62
54

que sais-je?

LES ACCUMULATEURS ÉLECTRIQUES

JEAN HLADIK



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

Les accumulateurs électriques

3°Z
8960
(1679)

QUE SAIS-JE ?

Les accumulateurs électriques

JEAN HLADIK
Maître de Conférences à l'Université d'Angers

puf

DL-28-03-1977-08088

DU MÊME AUTEUR

Les piles électriques, Paris, Presses Universitaires de France, 2e éd., 1971, coll. « Que sais-je ? ».

Electrochimie des sels fondus, t. II : *Thermodynamique et cinétique aux électrodes*, Paris, Masson, 1969.

Physics of Electrolytes, t. I : *Transport processes in solid electrolytes and electrodes* ; t. II : *Thermodynamics and electrodes processes in solid state electrolytes*, New York, Academic Press, 1972.

La transformation de Laplace à plusieurs variables, Paris, Masson & Cie, 1969.

Les transformations fonctionnelles, Paris, Dunod, 1970.



Dépôt légal. — 1re édition : 1er trimestre 1977
© 1977, Presses Universitaires de France
Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays

Chapitre Premier

HISTORIQUE

Les réactions électrochimiques qui ont lieu dans les piles les plus classiques (1) ne sont pas réversibles ; lorsque les constituants d'une pile sont consommés, cette dernière devient inutilisable. Les accumulateurs électriques sont, au contraire, basés sur l'emploi de réactions réversibles : on peut reconstituer les composés initiaux d'un accumulateur qui a débité un certain courant en faisant passer dans l'élément un courant électrique de sens opposé à celui débité.

La réversibilité de certaines réactions électrochimiques a été observée peu de temps après la découverte de la pile électrique de Volta. En 1801, Gautherot observa qu'après suppression du courant d'électrolyse dans un voltamètre à eau salée, il obtenait un courant électrique de courte durée en reliant entre elles les deux électrodes de platine du voltamètre. En 1826, de La Rive étudia un phénomène analogue en utilisant un voltamètre rempli d'une solution d'eau et d'acide sulfurique. En 1842, Grove construisit sa célèbre pile à gaz, prototype des piles à combustibles modernes (2), à l'aide de

(1) Jean Hladik, *Les piles électriques*, Paris, Presses Universitaires de France, 2e éd., 1971, coll. « Que sais-je ? ».
(2) *Ibid.*

lames de platine plongeant dans l'eau acidulée et sur lesquelles de l'oxygène et de l'hydrogène venaient barboter.

Cependant, ce furent les recherches de Gaston Planté (1834-1889) qui aboutirent à la découverte de l'accumulateur au plomb qui devait être le premier accumulateur industriel. Planté entreprit, dès 1859, une comparaison des courants produits entre des électrodes métalliques de nature variée, après électrolyse de divers liquides. Il constata que la force électromotrice d'un voltamètre à lames de plomb, contenant une solution d'eau et d'acide sulfurique, était plus grande et plus stable que celle de tous les autres métaux. Ces résultats incitèrent Planté à construire, en 1860, le premier accumulateur au plomb en enroulant en spirale deux feuilles de plomb séparées l'une de l'autre par une toile grossière et en les plongeant dans un bocal contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Pour obtenir une capacité suffisante, l'accumulateur ainsi constitué devait être formé, mais le procédé imaginé par Planté était long et coûteux.

En 1880, Camille Faure inventa un procédé qui permit de former un accumulateur en cent cinquante heures alors que la technique utilisée par Planté avait demandé deux ans. Faure eut l'idée d'appliquer directement sur les lames de plomb une pâte à base d'oxyde de plomb, puis de maintenir cette pâte en l'entourant d'un feutre. Cet accumulateur présentait encore de graves inconvénients, en particulier la désagrégation rapide des matières actives et la destruction des feutres, mais de nombreux inventeurs apportèrent rapidement divers perfectionnements. Sellon, en 1882, utilisa un alliage de plomb et d'antimoine pour constituer une grille supportant la matière active et cette technique a

été conservée jusqu'à nos jours dans la plupart des types portatifs de batteries au plomb.

De 1880 à 1900, l'accumulateur au plomb passa du stade expérimental à celui de l'industrie. Ce développement rapide fut lié à la construction des génératrices de courant électrique, l'emploi de batteries d'accumulateurs permettant d'assurer une continuité du service en cas de panne des machines et de fournir un courant supplémentaire pendant les périodes de pointes de consommation. D'autre part, des applications diverses furent trouvées pour les accumulateurs, en particulier la propulsion électrique des véhicules et des bateaux.

En même temps que l'accumulateur au plomb prenait une importance industrielle, d'autres inventeurs étudiaient les divers couples électrochimiques réversibles et tentaient de réaliser des éléments dont les qualités fussent supérieures à celles de l'accumulateur au plomb. La pile de Lalande et Chaperon, brevetée en 1881 et constituée d'une plaque négative en zinc et d'une positive à oxyde de cuivre, peut être considérée comme le précurseur des éléments à électrolyte alcalin. Cependant, les tentatives de Desmazures, vers 1881, pour rendre ce couple réversible, ne furent pas couronnées de succès et seul son emploi en qualité de pile s'est maintenu. De nombreuses tentatives eurent lieu vers la fin du XIX^{e} siècle en vue de faire fonctionner des accumulateurs alcalins ; des oxydes de cobalt, cuivre, fer, manganèse ou nickel furent successivement associés avec des plaques négatives formées de cadmium, cuivre, fer ou argent. Aucun succès ne fut enregistré avant les travaux de Jungner et Edison.

En 1900, Edison prit un brevet pour un couple cadmium-oxyde de cuivre avec pour électrolyte un

hydroxyde alcalin. Cet élément remplaçait, dans la pile de Lalande, le zinc par le cadmium, ce qui représentait un perfectionnement considérable car l'oxyde de cadmium est insoluble dans les hydroxydes alcalins, alors que c'est le contraire pour l'oxyde de zinc. Les premiers brevets de Desmazures mentionnaient l'oxyde de nickel comme variante de l'oxyde de cuivre. Edison reprit l'oxyde de nickel et breveta, en 1901, une combinaison fer-oxyde de nickel. Les accumulateurs nickel-fer actuels découlent des recherches d'Edison.

De son côté, Jungner breveta, en 1900, un accumulateur à électrolyte alcalin dans lequel la plaque positive était constituée d'oxyde de nickel et la négative de cadmium, puis, en 1909, il substitua au cadmium un mélange de fer et de cadmium. L'utilisation du cadmium seul ne donne pas satisfaction par suite de la tendance du cadmium à s'agglutiner, ce qui diminue la porosité de la matière active, tandis que la présence de fer empêche la coagulation. La différence essentielle entre les éléments Edison et Jungner réside donc uniquement dans la nature de la matière active négative. Des éléments alcalins à plaques frittées ont été inventés, en 1932, par Schlecht et Ackermann. Ces plaques ont permis la réalisation d'accumulateurs étanches ayant des performances remarquables.

L'emploi de l'oxyde d'argent comme matériau actif d'une électrode positive figure dans un brevet de Jungner de 1899, mais ce dernier n'en fit aucun usage par la suite. Jirsa et Schneider expérimentèrent, en 1927, une plaque d'argent spongieux comprimé sur un treillis de fer ou de nickel et l'associèrent à une électrode négative de fer, l'électrolyte étant de la soude caustique. L'oxyde d'ar-

gent, au cours des charges et décharges successives, tend à passer dans l'électrolyte à l'état de suspension colloïdale et migre vers la plaque négative où il se dépose ; les auteurs ont montré que l'on pouvait éviter ce phénomène en ajoutant à l'électrolyte du sulfate de potassium. Ce furent les travaux du Français André qui permirent la réalisation industrielle des premiers accumulateurs à l'argent. La mise au point de ceux-ci fut réalisée vers 1950 en collaboration avec la société américaine Yardney.

Des progrès importants ont été réalisés dans l'appareillage de charge des batteries d'accumulateurs. Jusqu'en 1880 la charge s'effectuait presque totalement au moyen de piles électriques. Puis des génératrices commandées par des moteurs thermiques furent utilisées jusque vers 1900. A partir de cette époque, le développement des lignes de distribution de courant continu permit de charger les batteries directement sur le réseau. Puis la distribution en courant continu disparut pratiquement après 1920 pour faire place aux réseaux alimentés en courant alternatif et l'emploi de redresseurs de courant devint fréquent. Les premiers à être utilisés furent les redresseurs à vapeur de mercure, puis les redresseurs à cathode incandescente et enfin les redresseurs secs à oxyde de cuivre à partir de 1930. Ces derniers furent remplacés par les redresseurs au sélénium à partir de 1940 environ.

Chapitre II

THÉORIE DES ACCUMULATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

I. — Générateurs électrochimiques

1. Chaînes électrochimiques. — Deux électrodes plongeant dans un électrolyte constituent une chaîne électrochimique. Des lames métalliques de nature différente peuvent jouer, par exemple, le rôle d'électrodes. Ainsi la première pile de Volta était formée de disques de cuivre et de zinc séparés par des rondelles de drap imprégnées d'électrolyte. On représente schématiquement une chaîne électrochimique par l'indication des métaux et des électrolytes qui la constituent. La pile de Volta, avec un électrolyte sulfurique, sera représentée par : $Cu/H_2SO_4/Zn$. Le pôle positif est indiqué conventionnellement à gauche.

Plus généralement, une chaîne électrochimique est constituée par deux électrodes, comportant éventuellement divers matériaux, réunies par un ou plusieurs conducteurs électrolytiques. Un accumulateur au plomb est une chaîne électrochimique formée de deux électrodes de plomb, entourées respectivement de bioxyde de plomb, PbO_2, et de plomb spongieux, plongeant dans une solution d'acide sulfurique ; on a donc la chaîne :

$$Pb/PbO_2/H_2SO_4/Pb \text{ spongieux}/Pb.$$

Lorsqu'une chaîne électrochimique comporte des électrodes de nature différente — chaîne dissymétrique — on mesure expérimentalement une certaine différence de potentiel (d.d.p.) entre celles-ci. La force électromotrice d'une chaîne est la d.d.p. qui existe, en circuit ouvert, entre ses électrodes. Lorsqu'on réunit par un conducteur les électrodes d'une chaîne dissymétrique, on observe le passage d'un certain courant électrique dans le conducteur. Dans certains cas, le passage d'un courant de sens opposé à celui produit par la chaîne permet de ramener les électrodes à leur état initial ; le générateur constitue alors un accumulateur.

2. **Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique.** — Une chaîne électrochimique qui joue le rôle d'un générateur de courant convertit une énergie chimique en énergie électrique. Examinons le cas de la pile à hydrogène et oxygène afin de bien comprendre l'équivalence entre ces deux formes d'énergie.

La combustion directe de l'hydrogène avec l'oxygène produit de l'eau et une certaine quantité d'énergie calorifique selon la réaction :

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + Q \text{ cal.}$$

Considérons à présent la pile de Grove dans laquelle l'hydrogène et l'oxygène arrivent respectivement sur deux électrodes de platine constituant la chaîne : $Pt/O_2/H_2SO_4/H_2/Pt$. L'hydrogène s'ionise au contact du platine selon la réaction :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-.$$

Lorsqu'on relie les électrodes entre elles, les électrons e^- libérés passent par le circuit extérieur où

ils fournissent un certain travail. Ils arrivent à l'électrode à oxygène où l'on a la réaction :

$$2e^- + 1/2O_2 \rightarrow O^{--}.$$

D'autre part, un transfert de charges ioniques s'effectue entre les électrodes à l'intérieur du système. Les ions formés réagissent au sein de l'électrolyte sulfurique pour donner de l'eau :

$$2H^+ + O^{--} \rightarrow H_2O.$$

Comparant avec la réaction chimique précédente, on voit que les produits initiaux et finals sont identiques. L'énergie dégagée au cours de la réaction chimique apparaît dans une pile sous forme d'énergie électrique disponible dans le circuit extérieur où circulent les électrons.

II. — Energie électrique

1. **Energie théorique.** — Lorsqu'un accumulateur débite un certain courant, les constituants des électrodes se transforment en d'autres composés. Le processus global de décharge est équivalent à une ou plusieurs réactions chimiques dont l'énergie thermodynamique est transformée en énergie électrique.

A toute réaction chimique correspond une variation d'énergie libre ΔG du système formé par l'ensemble des réactifs. Cette énergie apparaît sous la forme d'une quantité d'électricité nF produite sous une différence de potentiel E, n étant le nombre d'électrons mis en jeu lors des réactions élémentaires aux électrodes, F le faraday, soit 96 500 C, E la force électromotrice de l'accumulateur. L'égalité des énergies chimique et électrique donne la relation :

$$\Delta G = -nFE.$$