore des améliorations pour parvenir à une maturité technique.

14.5 Autres combustibles

14.5.1 Hydrazine

■ Propriétés

L'hydrazine (N_2H_4) est un liquide incolore aux températures ordinaires. Le point de fusion est $1,5\text{ }^\circ\text{C}$ et le point d'ébullition $113\text{ }^\circ\text{C}$. L'hydrazine présente l'inconvénient d'être toxique et inflammable.

■ Production

L'hydrazine peut être préparée industriellement par oxydation de l'ammoniac (NH_3) par les ions hypochlorite (ClO^-). C'est le procédé Raschig, connu depuis 1907 :



La méthode a ensuite été améliorée pour réduire son coût énergétique. Un autre procédé plus récent utilise le peroxyde d'hydrogène pour oxyder l'ammoniac.

■ Utilisation

L'utilisation de l'hydrazine est étudiée pour les piles à combustible à utilisation directe d'hydrazine.

14.5.2 Méthanol

■ Propriétés

Le méthanol (CH_3OH) est un alcool. Il se présente sous forme d'un liquide incolore avec une légère odeur. Le point d'ébullition est de $64,7\text{ }^\circ\text{C}$.

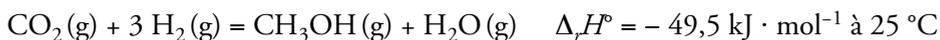
■ Production

Le méthanol est produit essentiellement à partir du gaz de synthèse obtenu par vaporeformage, oxydation partielle (principalement du gaz naturel), ou gazéification (du charbon ou de la biomasse, en particulier les déchets de bois). La réaction principale est la conversion du monoxyde de carbone :



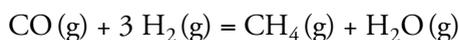
Plusieurs procédés existent, le plus courant aujourd'hui est le procédé basse pression. La transformation est réalisée à des pressions de 5 à 10 MPa et à des températures de 240 à 260 $^\circ\text{C}$ avec un catalyseur constitué d'un mélange d'oxydes de cuivre (CuO) et de zinc (ZnO) sur un support alumine (Al_2O_3). La pureté du méthanol obtenu atteint 99,99 % en masse.

La transformation du dioxyde de carbone intervient aussi dans une moindre mesure :



D'autres réactions secondaires interviennent :

– la méthanation :



– la formation de méthoxyméthane (éther méthylique) :



■ Utilisation

Le méthanol peut être utilisé dans les piles à combustible à utilisation directe de méthanol ou dans un reformeur alimentant une pile à dihydrogène.

14.5.3 Éthanol

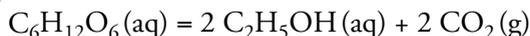
■ Propriétés

L'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) est un alcool. Il se présente sous forme d'un liquide incolore avec une légère odeur. Le point d'ébullition est de $78,4^\circ\text{C}$.

■ Production

Le procédé classique de fabrication de l'éthanol dans l'industrie pétrochimique est la synthèse à partir de l'éthylène. Cependant, ce qui fait aujourd'hui l'intérêt de cet alcool est la possibilité de l'obtenir à partir de la biomasse. On utilise essentiellement les plantes sucrières (betterave, canne à sucre...) ou les céréales (blé, maïs...), mais aussi des matières cellulosiques (paille, sciure de bois...).

Le cœur du procédé est la fermentation du glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) après ajout de levure, qui conduit à un éthanol très dilué. La réaction principale correspond à l'équation chimique :



Il reste ensuite à effectuer une distillation pour recueillir un éthanol suffisamment concentré. Quand on utilise des céréales ou des matières cellulosiques, une première étape de la fabrication est l'hydrolyse pour obtenir du glucose.

■ Utilisation

L'éthanol peut être utilisé dans les piles à combustible à utilisation directe d'éthanol ou dans un reformeur alimentant une pile à dihydrogène.

Activation : activation

Active surface of an electrode : surface active d'une électrode

Alkaline cell : élément alcalin

Alkaline Fuel Cell (AFC) : pile à combustible alcaline

Anode : anode

Bipolar plate: plaque bipolaire

Buffer battery : batterie tampon

Battery : batterie, pile ou accumulateur

Capacity : capacité

Case : bac

Cathode : cathode

Cell : élément

Cell can : godet d'un élément

Cell lid : couvercle d'élément

Depth Of Discharge (DOD) : profondeur de décharge

Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC) : pile à combustible à utilisation directe d'éthanol

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) : pile à combustible à utilisation directe de méthanol

Discharge: décharge

Discharge rate: taux de décharge

Edge insulator : isolateur latéral

Electrode : électrode

Emergency battery : batterie de secours

Fuel cell : pile à combustible

Hermetically sealed cell : élément hermétique,

Inactivated : inactivé

Jacket : conteneur

Lead-acid battery : accumulateur au plomb

Lid sealing compound : matériau d'étanchéité

Lithium cell : élément au lithium

Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) : pile à combustible à carbonate fondu

Monobloc battery : batterie monobloc
Monobloc container : bac monobloc
Negative plate : plaque négative
Negative terminal : borne négative
Non aqueous cell : élément non aqueux,
OEM battery : batterie de premier équipement
Pasted plate : plaque empâtée
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) : pile à combustible à acide phosphorique
Pilot cell : élément pilote,
Plate : plaque
Plate group : faisceau de plaques
Plate pack : bloc de plaques
Plate pair : jeu de plaques
Positive plate : plaque positive
Positive terminal : borne positive
Primary battery : pile
Primary cell : élément de pile
Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) : pile à combustible à membrane échangeuse de protons
Reforming : reformage
Replacement battery : batterie de remplacement
Reserve cell : élément amorçable
Secondary battery : accumulateur
Secondary cell : élément d'accumulateur
Separator : séparateur
Solid electrolyte cell : élément à électrolyte solide
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) : pile à combustible à oxyde solide
Spacer : espaceur
Standard voltage cell : élément de référence de tension
State Of Charge (SOC) : état de charge (EDC)
Steam reforming : vaporeformage
Terminal : borne
Terminal cover : cache-bornes
Terminal protector : cache-bornes
Tubular plate : plaque tubulaire
Valve : soupape

BIBLIOGRAPHIE

- BIANCO P., *De la pile de Volta à la conquête de l'espace. Deux siècles d'électrochimie (1799-1999)*, Publications de l'université de Provence, 1998.
- BLUNIER B., MIRAOUI A., *Piles à Combustible*, Ellipses, 2007.
- BOUDELLAL M., *La pile à combustible*, Dunod, 2007.
- CROMPTON T. R., *Battery Reference Book*, Newnes, 3^e édition, 2000.
- DUMAS M., *Gaston Planté et les accumulateurs*, Les publications techniques, 1943.
- DELL R.M., RAND D., *Understanding Batteries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- GUEULLE P., *Alimentations à piles et accus*, Dunod, 1994.
- GORY G., *Connaissance des accumulateurs au plomb et autres générateurs électrochimiques*, coll. « Auto-volt », Semis, 1977.
- HLADIK J., *Les accumulateurs électriques*, coll. « Que sais-je ? », Presses universitaires de France, 1977.
- HLADIK J., *Les piles électriques*, 2^e édition, coll. « Que sais-je ? », Presses universitaires de France, 1971.
- HOOGERS G., *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC, 2002.
- KIEHNE H. A., *Battery Technology Handbook*, CRC, 2004.
- LENK J. D., *Simplified Design of Micropower and Battery Circuits*, Newnes, 1995.
- LINDEN D., REDDY T. B., *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill Professional, 3^e édition, 2001.
- PRIGENT M., *Les piles à combustible – État du développement et des recherches en cours à l'aube de l'an 2000*, Technip, 1997.
- RAND D.A.J., MOSELEY P.T., GARCHE J., PARKER C.D., *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*, Elsevier Science, 2004.
- VINCENT C.A. et SCROSATI B., *Modern Batteries*, Elsevier Limited, 2^e édition, 2004.

INDEX ALPHABÉTIQUE

A

accumulateur 1
 au plomb 79
 aux ions lithium 103
 charge 109
 lithium-polymère 106
 nickel-cadmium 93
 nickel-hydrure métallique 98
acide de batterie 80
adsorption sélective 187
alimentation 35
anode 5
autodécharge 7
avancement de réaction 16

B

batterie 2
borohydrure 144
bouillonnement 82

C

cadmium 96
capacité 8
 signée 8
 thermique molaire standard de réaction 22
cathode 5
charge 6
 à courant constant 109

 d'entretien 110
 des accumulateurs 109
chute de tension 30, 163
 d'activation 31
 de concentration 32
 résistive 31
circuit
 d'humidification 126
 de refroidissement 125
circuits intégrés 116
coefficient
 d'autodécharge 10
 d'utilisation du combustible 170
cogénération 171
comburant 160
combustible 173
compresseur 122
convention
 générateur 7
 récepteur 7
conversion alternatif-continu 112
corrosion 86
cryogénie 187
cyclabilité 10

D

débit molaire
 d'air 167
 d'électrons 166

 de dihydrogène 166
 de dioxygène 167
décharge 5
degré Baumé 87
dépolarisant 47
désulfatation 110
détecteur de seuil de décharge 39
dihydrogène 173
dioxyde de manganèse 50

E

effet
 mémoire 97, 101, 112
 Peukert 11
efficacité
 du système 171
 en tension 170
 faradique 170
électrochimie 25
électrode 5
électrolyse 183
 à haute température 184
 acide 184
 alcaline 183
électrolyte 5, 91
 non aqueux 103
élément 2
énergie
 emmagasinée 9
 massique 10
 volumique 10

enthalpie 17
de réaction 19
libre 17
de réaction 19
standard
de formation 21
de réaction 20, 148
standard
de formation 21
de réaction 20, 147
entropie 17
standard de réaction 148
équation chimique 15
état
de charge 9, 87
standard 19
éthanol 141, 191
exposant de Peukert 12

F

force électromotrice 7, 25, 154
format des piles Leclanché 51
formule
de Maier et Kelley 22
modifiée 22
de Nernst 26

G

gaz de synthèse 174
gazéification 181
de la biomasse 182
du charbon 181
générateur
électrochimique 1
grandeur
de réaction 18
molaire partielle 18
standard
de formation 21
de réaction 20

H

hydrazine 142, 190
hydrogène 173
hydrure métallique 98, 188

L

lithium 69, 103
loi
de Hess 21
de Kirchhoff 22
de Peukert 11
empirique de Tafel 31

M

membrane 187
polymère 131
mercure 50, 58, 62
méthanation 187
méthanol 139, 190

N

Nafion 131
nickel 93
nombres
stoechiométriques 15
algébriques 16

O

opérateur de Lewis 18
oxydation 5
partielle 178
du méthane 178
du méthanol 179
préférentielle du monoxyde de carbone 186

P

pile 1
à combustible 1, 119
à acide phosphorique 133

à carbonate fondu 135
à membrane échangeuse de protons 131
à oxyde solide 137
à utilisation directe
d'éthanol 141
d'hydrazine 142
de borohydrure 144
de méthanol 138
alcaline 129
à l'oxyde
d'argent 61
de mercure 58
alcaline
à l'oxyde de manganèse 52
air-zinc 64
bouton 62, 67
Leclanché 45
lithium-dichlorure de thionyle 74
lithium-dioxyde de manganèse 71
lithium-dioxyde de soufre 70
lithium-iode 76
saline 45
plaques bipolaires 122
plomb 79
polarisation 47
pompe de charges 42
potentiel
d'oxydoréduction 28
pression 159, 164
standard 19
produits 15
profondeur de décharge 9
puissance 165
brute 170
nette 171
purification 185



Q

quantité de charge 8
quotient réactionnel 26

R

réactifs 15
réaction
chimique 15
endothermique 19
exothermique 19
homogène du gaz à l'eau
185
thermoneutre 180, 181
redresseur en pont de
Graetz 112
réduction 5
reformage
à la vapeur 174
autothermique 179
du méthane 180
du méthanol 180

reformeur 122
régénération 49, 56
régime de charge ou de
décharge 9
régulateur
à découpage 40
de courant 114
linéaire 37
relation de Butler et
Volmer 31
rendement
global 171
réel 169
thermodynamique 29,
168
résistance spécifique 32

S

stockage 187
stratification 86
sulfatation 86
surcharge 111

T

température 152, 154,
160, 163, 165, 168
tension 7, 30, 163
d'arrêt 8
d'entretien 110
flottante 110
thermochimie 15
transformation chimique
15

V

vaporeformage 174
de l'éthanol 177
du méthane 174
du méthanol 176
in situ 136
vecteur énergétique 173

Z

zinc 45