

# Électrochimie des solutions

## Cours N°13

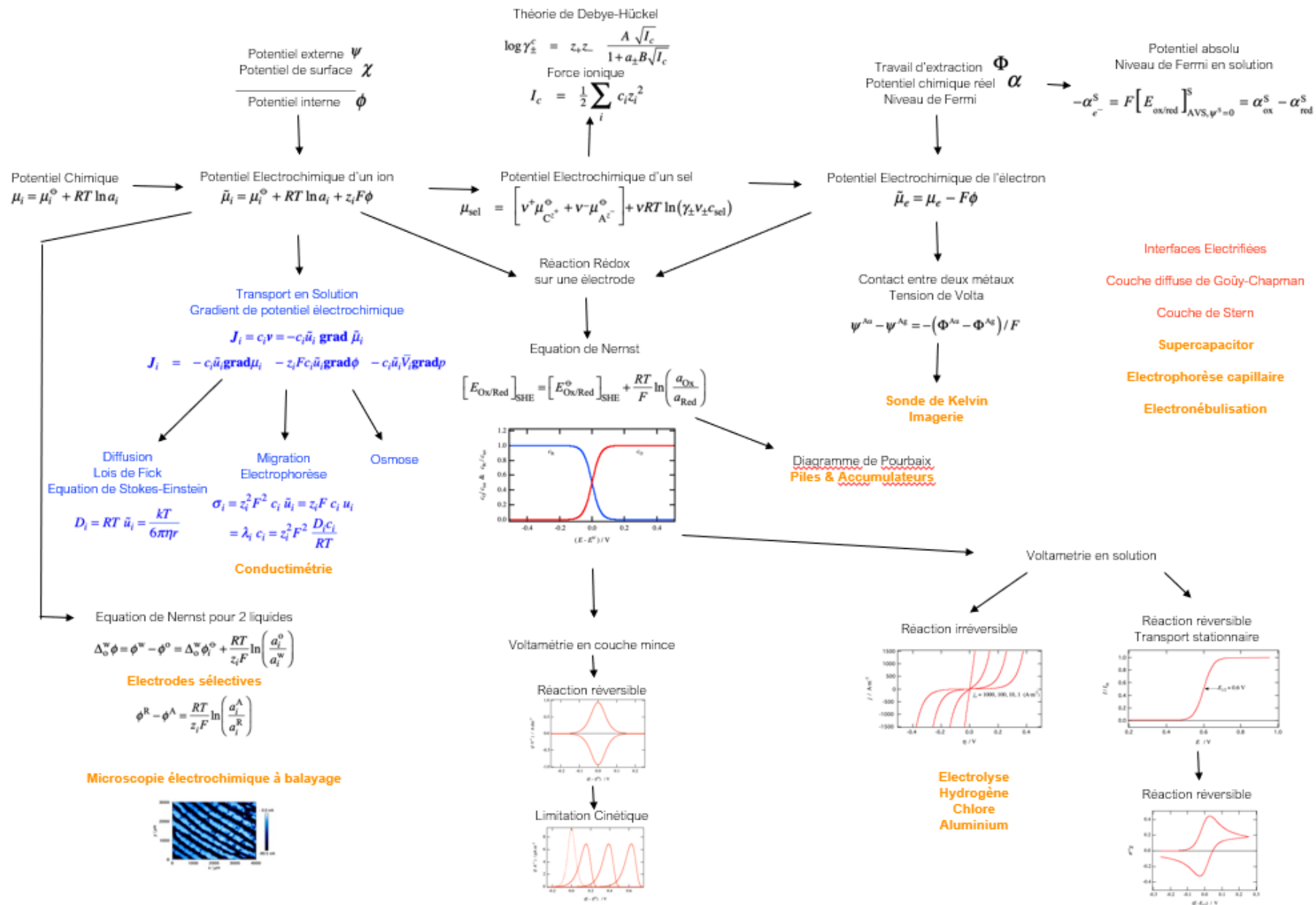
09.12.2025

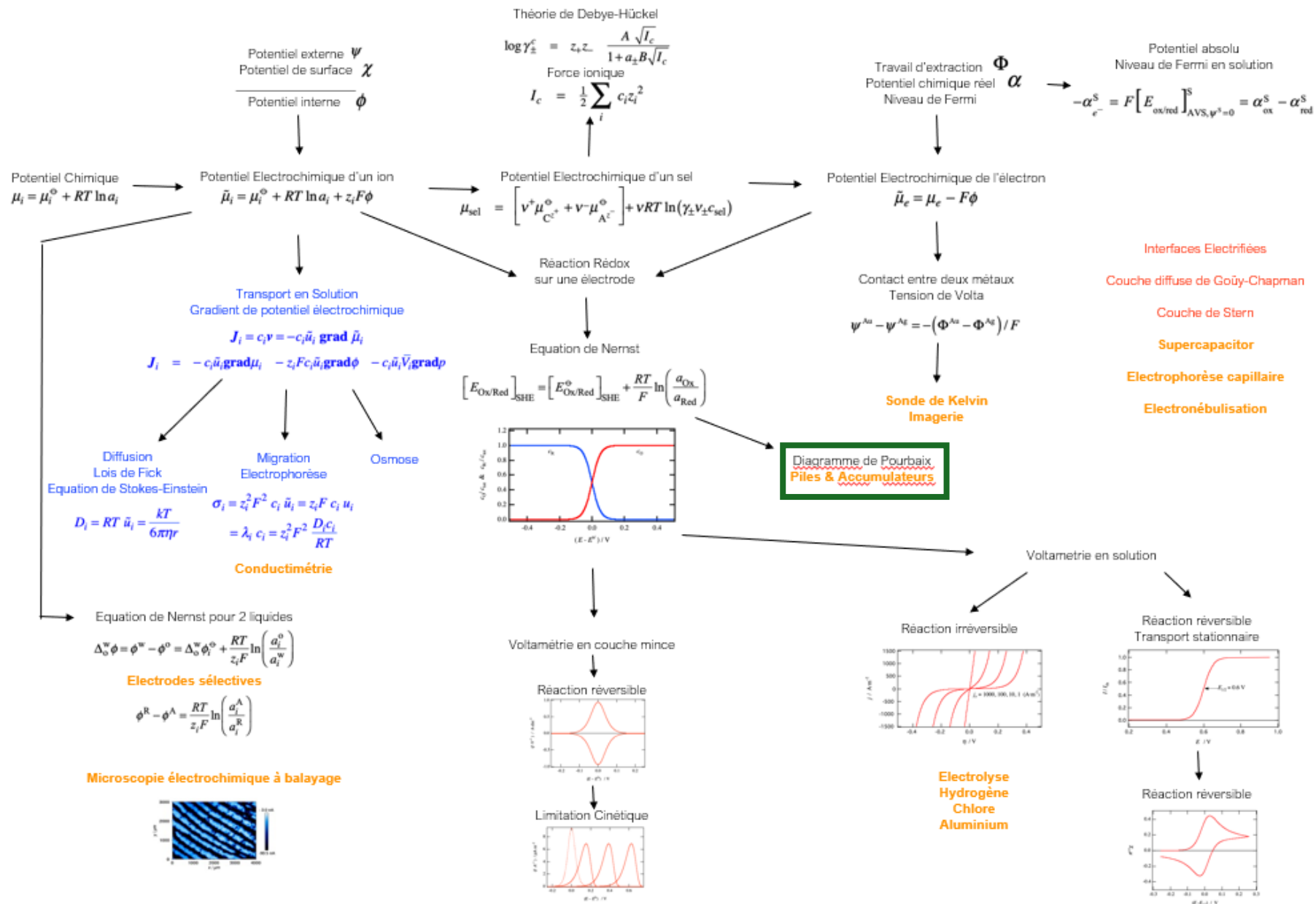
Grégoire Gschwend

[gregoire.gschwend@csem.ch](mailto:gregoire.gschwend@csem.ch)

[paradis.naderasli@epfl.ch](mailto:paradis.naderasli@epfl.ch)

[li.jiajun@epfl.ch](mailto:li.jiajun@epfl.ch)





# Piles et accumulateurs:

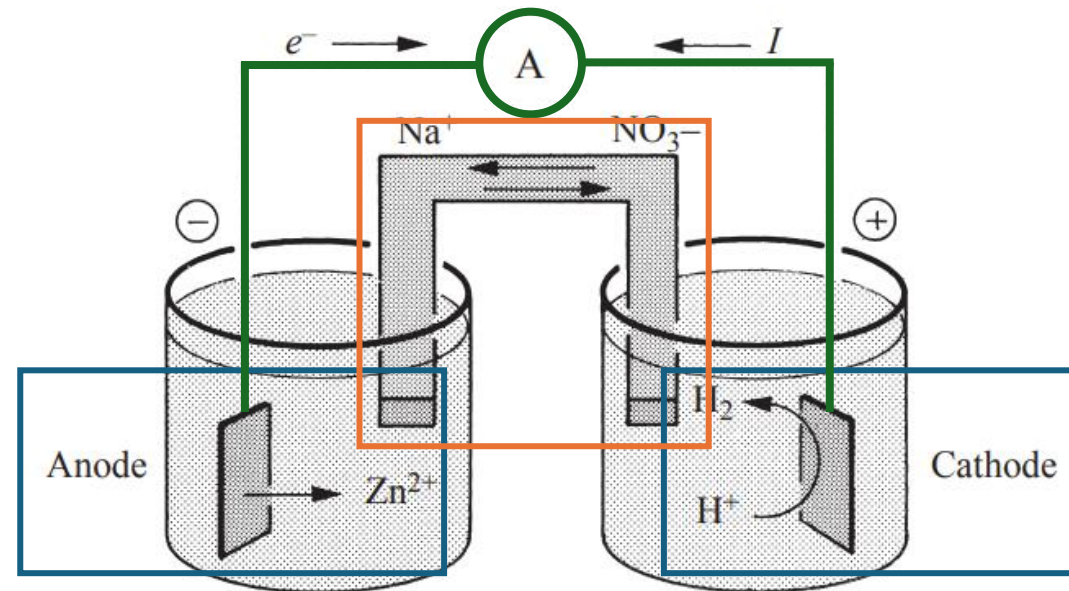
## Introduction

- Les «**générateurs électrochimiques**» sont des dispositifs de production d'électricité reposant sur l'utilisation de réactions rédox générant un courant faradique.
- Quand le générateur repose sur une réaction rédox **qui ne peut pas être inversée**, il ne pourra être utilisé qu'une seule fois; **on parle alors de pile.**
- Quand le générateur repose sur une réaction rédox **qui peut être inversée**, il pourra être utilisé plusieurs fois; **on parle alors d'accumulateur.**
- Il existe aussi des dispositifs reposant sur des **courants capacitifs**. On parle alors de **supercondensateurs.**

# Piles et accumulateurs:

## Piles, structure

- Une pile est une cellule électrochimique qui produit un courant grâce à **une réaction redox spontanée** entre deux couples rédox  $O_1/R_1$  et  $O_2/R_2$ .
- Chaque électrode du couple se trouve dans un compartiment séparé. **Les électrodes** sont reliées entre elles par un **conducteur électronique** alors que les compartiments sont reliés entre eux par **un point salin**, permettant la conduction ionique. Les électrodes baignent dans une solution d'électrolyte inerte.



# Piles et accumulateurs:

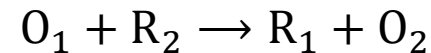
## Piles, tension théorique

- Pour établir le sens de la réaction rédox, il faut poser l'équation de Nernst pour chacun des couples  $O_1/R_1$  et  $O_2/R_2$ . **Le couple au potentiel le plus élevé oxydera spontanément le couple au potentiel le plus bas.** Plus précisément:

- Admettons que:

$$E_{O_1/R_1} > E_{O_2/R_2}$$

- Ce sera donc l'oxydant du couple  $O_1/R_1$  (c'est-à-dire  $O_1$ ) qui oxydera le réducteur du couple  $O_2/R_2$  (c'est-à-dire  $R_2$ ).
- En admettant que la réaction n'implique qu'un seul électron on aura:

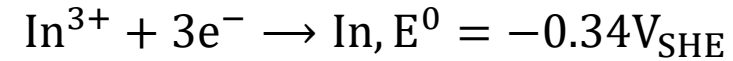
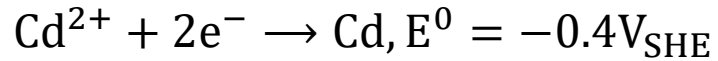


- Dans un cas plus général il faudra évidemment équilibrer la réaction.
- À noter que c'est bien **la différence de potentiel qui donnera le sens de la réaction et non simplement la différence de potentiel standard.** En effet (suite slide suivante) ...

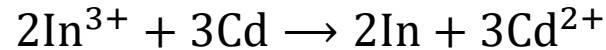
# Piles et accumulateurs:

## Piles, tension théorique

- Imaginons une pile cadmium/indium. On a donc les deux demi-réactions suivantes:



- Dans des conditions standards, c'est-à-dire 25°C, 1 bar et concentrations des espèces égales à 1 M, c'est  $\text{In}^{3+}$  qui oxydera Cd et on aura:



- La tension de la pile sera donnée par:

$$\begin{aligned} E_{\text{cath}} - E_{\text{an}} = E_{\text{In}^{3+}/\text{In}} - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} &= \left( E_{\text{In}^{3+}/\text{In}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln(c_{\text{In}^{3+}}) \right) - \left( E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln(c_{\text{Cd}^{2+}}) \right) \\ &= E_{\text{In}^{3+}/\text{In}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{6F} \ln \left( \frac{c_{\text{In}^{3+}}^2}{c_{\text{Cd}^{2+}}^3} \right) \\ &= -0.34 + 0.4 = 0.06 \text{ V} \end{aligned}$$

- Si maintenant la concentration de  $\text{In}^{3+}$  est abaissée de 1M à  $10^{-4}$  M, la tension de cellule deviendra:

$$E_{\text{cell}} = 0.06 + \frac{RT}{6F} \ln \left( \frac{10^{-8}}{1} \right) = -0.019\text{V}$$

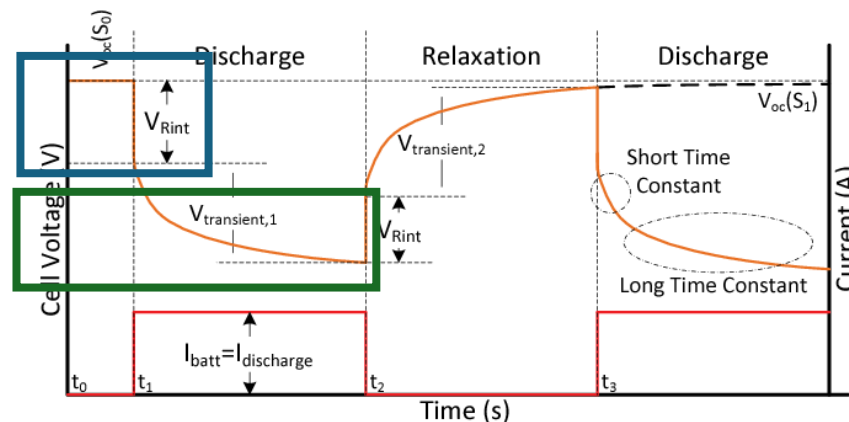
La tension de la pile est inversée, se sera  $\text{Cd}^{2+}$  qui oxydera In.

# Piles et accumulateurs:

## Piles, tension réelle

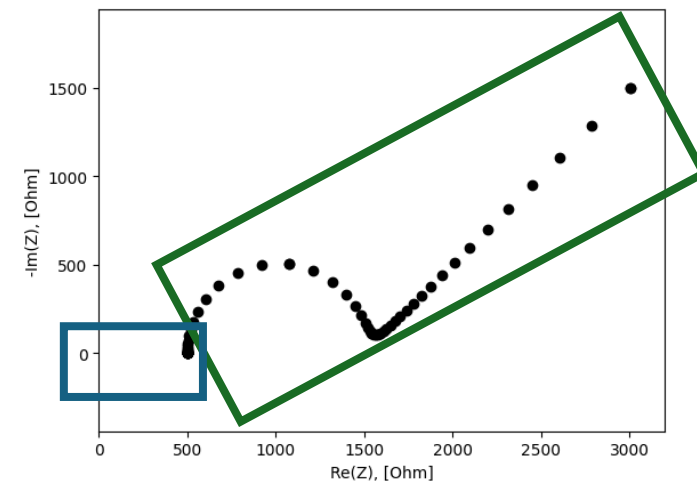
- Lors du fonctionnement d'une pile, le passage du courant « $I$ » entraîne une chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte. Cette résistance s'appelle «**résistance interne**»  $R_{in}$ .
- Si la réaction rédox est lente, on observe un terme cinétique qui se traduit par l'apparition d'une surtension caractérisée par un «**coefficient de surtension**»  $\eta$  prenant en compte toutes les impédances électrochimiques (transfert de charge, diffusion, ...).
- Ainsi, la **tension réelle** de la pile sera la somme de trois termes:
  - Un terme thermodynamique positif:  $E_{cath} - E_{an}$
  - Un terme cinétique négatif:  $\eta_{cath} - \eta_{an}$
  - Un terme électrique positif:  $IR_{in}$
- On aura donc:
 
$$U = (E_{cath} - E_{an}) + (\eta_{cath} - \eta_{an}) - IR_{in}$$
- **La tension réelle est donc plus petite que la tension théorique.**

Représentation dans le domaine temporel



$R_{in}$   
 $\eta$

Représentation en fréquences



# Piles et accumulateurs:

## Piles, courbe de décharge

- Au fur et à mesure que les réactifs de la pile sont consommés (pour produire du courant) **la tension de la pile va diminuer**. Ceci est une conséquence directe de l'équation de Nernst.
- Prenons l'exemple d'une pile cuivre/zinc, constituée d'une électrode de cuivre et d'une électrode de zinc dans des compartiments de 10 ml contenant des solutions de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  de 1M. Au départ, la tension théorique de la pile sera donnée par:

$$\begin{aligned} E_{\text{cath}} - E_{\text{an}} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \left( E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln(c_{\text{Cu}^{2+}}) \right) - \left( E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln(c_{\text{Zn}^{2+}}) \right) \\ &= \left( E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \\ &= 0.34V_{\text{SHE}} + 0.76V_{\text{SHE}} = 1.1V \end{aligned}$$

- Au cours de son fonctionnement,  $\text{Cu}^{2+}$  oxydera Zn, ce qui fera augmenter la concentration de  $\text{Zn}^{2+}$  et diminuera la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$ . Par conséquent, le terme logarithmique deviendra de plus en plus négatif, jusqu'à complètement annuler le terme standard, **ce qui arrêtera le fonctionnement de la pile**.

# Piles et accumulateurs:

## Piles, courbe de décharge

- La pile s'arrêtera quand:

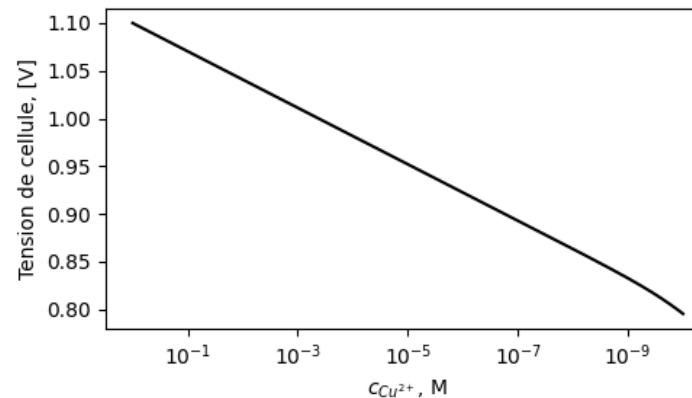
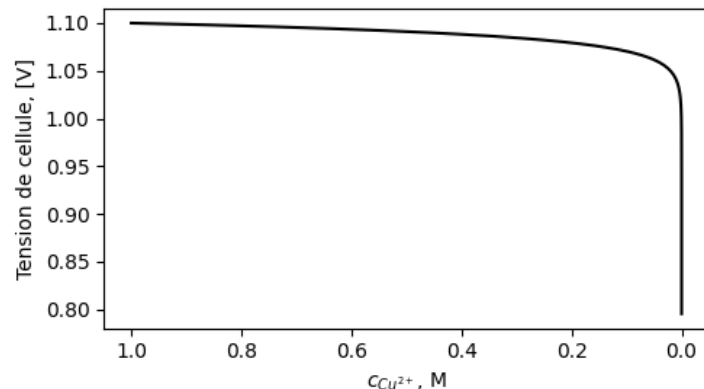
$$\frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} \right) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$\frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} = \exp \left( - \frac{2F \left( E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \right)}{RT} \right)$$

$$\frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} = \exp \left( - \frac{2F \left( E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \right)}{RT} \right) \cong 10^{-38}$$

- C'est-à-dire, quand tout le  $\text{Cu}^{2+}$  aura été consommé. La concentration finale de  $\text{Zn}^{2+}$  sera 2M.
- Comme on avait 10 mL de solution de  $\text{Cu}^{2+}$  1M, la pile pourra produire (en terme de charge):

$$2Fc_{\text{Cu}^{2+}}V_{\text{cath}} = 2 \cdot 96485 \cdot 1 \cdot 0.01 \cong 1930 \text{ C}$$



Courbe de tension de la pile en fonction de la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  (le graphe s'arrête à  $10^{-10}$ M)

# Piles et accumulateurs:

## Piles à combustible

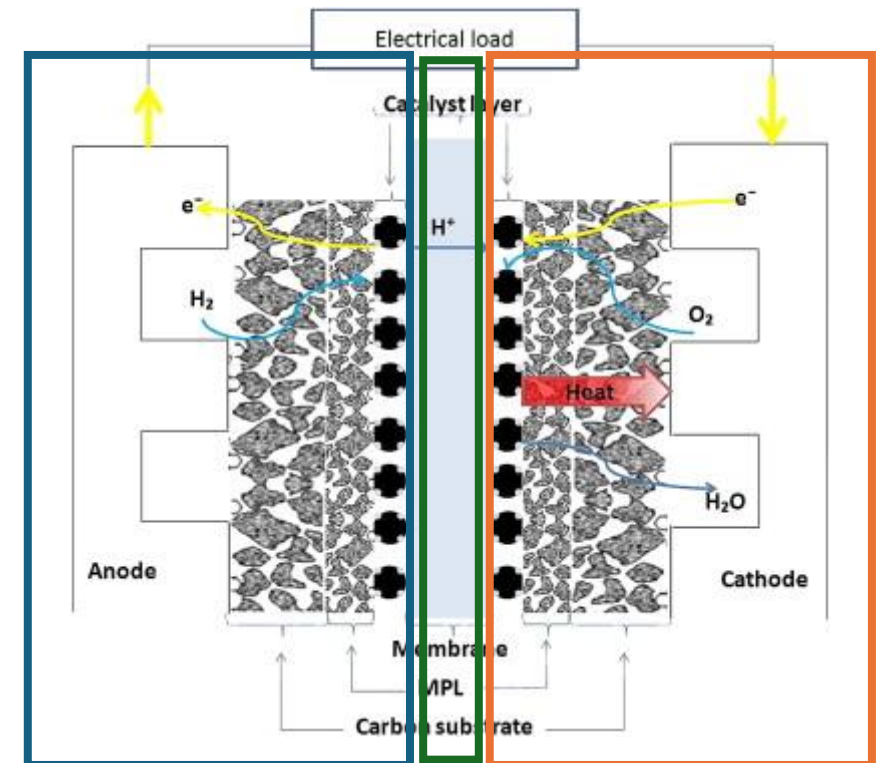
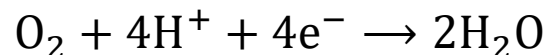
- Les piles classiques ont **une durée de vie limitée**, conditionnée par la quantité de réactifs qu'elles contiennent.
- Il existe d'autres types de pile dans lesquelles **les réactifs sont fournis en permanence**, ce qui permet un fonctionnement théoriquement continu. **Un exemple typique est la pile à combustible à hydrogène.**
- On retrouve dans la pile à combustible à hydrogène tous les éléments structurels d'une pile classique:

- **Un compartiment anodique.**
- **Un compartiment cathodique.**
- **Un «pont salin».**

- La réaction anodique est:



- La réaction cathodique est:



# Piles et accumulateurs:

## Piles à combustible

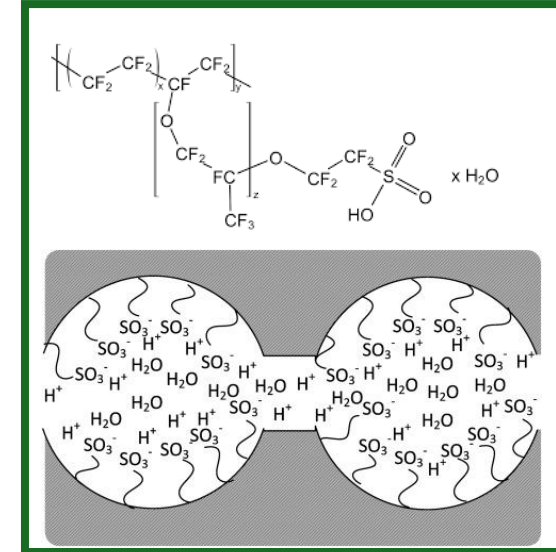
- La pile à combustible à hydrogène a quelques spécificités par rapport aux piles classiques:
  - Le «pont» salin est un électrolyte solide, **généralement du Nafion**. Le Nafion est une membrane échangeuse de proton.
  - Les réactifs de la pile, le dihydrogène et le dioxygène **nécessitent un catalyseur**, généralement des nanoparticules de platine, pour remédier à la cinétique lente de la réaction.
  - **Les réactifs sont des gaz et non des solides**. Ceci implique en particulier que les équations de Nernst donnant la tension de la pile font intervenir **des pressions partielles et non des concentrations**. On aura donc:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{c_{\text{H}^+}{}^2}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

• Et

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln (P_{\text{O}_2} c_{\text{H}^+}{}^4)$$

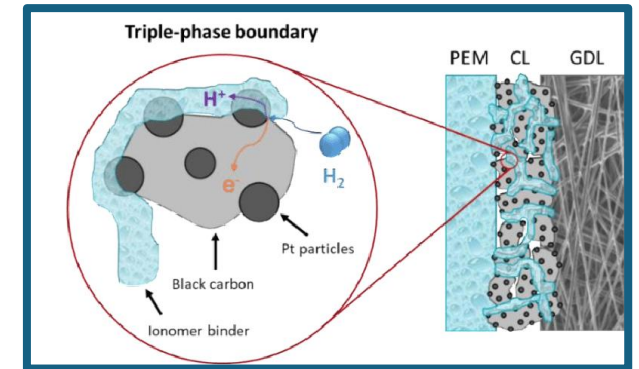
$$E_{\text{pile}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}} \right)$$



# Piles et accumulateurs:

## Piles à combustible

- L'intérêt principal des piles à combustible est qu'elles peuvent être **approvisionnées en continu**, ce qui permet un principe un fonctionnement sans interruption.
- L'utilisation des piles à combustible à hydrogène présente cependant **de nombreuses difficultés techniques**:
  - Le besoin de catalyseurs relativement coûteux (platine, iridium, ...).
  - Un faible rendement énergétique (<50%).
  - Le besoin de membranes échangeuses de proton relativement coûteuses et fragiles.
  - Un fonctionnement complexe, faisant intervenir des «**jonctions à trois phases**» (solide, liquide, gaz).
  - Une faible température de fonctionnement (maximum 80°C) qui rend difficile l'évacuation de la chaleur.
  - Le besoin de contrôler finement les conditions d'opération de la pile avec un «**système pile à combustible**»
    - Trop de H<sub>2</sub>O produite → risque de noyage des couches poreuses.
    - Trop de chaleur produite → risque d'assèchement du Nafion.
    - Différence de pression entre les compartiments trop grande → risque de perforation de la membrane.
    - Besoin d'un humidificateur.
    - ...



# Piles et accumulateurs:

## Piles à combustible

- De la même manière qu'il existe différents types de piles, il existe différents types de pile à combustibles. On peut citer notamment:

Pile	SOFC	MCFC	PAFC	PEMFC	AFC	DMFC
Electrolyte	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Membrane échangeuse de H <sup>+</sup>	KOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Température à appliquer (°C)	700 à 1000	650	160 à 210	60 à 120	70 à 100	70
Combustibles	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Puissance	1 kW à 1 MW	200 kW à 10 MW	200 kW à 10 MW	10 mW à 250 kW	1 kW à 100 kW	5 kW

SOFC: Solide Oxide Fuel Cell, MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell, PAFC: Phosphoric Acide Fuel Cell, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, AFC: Alkaline Fuel Cell, DMFC: Direct Methanol Fuel Cell.

Pile	Anode	Cathode	Réaction globale
SOFC*	Nickel/Céramique $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Céramique conductrice $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
PAFC	Platine sur papier carbone $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Platine sur papier carbone $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
PEMFC	Platine $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Platine $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
DMFC	Platine/Ruthénium $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 12\text{e}^-$	Platine $12\text{H}^+ + 3\text{O}_2 + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

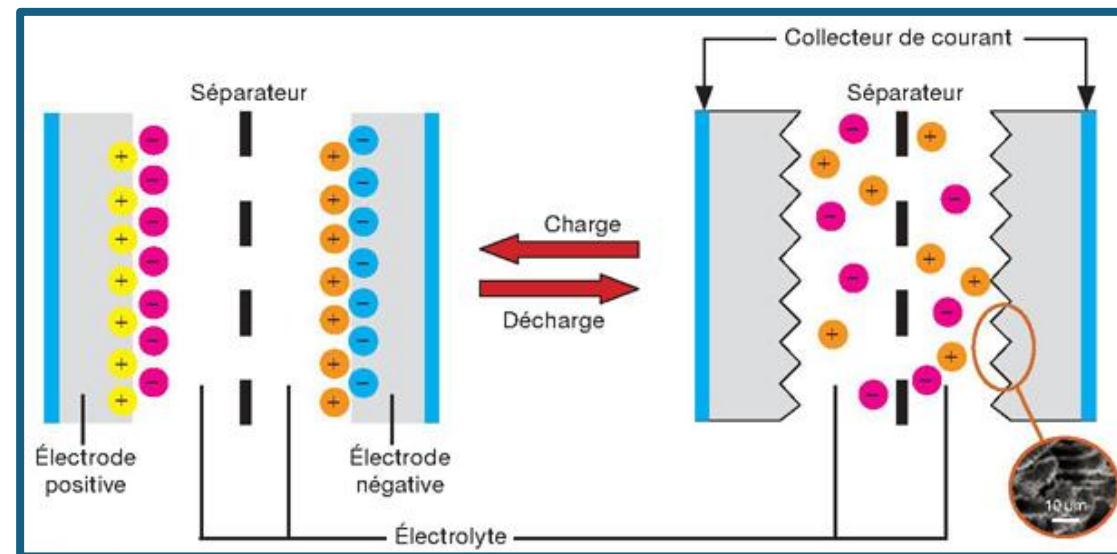
\* CH<sub>4</sub> utilisé comme carburant est transformé à l'anode en H<sub>2</sub> par réformage catalytique et produit du CO<sub>2</sub>.

Tableaux provenant du cours de Christophe Roussel

# Piles et accumulateurs:

## Supercondensateurs

- Dans le cas des supercondensateurs, le stockage de l'énergie repose sur **la double couche électrochimique**. Il s'agit donc **d'un courant capacitif et non d'un courant faradique**.
- Les deux électrodes qui constituent la cellule électrochimique sont identiques et séparées par un électrolyte. **La cellule se comporte donc comme deux condensateurs en série**.
- Comme ils n'impliquent pas de réactions électrochimiques, **les supercondensateurs sont particulièrement durables** et peuvent supporter des centaines de milliers de cycles de charge-décharge.
- En revanche, les **supercondensateurs stockent 10 à 100 fois moins d'énergie** que les piles et les accumulateurs.



# Piles et accumulateurs:

## Supercondensateurs: grandeurs associées

- Les équations importantes définissant le comportement des supercondensateurs sont les suivantes:
  - La charge du condensateur  $Q_c$  est:  $Q_c = It$ , où  $I$  est le courant et  $t$  le temps.
  - La capacité  $C$  du condensateur est:  $C = \frac{Q_c}{V} = \frac{\epsilon A}{d}$ , où  $V$  est la tension,  $A$  l'aire active et  $d$  la distance entre les électrodes.
  - La puissance  $P$  du condensateur est:  $P = VI$
  - L'énergie  $E$  du condensateur est:  $E = \frac{CV^2}{2}$
- La résistance interne d'un condensateur  $R_{in}$  est la somme des résistances de l'électrolyte  $R_s$ , des électrodes  $R_e$ , des interfaces  $R_i$  et des collecteurs de courant  $R_c$ .
- Comme le montrent les équations ci-dessus, la capacité du condensateur dépend directement de l'aire de l'électrode  $A$ . Ainsi, les supercondensateurs utilisent le plus souvent des électrodes en matériaux poreux dont l'aire spécifique est de l'ordre de 2000 à 3000  $\frac{m^2}{g}$ .

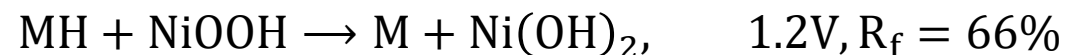
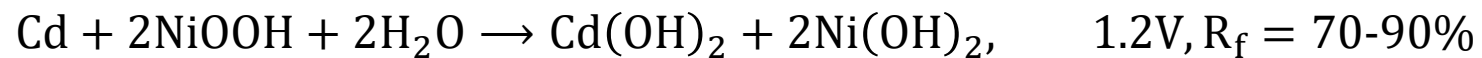
# Piles et accumulateurs:

## Accumulateurs

- Les accumulateurs sont des piles rechargeables. Ils partagent donc essentiellement les mêmes caractéristiques que les piles (structures, principe de fonctionnement, etc.).
- Comme un accumulateur est rechargeable, il faut néanmoins prendre en considération son «**rendement faradique**»  $R_f$ , défini comme:

$$R_f = \frac{C_{\text{décharge}}}{C_{\text{charge}}}$$

- Comme pour le cas des piles, il existe aussi différents types d'accumulateurs:
  - L'accumulateur au plomb
  - L'accumulateur Ni/Cd
  - L'accumulateur Ni/HM (hydrures métalliques)
- Les équations électrochimiques de ces accumulateurs sont:

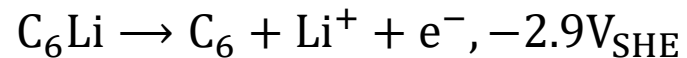


# Piles et accumulateurs:

## Accumulateur au lithium: principe

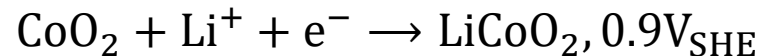
- Un autre type d'accumulateur est l'accumulateur au lithium.
- Les accumulateurs au lithium reposent sur des **réactions d'intercalation** du lithium dans des différents matériaux, généralement du graphite d'un côté et des oxydes de cobalt, ou de nickel de l'autre (voir slides suivantes).

- À la décharge, la réaction anodique est:

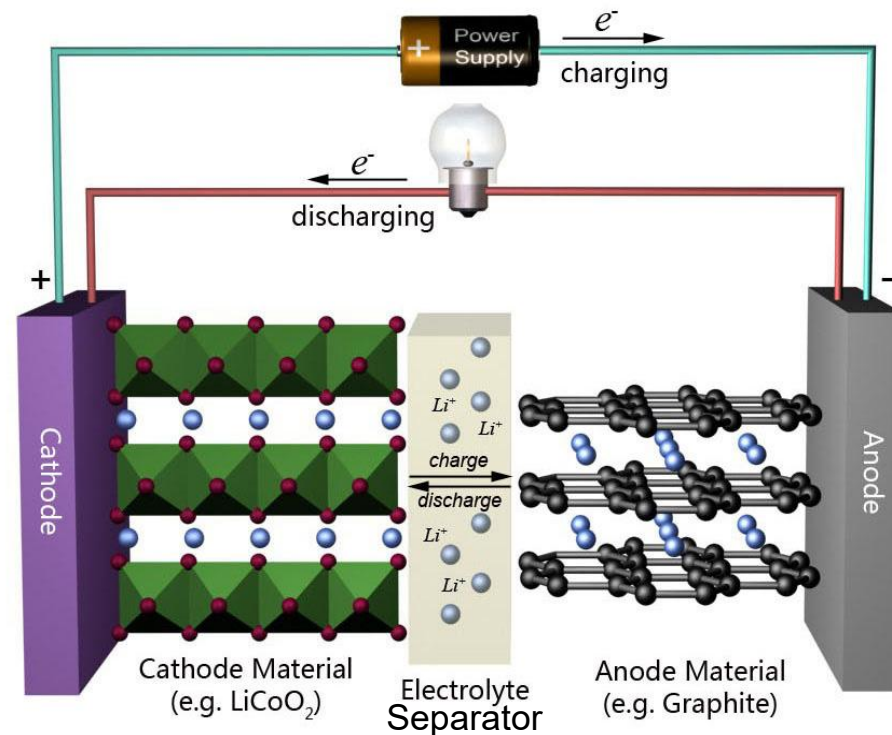


On voit ici une des forces des accumulateurs au lithium. Le potentiel standard du lithium est très négatif, ce qui donne une grande tension de cellule.

- Et la réaction cathodique:



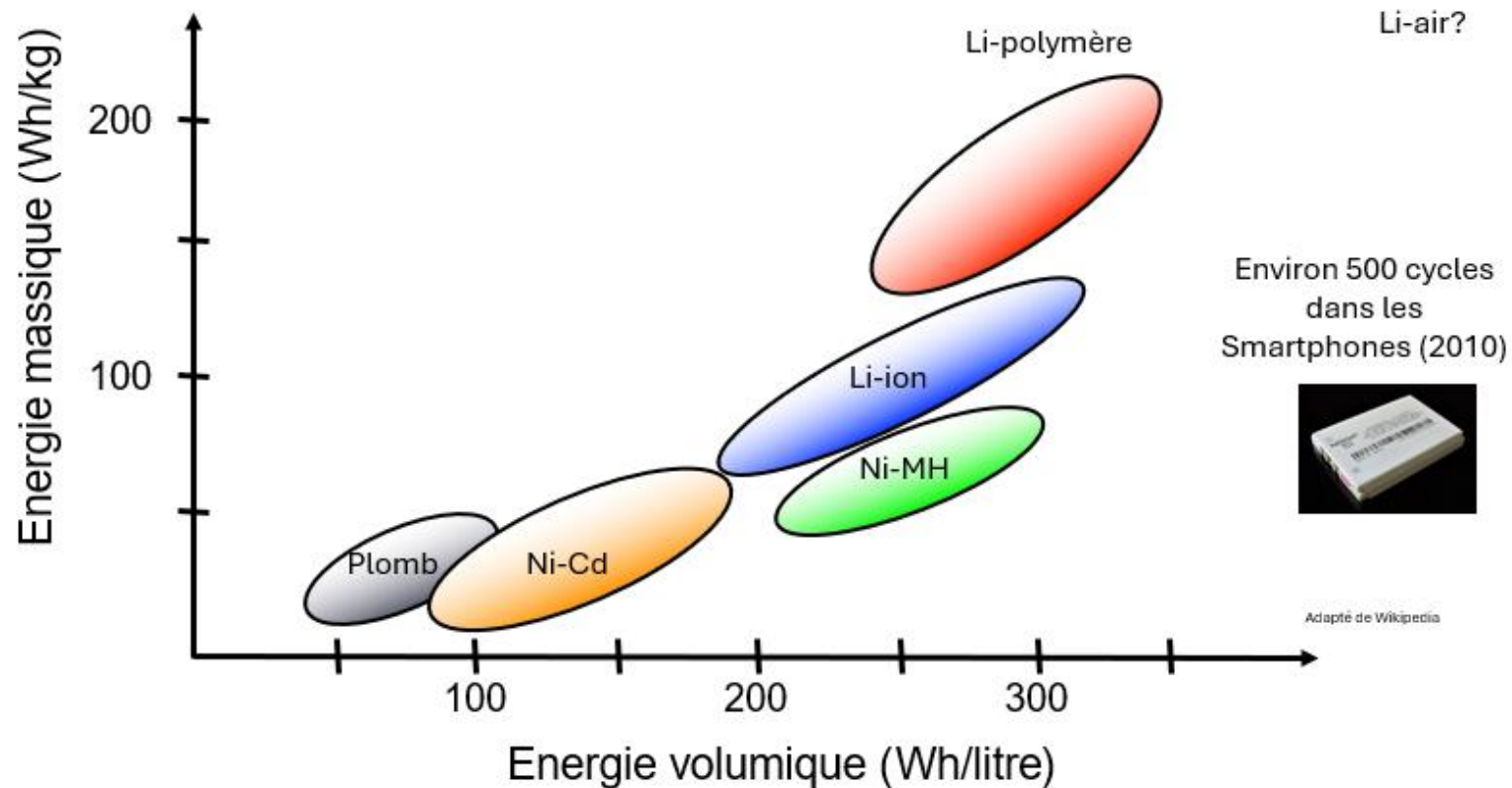
- La réaction globale est:



# Piles et accumulateurs:

## Performances

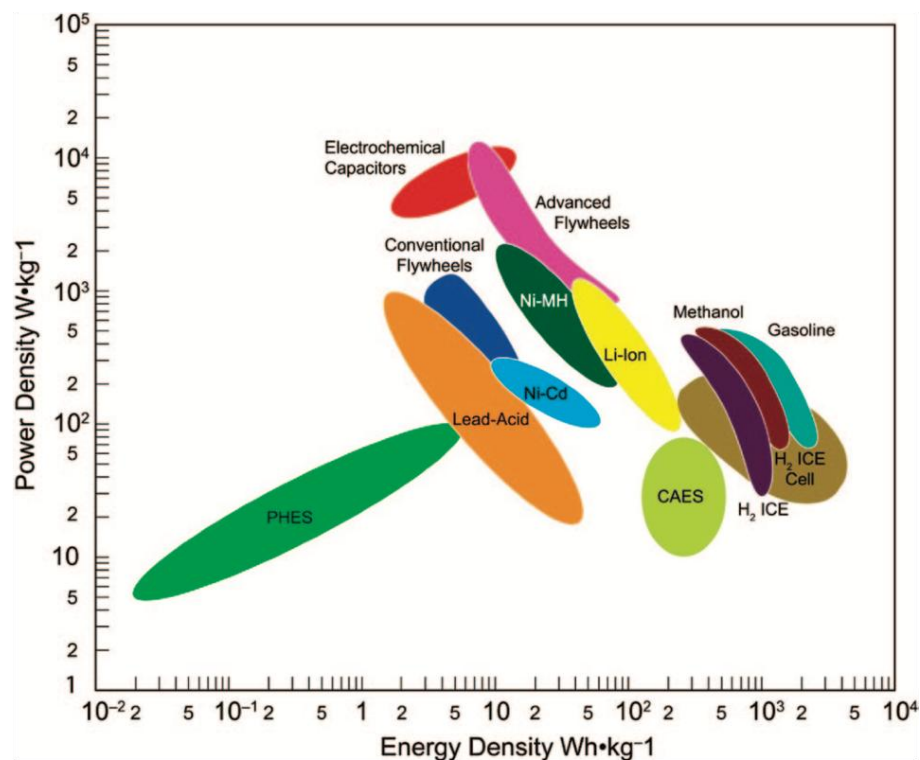
- Si l'on représente les énergies massiques et volumiques des différents accumulateurs que nous avons vus jusqu'ici, il apparaît clairement que **les accumulateurs au lithium surpassent nettement les autres technologies.**
- Ils offrent en plus des coûts de production moins élevés et des meilleures durabilités (plusieurs milliers de cycles).



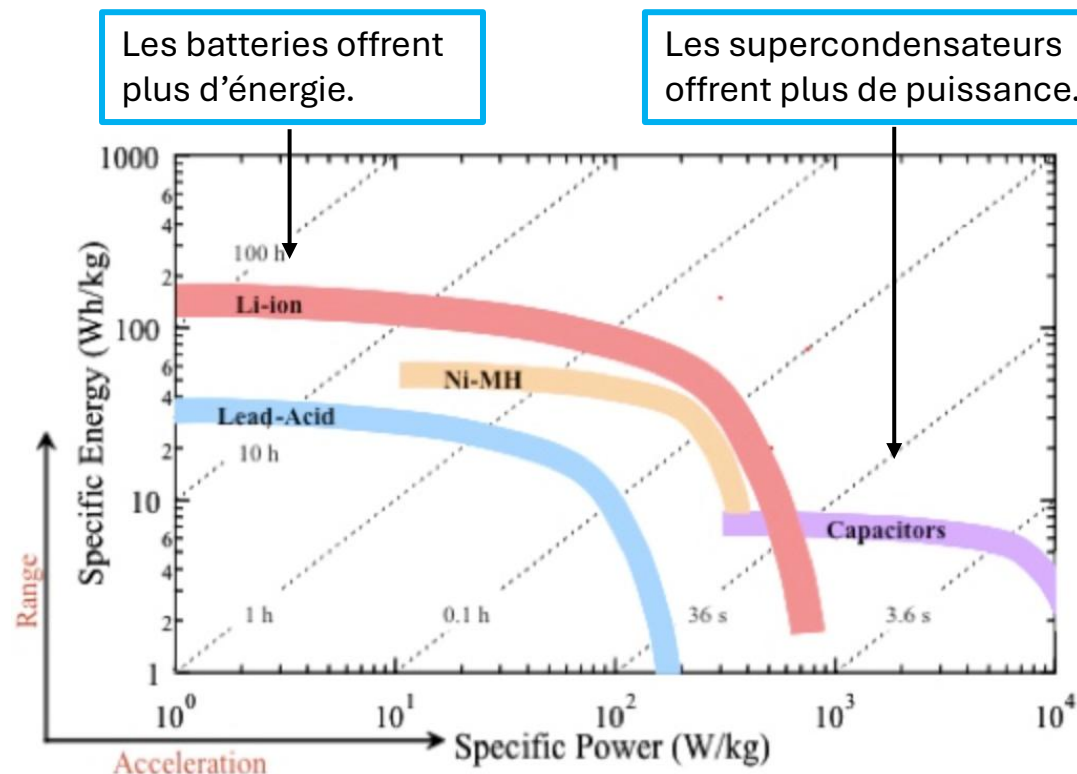
# Piles et accumulateurs:

## Grphe de Ragone

- Il est aussi intéressant de comparer toutes les sources d'énergie en terme de densité de puissance et de densité d'énergie.
- Ce genre de graphe s'appelle «graphe de Ragone».



PHES: Pumped hydroelectric energy storage,  
CAES : Compressed air energy storage,  
ICE : Internal combustion engine

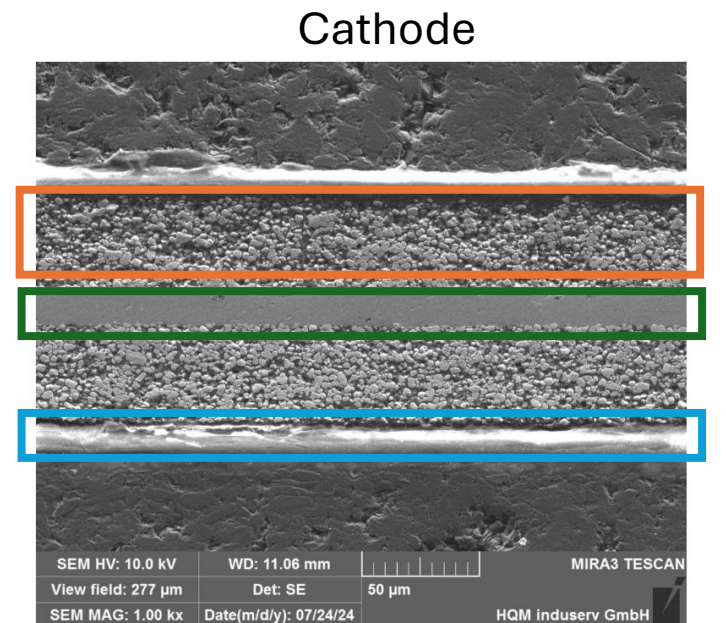
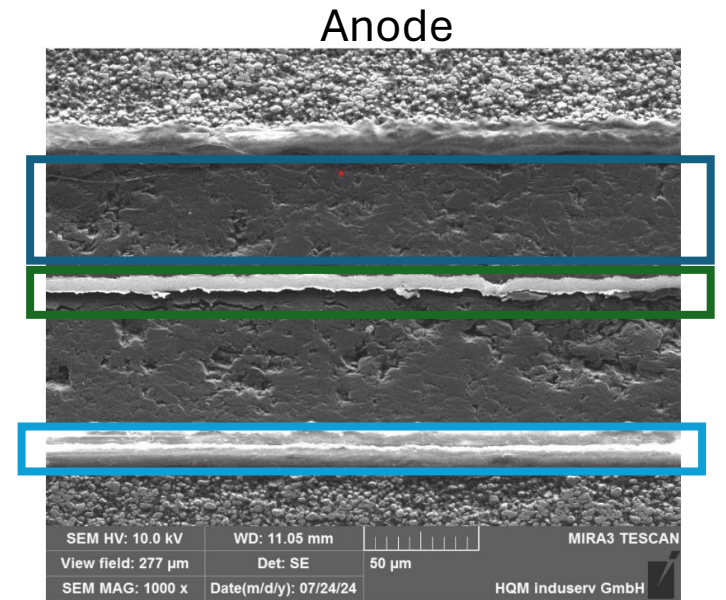


<https://gigaom.com>

# Piles et accumulateurs:

## Accumulateur au lithium: détail

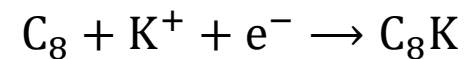
- Plus en détail, les accumulateurs au lithium contiennent
- Du côté de l'anode:
  - **Des particules de graphite** ou de  $\text{TiO}_2$  (stockage du lithium)
  - Des agents liants (PVDF, servant à assurer la cohésion des particules entre elles).
  - Des agents conducteurs électronique (assurant une bonne conductivité électronique entre les articles)
  - **Un collecteur de courant (feuille de cuivre)**
- Du côté de la cathode:
  - **Des particules d'oxydes métalliques (NMC, LFP, ...)**
  - Des agents liants (même rôle que pour la cathode).
  - Des agents conducteurs électroniques.
  - **Un collecteur de courant (aluminium)**
- **Les deux compartiments sont séparés par une membrane poreuse contenant le solvant et l'électrolyte (typiquement  $\text{LiPF}_6$ ).**



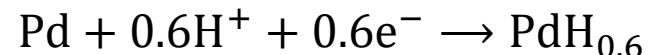
# Piles et accumulateurs:

## Réaction d'intercalation

- Une réaction d'intercalation est ([IUPAC](#)):
  - «*Réaction, généralement réversible, qui implique la pénétration d'un matériau hôte par des espèces invitées sans provoquer de modification structurelle majeure de l'hôte.*»
    - *Remarque 1 : L'intercalation désigne l'insertion d'une espèce invitée dans une structure hôte mono-, bi- ou tridimensionnelle.*
    - *Remarques 2 : L'espèce invitée **n'est pas répartie au hasard mais occupe des positions prédéterminées par la structure du matériau hôte.***
- Il existe d'autres exemples de réactions d'intercalation:
  - Intercalation du potassium dans le graphite:



- Insertion d'hydrures dans le palladium:

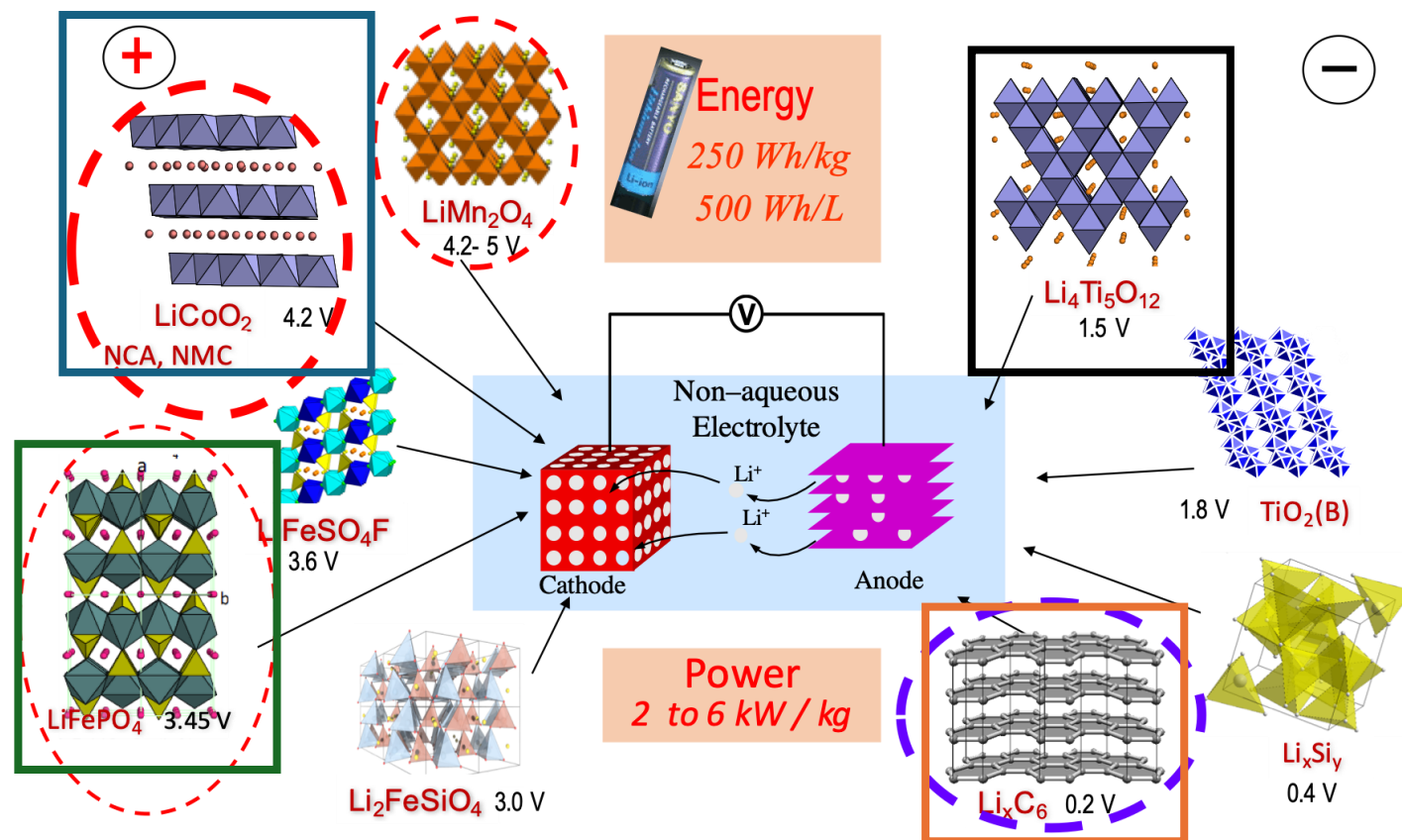


# Piles et accumulateurs:

## Accumulateur au lithium: technologies

- Il existe plusieurs type de matériaux cathodiques et anodiques pour constituer un accumulateur au lithium.
  - Tous possèdent à la fois une conductivité électronique et la possibilité d'accepter des ions lithium dans leur structure.

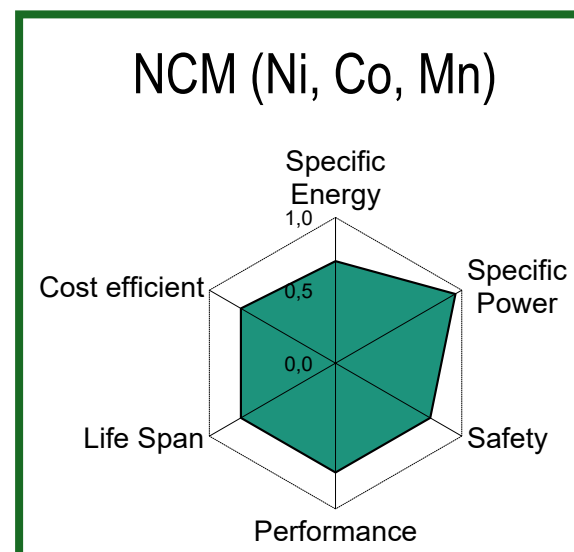
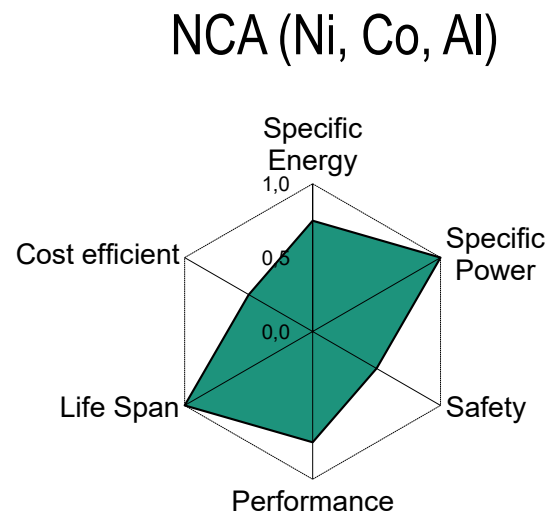
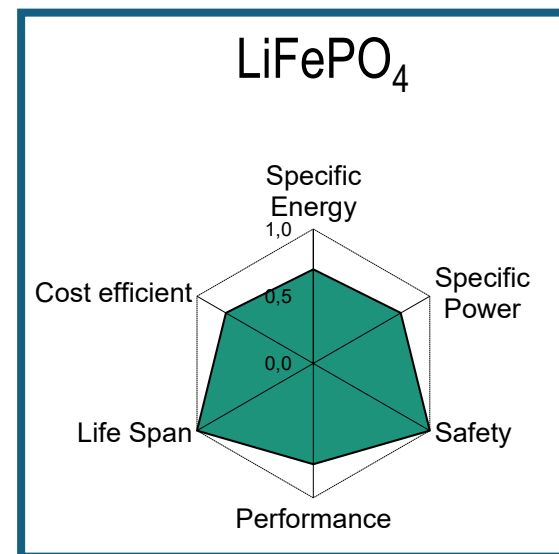
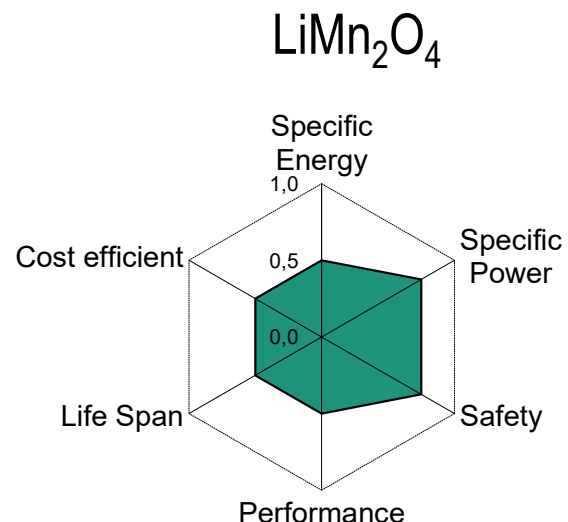
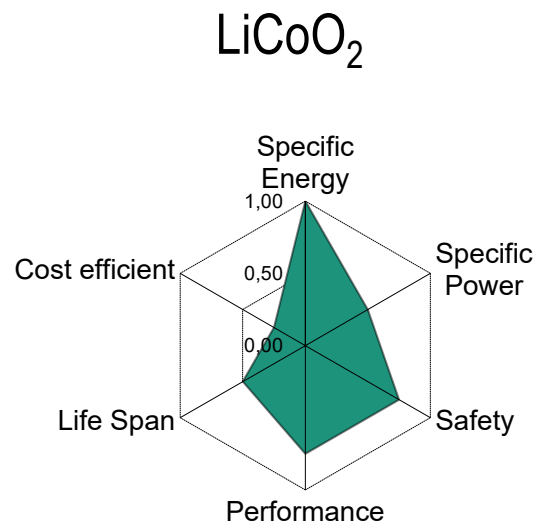
- Les matériaux cathodiques majoritairement utilisés sont le «**NMC**» (nickel manganèse cobalt) et le «**LFP**» (lithium fer phosphate).
- Le matériaux anodique est quasiment exclusivement du **graphite**. On trouve quelques application «**LTO**» (lithium oxyde de titane).



# Piles et accumulateurs:

## Accumulateur au lithium: technologies

- Les graphiques ci-dessous résument les caractéristiques des différents matériaux cathodiques.

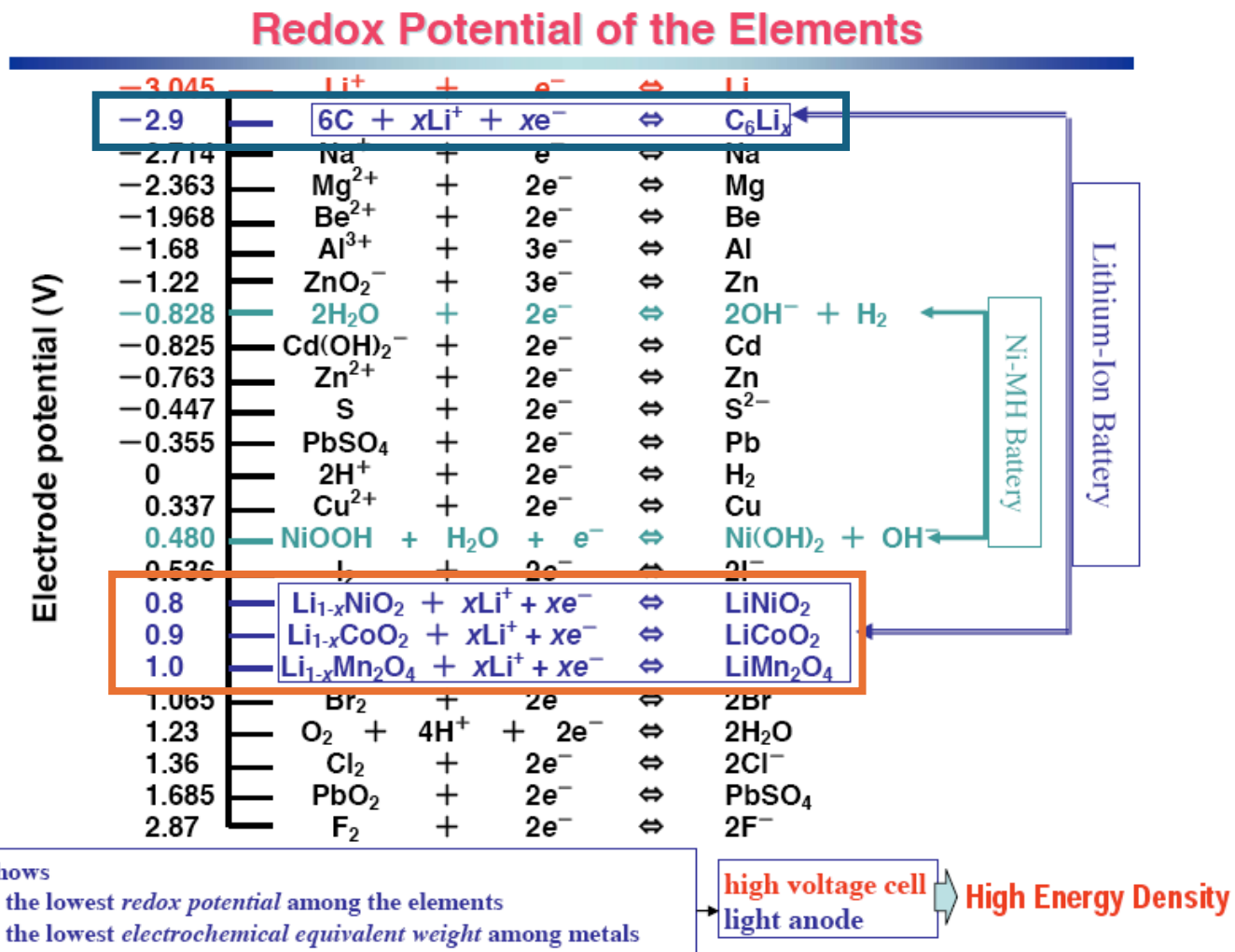


Courtesy of  
Claire Villevieille

# Piles et accumulateurs:

## Accumulateur au lithium: tension de cellule

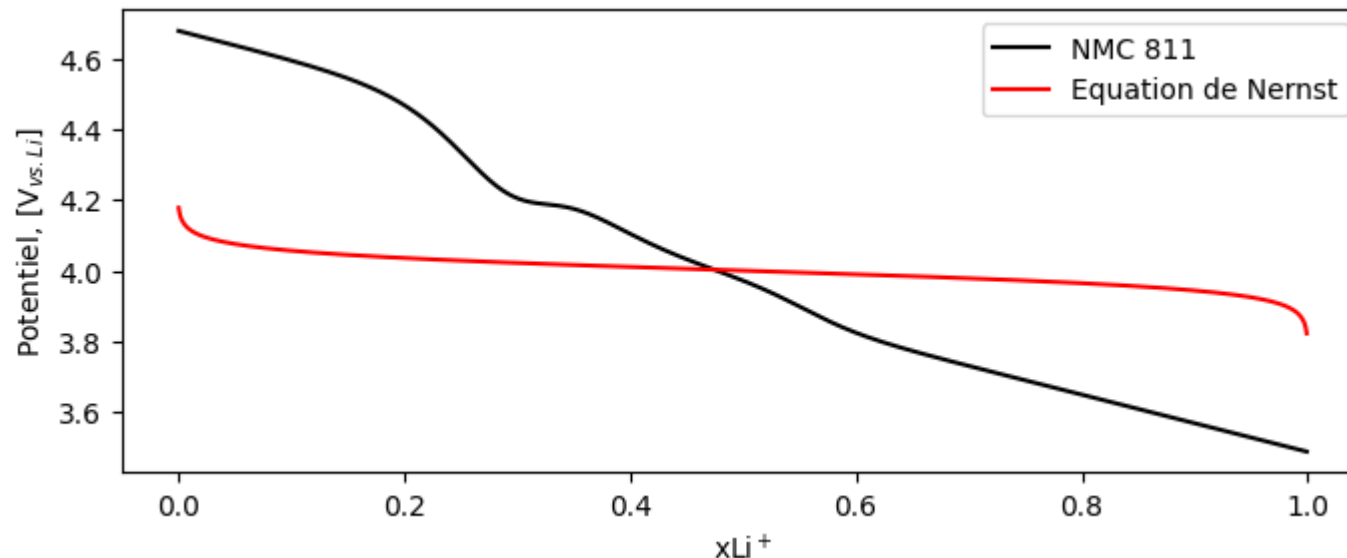
- Le potentiel d'insertion de l'ion lithium dans **le graphite** est d'environ  $-2.9V_{SHE}$ .
- Le potentiel d'insertion l'ion lithium dans la **plupart des matériaux cathodiques** se trouve entre  $0.6V_{SHE}$  et  $0.9V_{SHE}$ .
- La tension d'une batterie au lithium **se situe donc généralement entre 3 et 4 V**.



# Piles et accumulateurs:

## Solutions solides

- Dans une certaine mesure, **les matériaux d'intercalations peuvent être vus comme des solutions solides**. Les ions lithium sont «dissous» dans une matrice solide. La diffusion est lente ( $D_{\text{Li}^+} = 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  dans du NMC contre  $D_{\text{Li}^+} = 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  dans un solvant liquide).
- À la différence d'une solution ordinaire (sel dissout dans un solvant), **les composés d'intercalation ont une conductivité électronique** en plus d'une conductivité ionique.
- Le comportement thermodynamique de ces «solutions solides» est différent de celui des solutions ordinaires. En particulier, **les courbes potentiel-concentration ne suivent pas réellement un comportement nernstien**.



Courbe potentiel-concentration du NMC 811 (noir) et comportement nernstien (rouge). **Les deux courbes ne correspondent pas.**

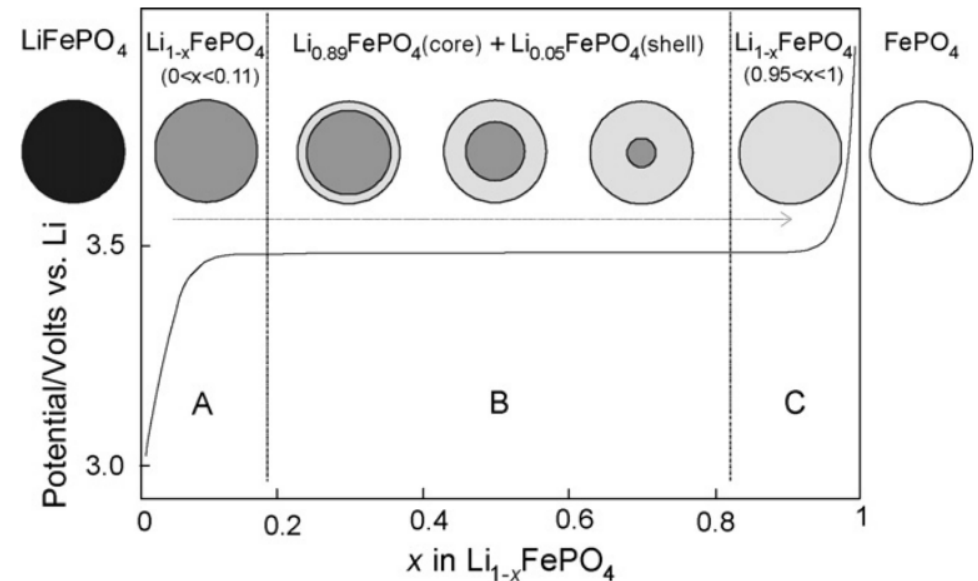
# Piles et accumulateurs:

## Phases ségréguées

- De la même manière qu'il existe des limites de solubilité pour les solutions ordinaires, **il existe aussi des limites de solubilités pour les solutions solides.**
- C'est la cas notamment du lithium dans le matériaux cathodique «LFP» (lithium-fer-phosphate).
  - Dans la région où  $0.11 < x_{\text{Li}} < 0.95$ ,  $\text{Li}^+$  n'est plus soluble dans la matrice fer-phosphate. Il se forme deux phases saturées, une phase riche en lithium et une phase pauvre en lithium. On parle alors de «**ségrégation de phase**».
  - Dans cette zone l'ajout de lithium ne changera pas la concentration des phases mais fera augmenter le volume de l'une par rapport à l'autre.
  - **Dans cette zone, le potentiel sera constant.**



Courbe potentiel-concentration du LFP et représentation schématique des deux phases du matériaux. Dans la zone  $0.11 < x < 0.95$  il y a coexistence de deux phase dans une même particule.



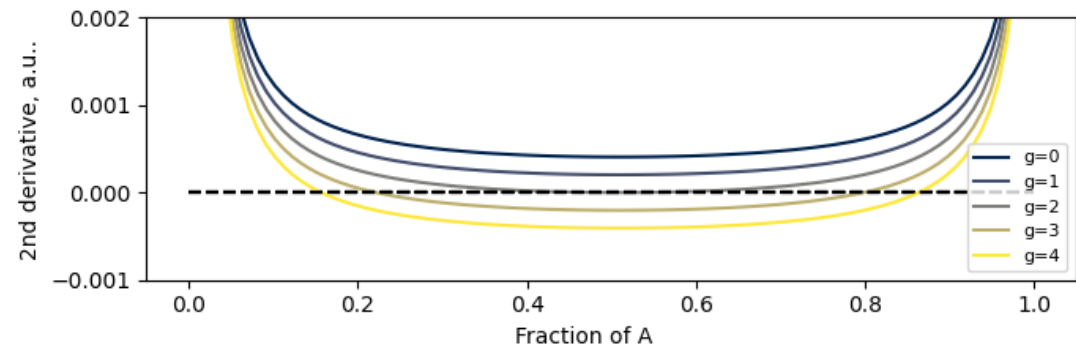
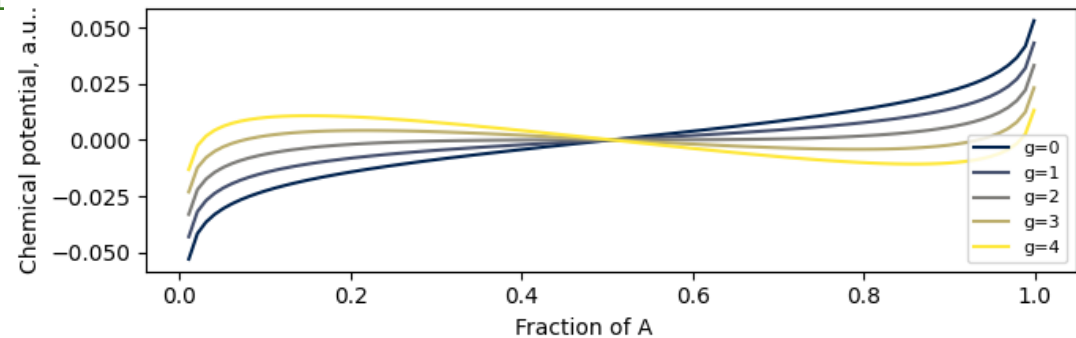
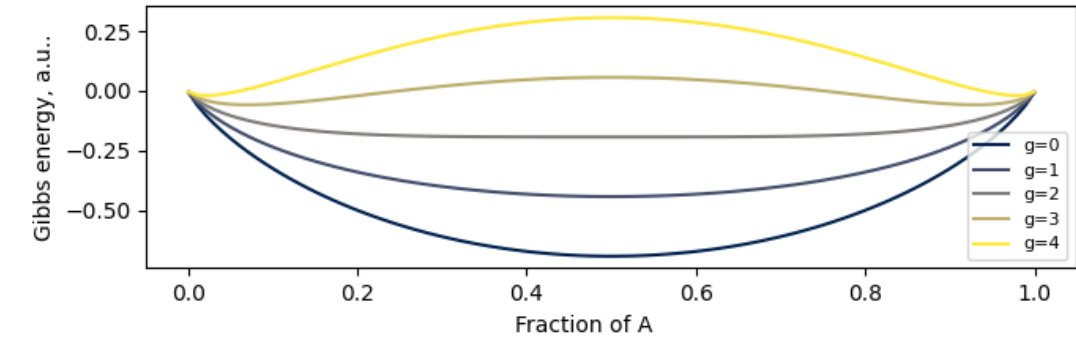
# Piles et accumulateurs:

## Thermodynamique des solutions

- L'énergie de Gibbs d'un mélange de deux composés peut être exprimé par la formule suivante:

$$\Delta G = RT \left( \underbrace{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)}_{\text{Terme entropique}} + \underbrace{\frac{g}{2} x(1-x)}_{\text{Terme enthalpique (interactions A-B)}} \right)$$

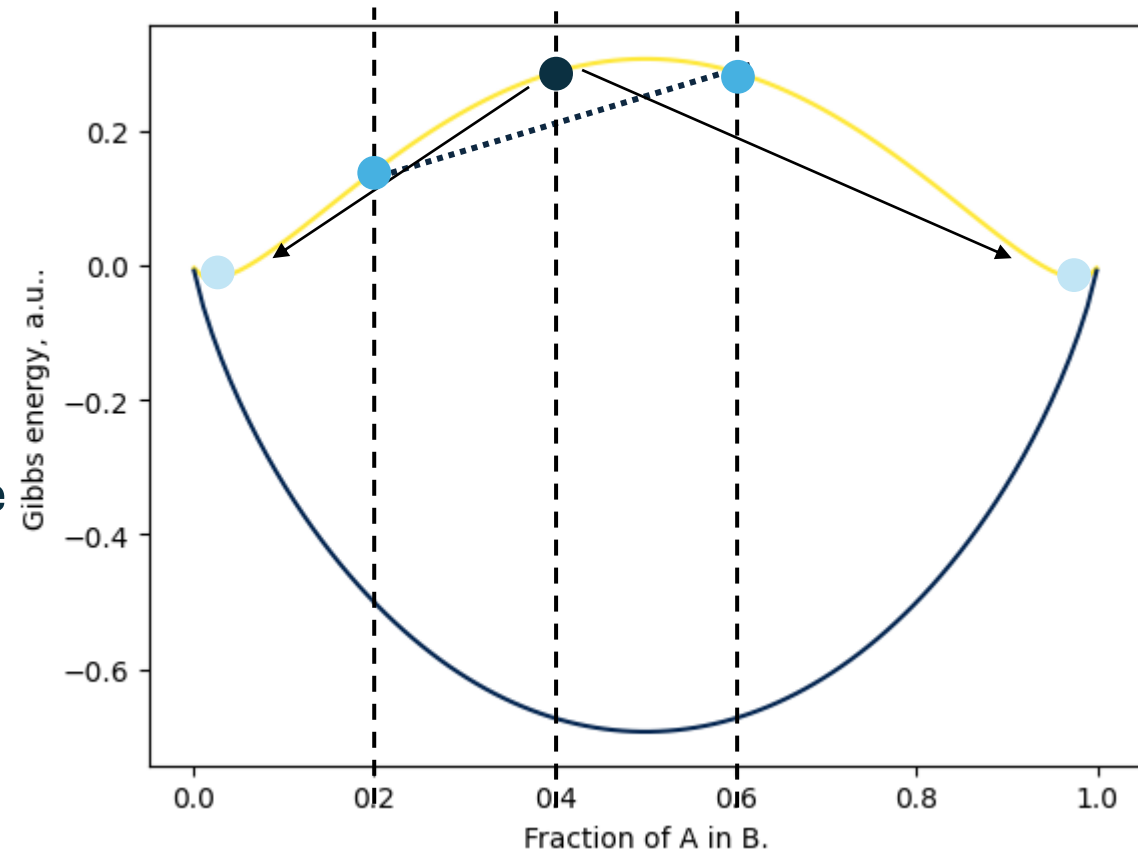
- Quand  $g > \sim 2$ , l'énergie de Gibbs a deux minima.
- De plus, le potentiel chimique (dérivée première) n'est plus une fonction monotone croissante.
- La courbure de l'énergie de Gibbs (dérivée seconde) devient négative entre les deux minima.



# Piles et accumulateurs:

## Thermodynamique des solutions

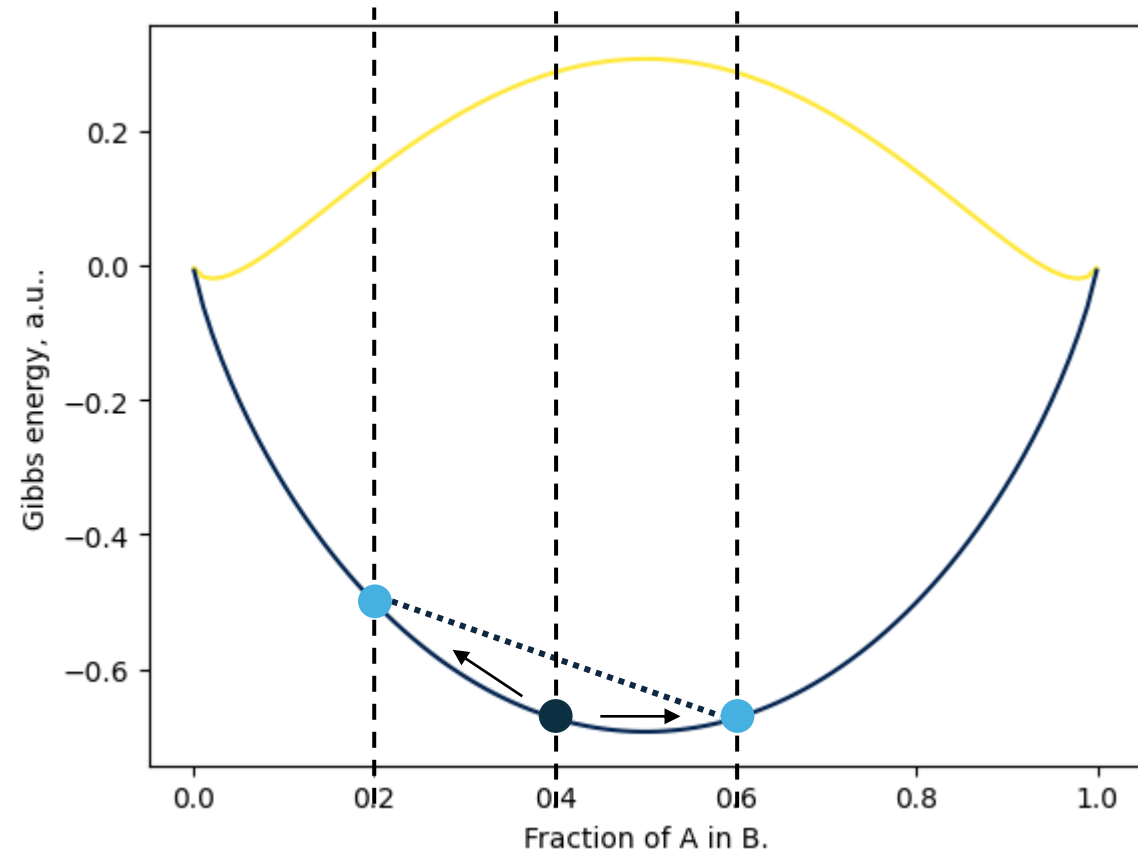
- Les régions de **courbure négative ne sont pas stables.**
- Considérons **une solutions dont le rapport A/B se trouve dans la zone de courbure négative.**
- L'énergie de cette solution sera plus élevée que celles **de deux solutions de volumes plus faibles, mais de compositions différentes** (une plus riche en A et l'autre plus riche en B).
- *In fine*, le système initial se séparera en **deux solutions dont les compositions sont des minima de l'énergie de Gibbs.**



# Piles et accumulateurs:

## Thermodynamique des solutions

- Les régions de **courbure positive sont stable.**
- Considérons **une solutions dont le rapport A/B se trouve dans la zone de courbure positive.**
- La séparation de la solution en **deux solutions de composition différente ne mène pas** à un abaissement de l'énergie totale du système.

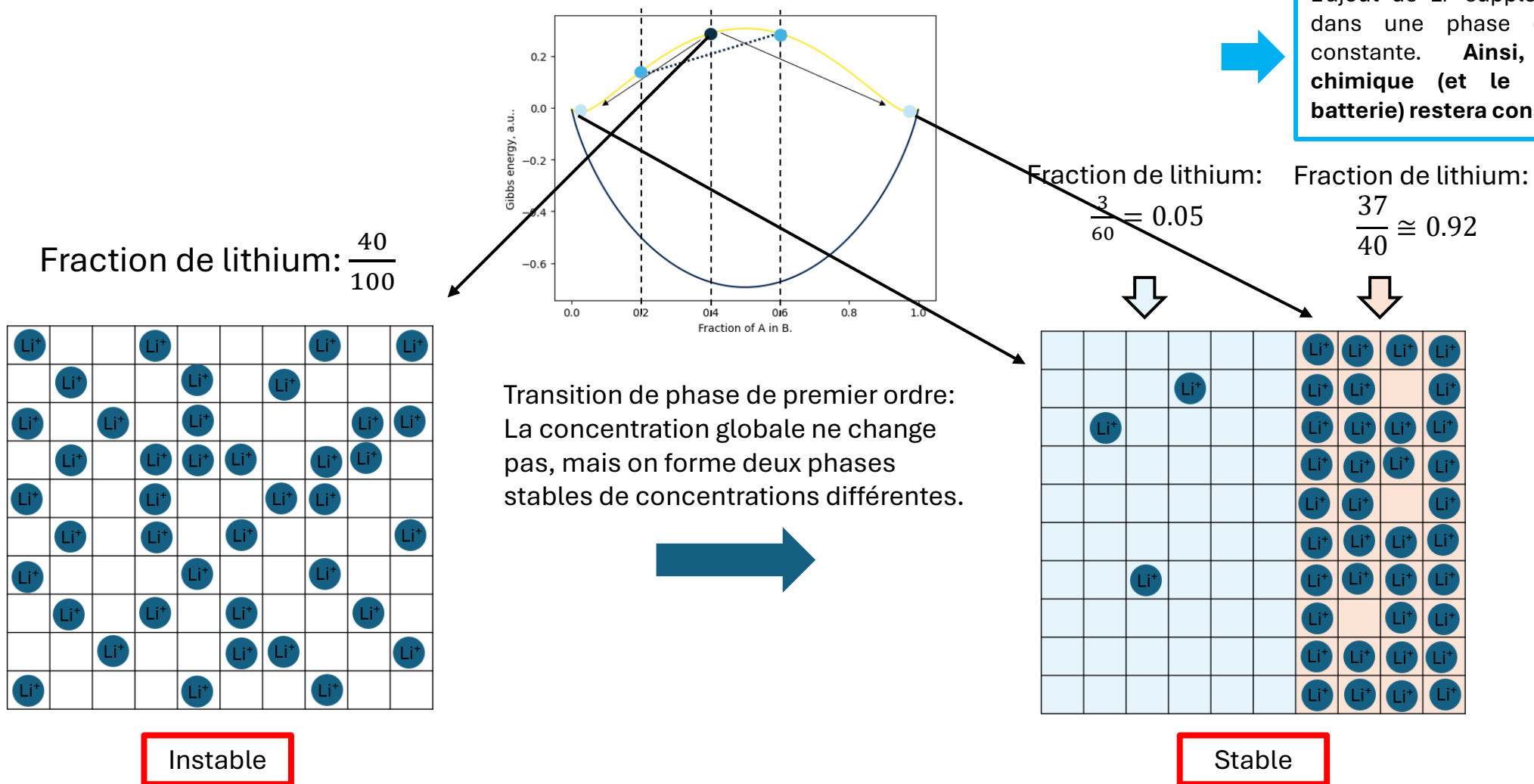


# Piles et accumulateurs:

## Thermodynamique des solutions

- On peut représenter schématiquement la décomposition de la solution instable en considérant des ions lithium sur une grille représentant le matériaux d'intercalation.

L'ajout de  $\text{Li}^+$  supplémentaire se fera dans une phase de concentration constante. Ainsi, le **potentiel chimique** (et le **potentiel de la batterie**) restera constant.

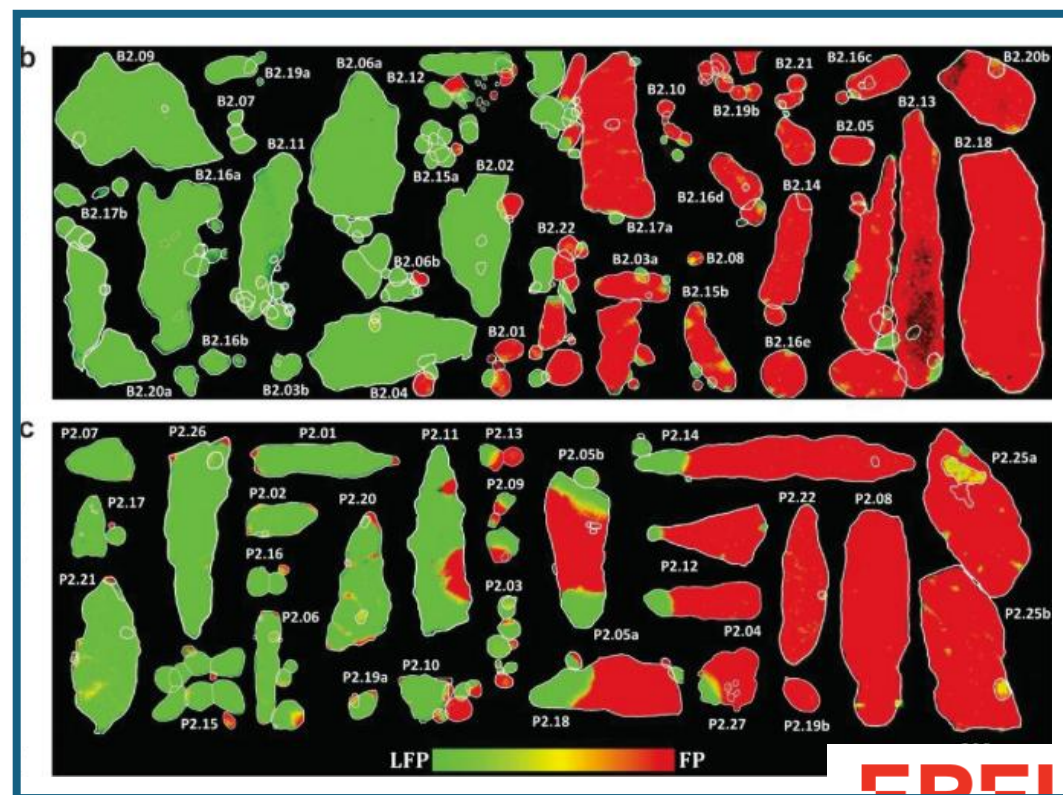
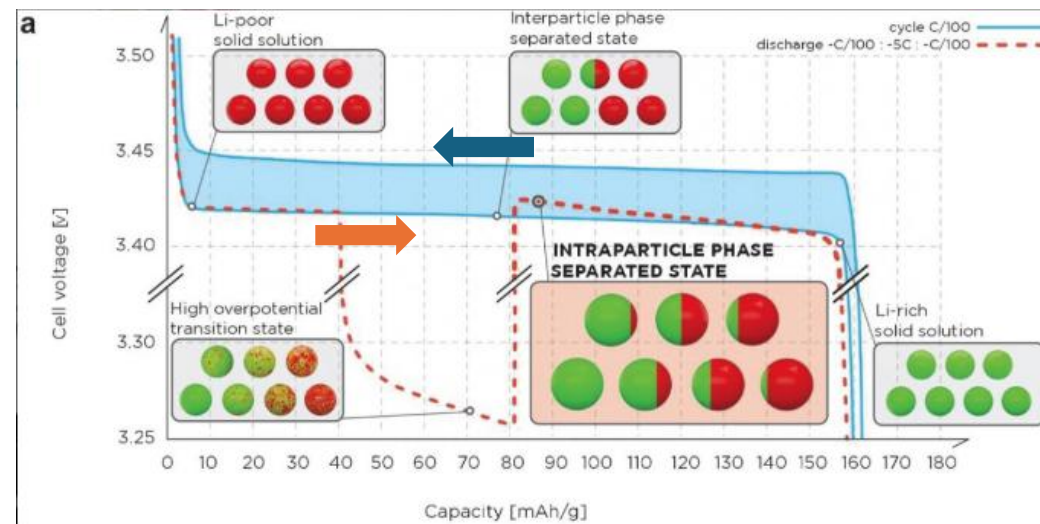


# Piles et accumulateurs:

## Phases ségréguées: hystérèse

- Une des conséquences de la ségrégation de phases est «**l'hystérèse**» des courbes potentiel-concentration.
- L'hystérèse est la dépendance d'une valeur à la direction dans laquelle cette valeur a été atteinte.
- Dans le cas des matériaux à phases ségréguées, l'hystérèse se traduit par une différence de potentiel selon qu'une concentration en lithium a été atteinte de charge ou en décharge.
- La séparation de phase dans les particules de LFP est visible par SEM.

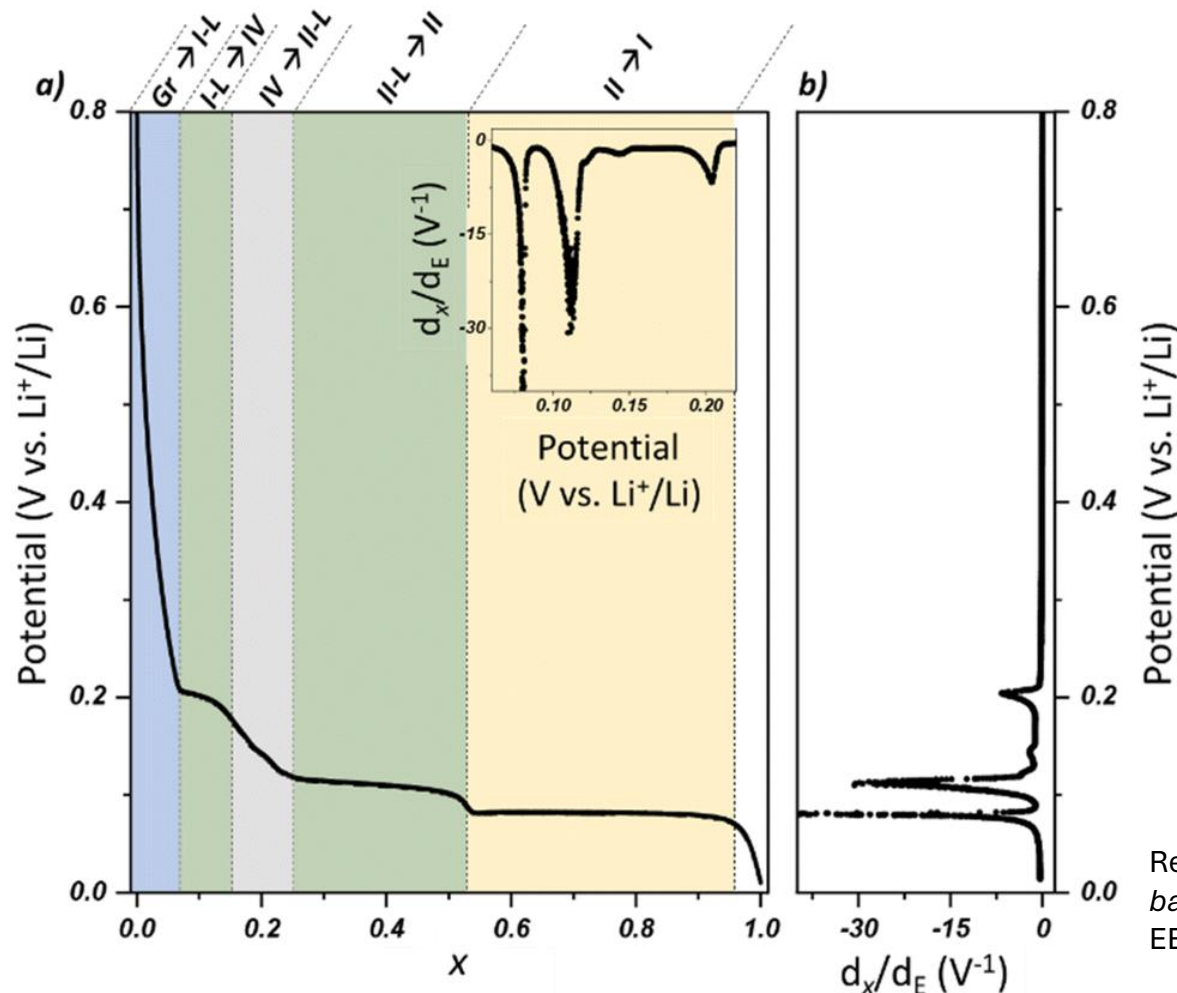
*Katrašnik, T. et al., Entering Voltage Hysteresis in Phase-Separating Materials: Revealing the Electrochemical Signature of the Intraparticle Phase-Separated State, Advanced Materials, 35, 31, 2023*



# Piles et accumulateurs:

## Graphite, différentes phases

- Le phénomène de ségrégation de phase s'observe aussi dans le graphite, mais prend une forme plus complexe impliquant plus de deux phases différentes.
- La présence de ces différentes phases est visible dans les courbes potentiel-concentration du graphite.



Courbe potentiel-concentration du graphite. Les zones de changement de phase sont visibles dans les plateaux de potentiel (vert et jaune).

Renais C. et al., *Redox aspects of lithium-ion batteries. Is graphite an anode?*, EES Batteries, 2026

# Piles et accumulateurs:

Commentaire sur les matériaux anodiques et cathodiques:

- Formellement, **la composition chimique d'une électrode ne change pas** lorsqu'elle est utilisée dans une réaction électrochimique.
  - Ainsi, **considérer des composés d'intercalation comme des électrodes est un abus de langage**. On ne devrait pas dire «anode» ou «cathode» mais «matériaux anodiques» et «matériaux cathodiques».
- De plus, la définition IUPAC d'une anode est «*l'électrode sur laquelle a lieu l'oxydation*».
  - L'intercalation du lithium sur des feuillets de graphite s'apparente plus à **une adsorption qu'à une véritable réaction rédox**. À cet égard, on peut même se demander si le graphite est réellement une électrode...

## Redox aspects of lithium-ion batteries. Is graphite an anode?

Corentin Renais <sup>a</sup>, Claire Villevieille <sup>a</sup>, Pekka Peljo <sup>b</sup>, Fatima El Bachraoui <sup>c</sup> and Hubert Girault <sup>\*cd</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble, France

<sup>b</sup> Department of Chemistry and Materials Science, Aalto University, P.O. Box 16100 Aalto, Espoo, 00076 Finland

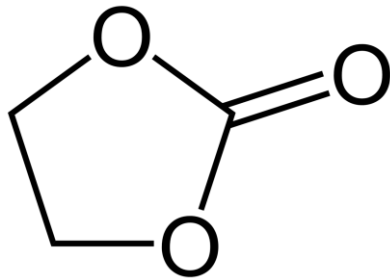
<sup>c</sup> Material Science, Energy and Nanoengineering (MSN) department, University Mohammed VI Polytechnic, 43 150 Ben Guerir, Morocco. E-mail: [hubert.girault@epfl.ch](mailto:hubert.girault@epfl.ch)

<sup>d</sup> Institute of Chemical Science and Engineering, Station 6, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland

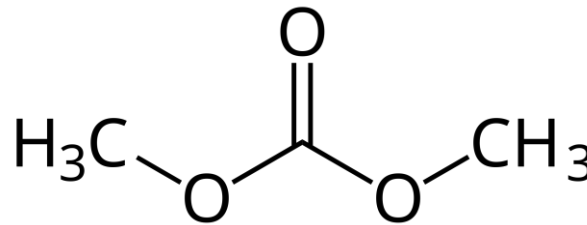
# Piles et accumulateurs:

## Electrolytes

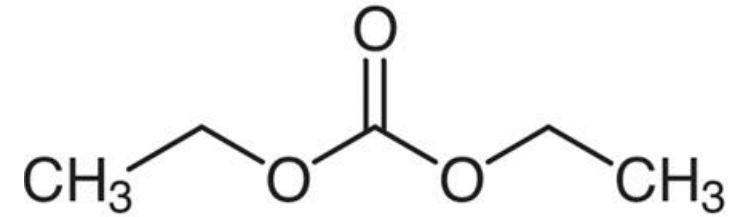
- La solution d'électrolyte devant assurer la conduction ionique de l'accumulateur au lithium doit répondre à plusieurs contraintes:
  - **Haute conductivité:**
    - les solution d'électrolyte ont une concentration d'environ 1M
    - Faible viscosité du solvant
  - **Stabilité chimique:**
    - L'environnement de l'accumulateur est chimiquement agressif avec des potentiels très réducteurs côté graphite ( $-2.9V_{SHE}$ ) et oxydant côté NMC/LFP ( $0.8-1.6 V_{SHE}$ )
- Les solutions reposent généralement sur des combinaisons à base de **carbonate d'éthylène** et d'autres solvants organiques (carbonate de diméthyle, carbonate de diéthyle).



Carbonate d'éthylène



Carbonate de diméthyle

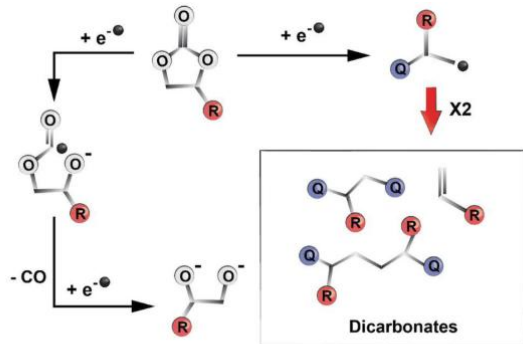


Carbonate de diéthyle

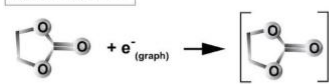
# Piles et accumulateurs:

## Interface solide-électrolyte (SEI)

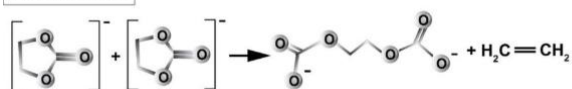
- En réalité, **le (ou les solvants) de l'électrolyte ne résistent pas aux conditions réductrices du graphite lithié**: le solvant est décomposé par réduction et forme sur le graphite une couche inerte à la composition mal définie qui assure deux rôles:
  - Protéger le reste du solvant d'une réduction sur l'anode (passivation de l'électrode).
  - Permettre le transport des ions lithium de l'électrolyte vers le graphite.



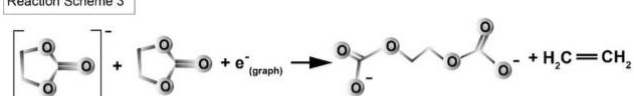
Reaction Scheme 1



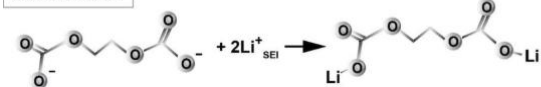
Reaction Scheme 2



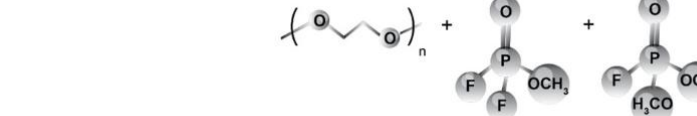
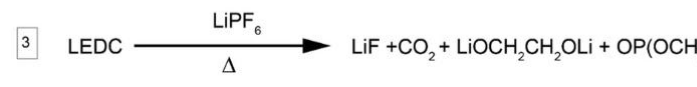
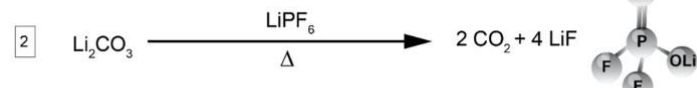
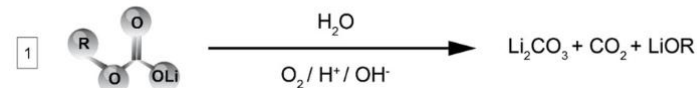
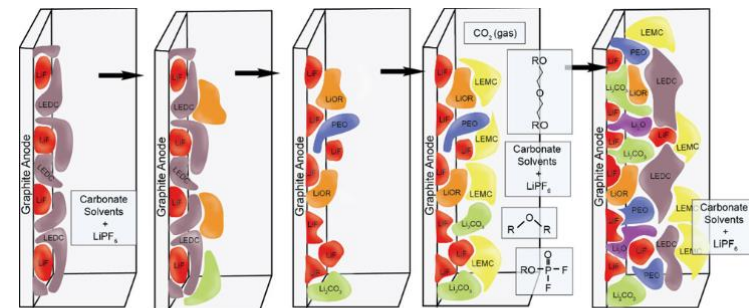
Reaction Scheme 3



Reaction Scheme 4



Formation du lithium éthylène dicarbonate (LEDC) par réduction du carbonate d'éthylène.



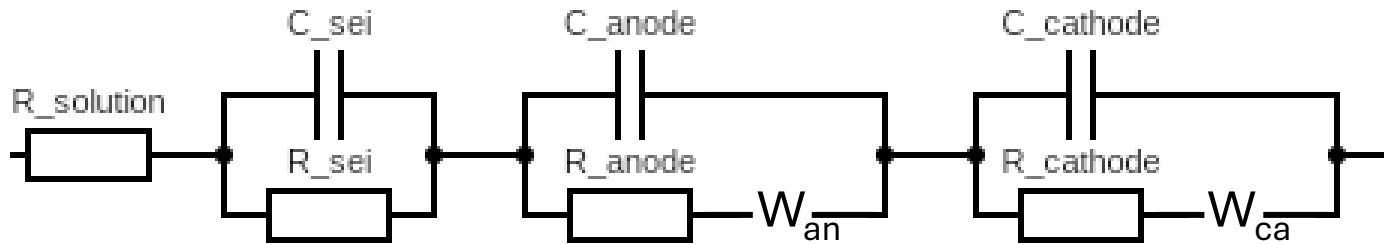
Formation progressive de la SEI et évolution de sa composition. La SEI est un mélange hétérogène de composés organiques et inorganiques issus du solvant et des ions.

Adenusi H., *Lithium Batteries and the Solid Electrolyte Interphase (SEI)—Progress and Outlook*, *Advanced Energy Materials*, 13, 10, 2023

# Piles et accumulateurs:

## Spectroscopie d'impédance des accumulateurs lithium ion

- Un accumulateur lithium ion peut être décrit par un circuit équivalent correspondant à **l'impédance de deux électrodes en série (anode et cathode), chacune représentée par un circuit de Randles**. En général on ajoute une résistance et un condensateur en parallèle pour tenir compte de la SEI.
- On a donc le circuit suivant:

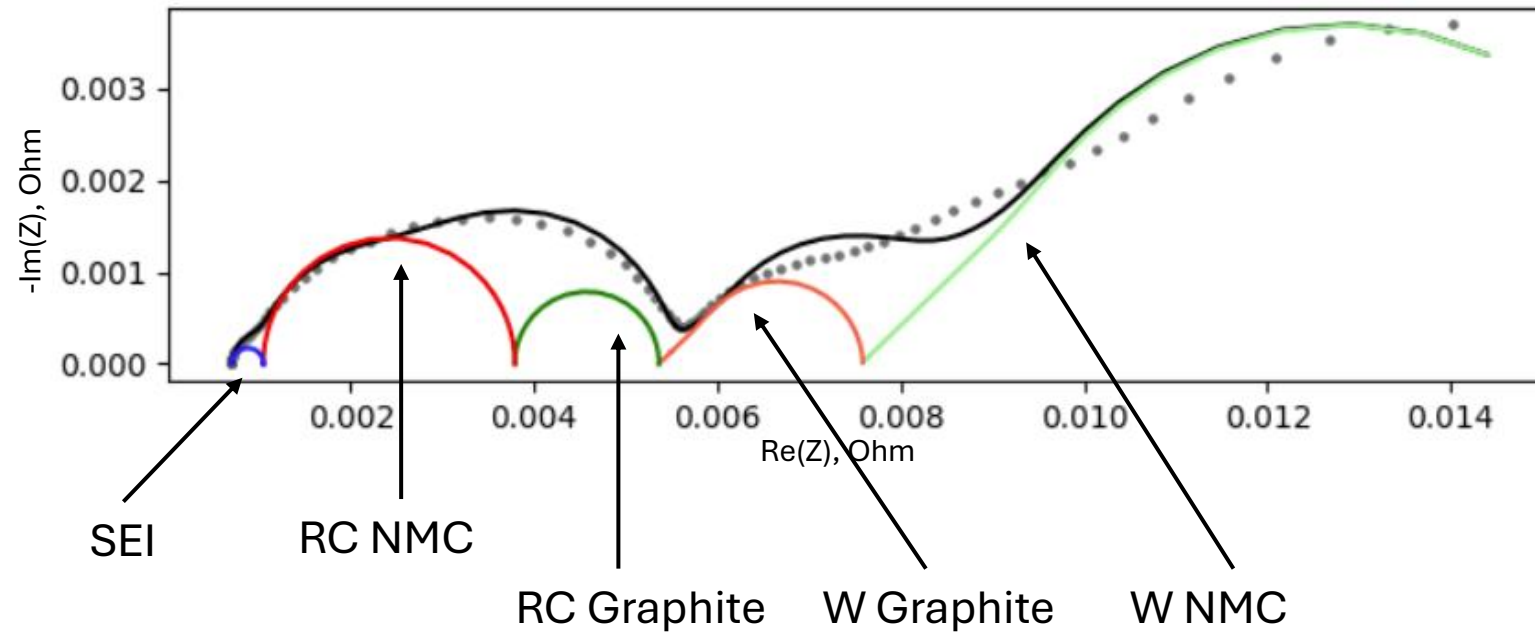


- Comme vu dans la partie sur les solutions solides, **la diffusion dans les composés d'intercalation est généralement lente par rapport à la diffusion dans des liquides**. Par conséquent, l'impédance des éléments de Warburg ne se voit qu'à très basse fréquence.

# Piles et accumulateurs:

## Spectroscopie d'impédance des accumulateurs lithium ion

- La figure ci-dessous représente le diagramme de Nyquist d'une batterie graphite/NMC mesuré à des fréquences de 10 kHz à 10  $\mu$ Hz.
- La courbe noire représente une régression obtenue en faisant l'hypothèse que la batterie se comporte comme le circuit équivalent présenté sur la slide précédente.

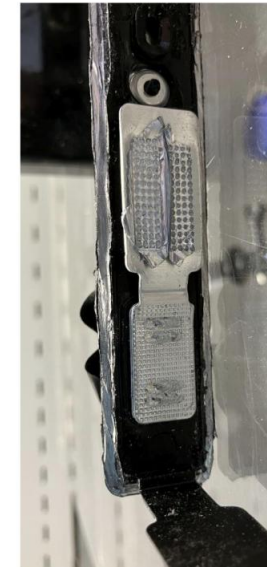
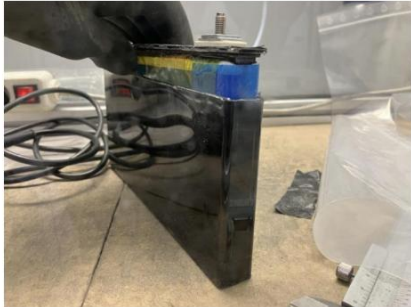
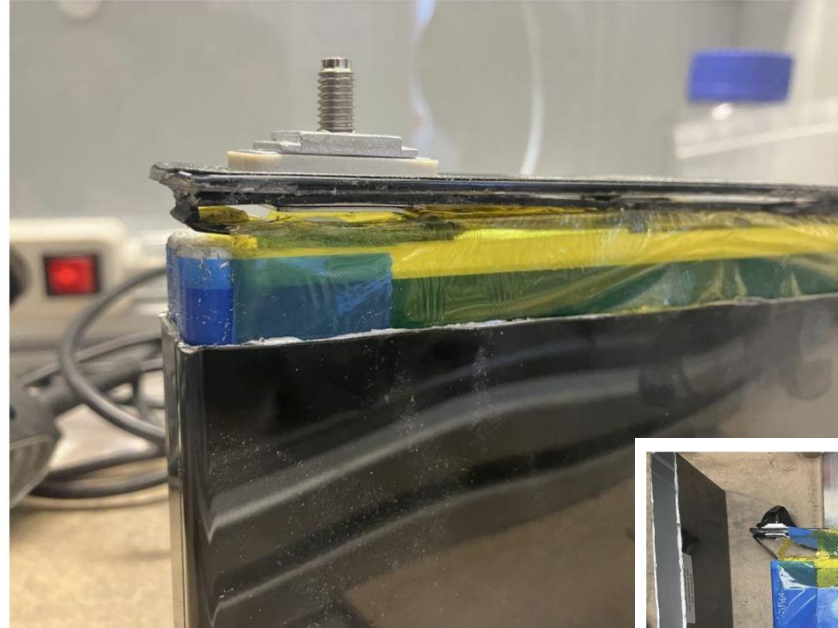
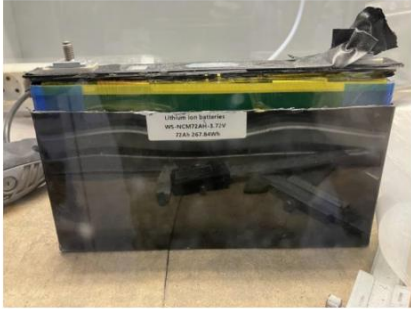




# Piles et accumulateurs:

Formats:

- Cellule prismatique ouverte:



# Piles et accumulateurs

## Concepts à comprendre:

- Principe de fonctionnement d'une pile
  - Structure, tension, résistance, etc.
- Principe de fonctionnement d'un supercondensateur
  - Structure, tension, etc.
- Principe de fonctionnement d'un accumulateur
  - Structure, tension, etc.
- Caractéristiques d'un accumulateur au lithium.
  - Matériaux
  - Changement de phase
  - Hystérèse
  - Impédance
- Graphe de Ragone