

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE SALHI AHMED – NAAMA



INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DÉPARTEMENT DE TECHNOLOGIE

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Génie Mécanique

Option : Énergétique

Intitulé :

ÉTUDE DE L'EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE DES PILES À BASE DE GRAPHITE

Présenté par :

- ATTAOUI Oussama
- AMARA Djamel
- AIT Alioua Khider

Soutenu le : 22/06/2021

Devant le Jury :

<i>M. Badaoui Abdelhamid</i>	<i>MCB</i>	<i>Centre Universitaire Naâma</i>	<i>Président</i>
<i>M. Chabane Mustapha</i>	<i>MCA</i>	<i>Centre Universitaire Naâma</i>	<i>Encadreur</i>
<i>M. Bendaho Djelloul</i>	<i>MCB</i>	<i>Centre Universitaire Naâma</i>	<i>Examineur</i>

Remerciements

Nous tenons à la fin de ce travail à remercier ALLAH de nous avoir guidés vers le droit chemin, de nous avoir aidés tout au long de nos années d'étude.

J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à mes chers parents, qui ont toujours été à mes côtés pour faire leur sacrifice.

Que Dieu les protège et les protège.

J'adresse mes remerciements au Monsieur CHABANE Mustapha pour m'avoir encadré et qui a fourni des efforts énormes, par ses Informations ses conseils et ses encouragements pendant toute la réalisation de ce travail.

Nous tenons également à remercier Monsieur Badaoui Abdelhamid, pour nous avoir Fait l'honneur de présider le jury.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur Bendaho Djelloul du centre universitaire Salhi Ahmed de Naama de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Merci enfin à tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont aidé et donc on Contribue au succès de ce travail.

Dédicaces

Nous dédions ce modeste travail :

Mes chers parents, que Dieu les préserve et les protège, pour leur soutien moral et financier, leurs encouragements et leurs sacrifices.

A mon frère, mes sœurs et toute la famille

A toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

A tous mes camarades et à tous les professeurs.

Table des matières

Remerciements	2
Dédicaces.....	3
Table des matières	4
Table des abréviations	7
Table des figures.....	8
Liste des tableaux	9
Résumé:	11
I. Chapitre 1 : Généralités sur le graphite.....	13
I.1 Introduction :.....	14
I.2 Structure du graphite :	14
I.2.1 Graphite hexagonal :.....	16
I.2.2 Graphite rhomboédrique :	16
I.3 Propriétés physiques et chimiques du graphite :	17
I.3.1 Propriétés physiques :.....	17
I.3.2 PROPRIÉTÉS THERMIQUES DU GRAPHITE :.....	18
I.4 Les différentes applications du graphite :.....	18
I.5 Modification du graphite :	19
I.6 Les techniques de modifications du graphite :	19
I.6.1 Composés de graphite covalents :.....	19
I.6.2 Composés d'intercalation de graphite :.....	22
II. Chapitre 2 : Les piles à base de graphite.....	25

II.1	Introduction :	26
II.2	Principe de fonctionnement des piles :	26
II.2.1	Le principe d'une pile :	26
II.2.2	Les métaux et leurs préférences :	26
II.2.3	Pourquoi les particules circulent-elles ?	27
II.3	Les types des piles :	28
II.3.1	Les piles alcalines (AFC) :	28
II.3.2	Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC).	28
II.3.3	Les piles à acide phosphorique (PAFC)	29
II.3.4	Les piles à carbonates fondus (MCFC)	29
II.3.5	Les piles à oxydes solides (SOFC)	29
II.4	Les avantages et la durabilité des piles :	29
II.4.1	Les avantages des piles :	29
II.4.2	La durabilité des piles :	32
II.5	Incorporation du graphite comme anode dans les piles :	34
II.5.1	Le Rôle de l'Anode dans la pile :	34
II.5.2	Le graphite :	34
II.6	Les différentes formes du graphite incorporés dans les piles :	35
II.6.1	Le graphite naturel :	35
II.6.2	Le graphite artificiel :	35
II.7	Les principaux modèles utilisés :	35
II.7.1	Les piles alcalines :	36
II.7.2	Les piles salines	36

II.7.3	La pile au lithium :	37
II.7.4	Les piles Nickel-Métal-Hydrure (batteries rechargeables) :	38
III.	CHAPITRE 3 : Efficacité énergétique des piles.....	39
III.1	Les méthodes de mesure de l'efficacité énergétique :.....	40
III.2	Rendement d'une pile :.....	41
III.2.1	L'efficacité coulombique :.....	41
III.2.2	Efficacité ohmique :	42
III.2.3	Effet de la température :.....	42
III.3	Temp de séjour d'une pile :.....	43
III.4	Recueil de quelque données des piles à base de graphite :	43
IV.	Chapitre 4 Innovation technologique des piles à base de graphite.....	45
IV.1	Conception de nouvelles générations de piles à base de Graphene :	46
IV.2	Développement d'électrolyte à base de lithium :	47
IV.3	Création d'électrodes bipolaire :	47
V.	Conclusion et recommandation :.....	48
	Références :	50

Table des abréviations

GIC : Graphite intercalation compound.

CIG : composé d'insertion de graphite.

CF_x : graphite fluoride.

CPG : Composés d'intercalation en graphite de formule CX_m.

AFC : piles à combustible alcalines.

PEMFC : pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

PAFC : pile à combustible à acide phosphorique.

MCFC : pile à combustible à carbonate fondu.

SOFC : pile à combustible à oxyde solide.

GSM : Le système mondial de communications mobiles.

E_{in} : L'énergie électrique d'entrée

V : voltage

i : courant

Q : la chaleur

η_c : L'efficacité coulombique

η_{oh} : Efficacité ohmique

η_T : Effet de la température

C : est la capacité de la batterie

t : Temp de séjour d'une pile

Table des figures

Figure 1.1 : La structure de graphite (a) Modèle hexagonal de l'atome de carbone (b) orbitales sp² hybridées d'atomes de carbone (c) π -liaisons avec celles de l'un des plus proches voisins.

Figure 1.2 : Illustration schématique de la structure en graphite avec deux séquences d'empilage comprenant ABAB et ABCABC

Figure 1.3 : Modèle proposé de la structure idéale de l'oxyde de graphite

Figure 1.4 : Structure du fluorure de graphite.

Figure 1.5 : les phase d'intercalation de graphite.

Figure 2.1 : La circulation des électrons dans une pile.

Figure 2.2 : La réaction chimique produite dans la pile.

Figure 2.3 : Les températures de fonctionnement des types de pile.

Figure 2.4 : cycle de piles non-rechargeables et les piles rechargeables.

Figure 2.5 : Cycle de vie des piles primaires (non rechargeables).

Figure 2.6 : Cycle de vie des piles secondaires (rechargeables, accumulateurs)

Figure 2.7 : Cycle de vie de l'alimentation directe sur le réseau

Figure 2.8 : La structure de graphite

Figure 2.9 : Les piles alcalines

Figure 2.10 : Les piles au lithium

Figure 2.11 : Les piles au lithium

Figure 2.12 : Les piles Nickel-Métal-Hydrure

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Physical Propretés de Graphite

Tableau 1.2 : Propriétés thermiques théoriques du graphite

Tableau 2.1 : les caractéristiques de piles plus utilisées

Tableau 3.1: Sources de génération de chaleur irréversible dans différents composants des batteries lithium-ion

Tableau 3.2 : Les principales propriétés et spécifications du Ni-Cd, du Ni-MH, du plomb-acide et du Li-Io

Résumé:

Throughout the progression of human civilization, the need for and dependency on energy has become irreplaceable. This was especially the case after the Industrial Revolution, bringing in continuous inventions with the application of machinery and equipment. However, the inherent limitation of the energy supply has made energy discovery, regeneration, and conservation the three major concerns in the energy community. Among them, energy efficiency is often used by the public as a representation of energy conservation, making its importance self-evident.

in recent years, the continuous consumption of non-renewable energetic resources (oil, coal, natural gas, etc.) has caused serious environmental problems and a continuing energy crisis. The development and utilization of renewable energies (solar, wind, tidal, etc.) can alleviate these problems effectively, but because of the intermittent nature of renewable energy, it is not conducive to effective grid supply, so there is an urgent need for safe and reliable energy storage devices to store energy.

À l'heure actuelle, les nombreuses préoccupations concernant la pollution de plus en plus aggravée de l'environnement et l'épuisement imminent des ressources énergétiques limitées ont entraîné une demande constante de recherche de sources d'énergie renouvelables et propres pour faire face à ces graves problèmes énergétiques et environnementaux. En tant que source d'énergie appropriée, les batteries lithium-ion (LIB) sont exploitées pour les applications répandues dans les appareils électroniques portables grand public, les véhicules électriques et le stockage d'électricité à grande échelle dans les réseaux intelligents, en raison des multiples supériorités telles que la densité énergétique élevée, la sécurité, longue durée de vie, faible coût et innocuité environnementale.

Un LIB commercial typique se compose d'une électrode positive (cathode) formée de couches de LiCoO_2 , d'un électrolyte liquide non aqueux et d'une électrode négative en graphite (anode). Pendant le processus de charge, l'ion lithium (Li^+) est désintercalé de l'hôte LiCoO_2 en couches, traverse l'électrolyte et s'intercale entre les couches de graphite. Vice versa, la décharge inverse ce processus. Les électrons, bien sûr, traversent le circuit externe. Pour réaliser la charge et la décharge, les LIB commerciaux sont généralement construits par des électrodes et l'électrolyte piégé dans un séparateur en polypropylène, dans lequel les électrodes sont fabriquées par la procédure en suspension impliquée dans le mélange de matériaux d'électrodes actives avec du carbone conducteur et des liants polymères, puis leur coulée sur le collecteur de courant.

Les matériaux des électrodes sont évalués sur la base de leur capacité (gravimétrique) spécifique (mAh g^{-1}), déterminée par leurs graphiques de charge/décharge, et le degré de changement de capacité lors du cyclage à différentes demandes. Les matériaux cathodiques scrutés de manière intensive, comprenant principalement LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, LiFePO_4 et V_2O_5 , ont leurs propres mérites structurés uniques, offrant des voies de diffusion Li^+ hautement accessibles et des inconvénients tels que des capacités spécifiques limitées ainsi qu'une mauvaise rétention de capacité. Matériaux d'anode, tels que le carbone, le silicium, les alliages, les oxydes métalliques,

Et les sulfures/phosphures métalliques, présentent des capacités élevées et s'associent aux problèmes de stabilité et de variation de volume mal structurés. Quelle que soit la manière dont les chercheurs créatifs conçoivent de nouveaux matériaux d'intercalation du lithium, un inconvénient existe en raison de la diffusivité intrinsèque du Li⁺ à l'état solide (environ 10^{-8} cm² s⁻¹), qui limite inévitablement les performances de charge/décharge. À cet égard, de nombreux efforts ont été consacrés à la conception d'une variété de nanomatériaux avec des structures uniques allant des nanoparticules à zéro dimension et des nanofils à une dimension (1D) aux micro-/nanostructures tridimensionnelles (3D) et aux structures à noyau et à noyau-coque, résultant en des performances électrochimiques améliorées pour satisfaire les exigences des applications industrielles.

I. Chapitre 1 : Généralités sur le graphite

I.1 Introduction :

Le graphite est un ancien minéral industriel car il a été excavé pour ses propriétés bénéfiques (lubrification, pigmentation, écriture, etc.) depuis des milliers d'années. Le mot graphite est dérivé du mot grec graphein, qui signifie écriture. Les scientifiques du carbone conservent toujours une version de graphein comme mot pour graphène, qui est le terme utilisé pour décrire une couche d'un cristal de graphite, la couche de graphène.

Malgré leur utilisation courante dans les instruments d'écriture, leur utilisation a été dépassée par d'innombrables autres applications industrielles dont les performances dépendent de leurs propriétés chimiques et physiques uniques. Le graphite est un additif majeur pour de nombreux systèmes industriels car il fournit des fonctions telles que des fibres extrêmement résistantes, des lubrifiants faciles à cisailer, des barrières de gaz, des absorbants de gaz, etc.[1] Il a ses caractéristiques de bon conducteur d'électricité et de chaleur dans les couches (en raison de la liaison métallique dans le plan) et du conducteur Faible perpendiculaire électrique et thermique aux couches (en raison des faibles forces de van der Waals entre les couches). La conductivité électrique permet au graphite d'être utilisé comme électrodes électrochimiques et comme brosse électrique (en raison de la liaison covalente dans le plan) et une faible perpendiculaire aux couches. Du fait de ce contraste, les couches de carbone peuvent glisser les unes par rapport aux autres assez facilement. [2]

En raison de l'anisotropie, le graphite est capable de subir des réactions chimiques qui permettent au substrat (appelé cutter) de vivre entre des couches de graphène, formant des composés de séparation. Ces réactions sont appelées intercalation. Les composés d'intercalation du graphite (GIC) où il y a un transfert de charge entre le séparateur et le graphite ont tendance à être plus conducteurs d'électricité que le graphite. [2] Ils sont classés en composés ioniques (par exemple, graphite-lithium et graphite-brome) et en composés covalents (par exemple, oxyde de graphite). L'intercalation ne peut se produire que dans les matériaux en carbone fortement graphitiques. Ainsi, les fibres de carbone qui ne sont pas graphitiques ne peuvent pas être intercalées. Lors du chauffage, un composé d'intercalation se dilate le long de l'axe c, ce qui donne du graphite exfolié.

I.2 Structure du graphite :

Le graphite a une structure de couche dans laquelle les atomes de carbone sont disposés selon un motif hexagonal à l'intérieur de chaque couche et les couches sont empilées dans la séquence AB. En regardant la configuration électronique du carbone, $1s^2 2s^2 2p^2$, on peut noter que les deux électrons $1s$, qui constituent le noyau électronique de l'atome, ne participent pas au processus de conduction et sont donc sans importance du point de vue des dispositifs électroniques. Les quatre électrons de valence restants, qui commandent toutes les propriétés du graphène, se redistribuent entre eux avec un électron chacun dans les quatre orbitales, s , p_x , p_y et p_z . Les trois orbitales s , p_x et p_y se combinent et forment trois nouvelles orbitales équivalentes : le processus est connu sous le nom d'hybridation sp^2 . Les trois orbitales hybrides sp^2 , distribuées symétriquement (à des angles de 120 degrés), [3] forment trois

liaisons σ d'une longueur de (0,141 nm) [Fig. 1 b)]. La force des liaisons σ fait du graphène l'un des matériaux les plus résistants. Les orbitales des électrons p_z restants sont réparties perpendiculairement au plan moléculaire et forment ce que l'on appelle les liaisons π avec celles de l'un des atomes de carbone les plus proches [Fig. 1 c)].

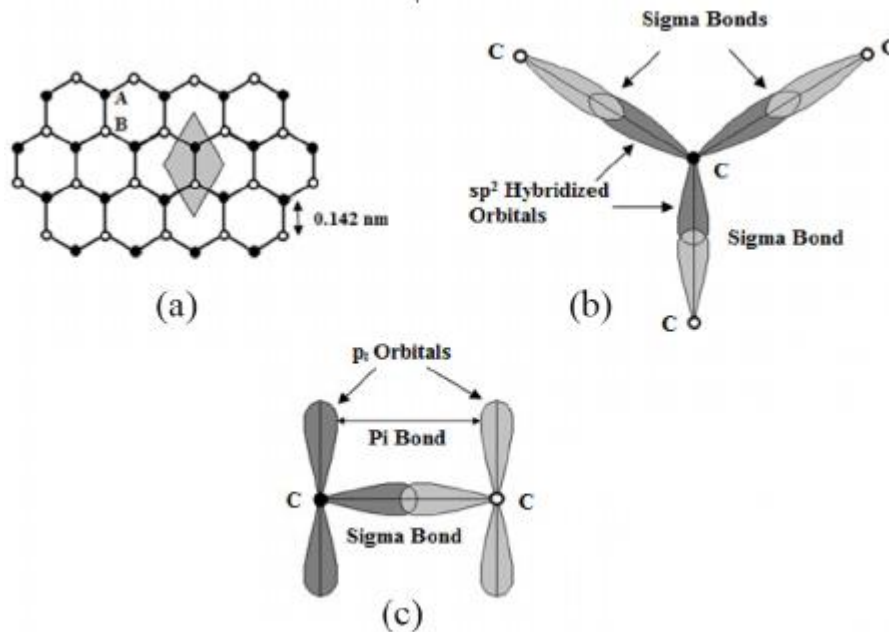


Figure 1.1 : La structure de graphite (a) Modèle hexagonal de l'atome de carbone (b) orbitales sp^2 hybridées d'atomes de carbone (c) π -liaisons avec celles de l'un des plus proches voisins. [3]

L'espacement entre les plans de couche est relativement grand (0,335 nm) ou plus du double de l'espacement entre les atomes dans le plan de base et approximativement deux fois le rayon de van der Waals du carbone. L'empilement de ces plans de couches se produit de deux manières légèrement différentes :

I.2.1 Graphite hexagonal :

La séquence d'empilement la plus courante du cristal de graphite est hexagonale avec un ordre d'empilement -ABABAB-, en d'autres termes, où les atomes de carbone dans chaque autre couche sont superposés les uns sur les autres, comme le montre la [Fig. 2]. Les atomes de type alpha, qui ont des atomes voisins dans les plans adjacents directement au-dessus et en dessous, sont représentés par des cercles pleins. Les atomes de type bêta, sans atomes correspondants dans ces plans, sont représentés par des cercles vides. [1]

I.2.2 Graphite rhomboédrique :

L'autre structure de graphite est rhomboédrique avec l'ordre d'empilement -ABCABCABC-. Les atomes de carbone dans chaque troisième couche sont superposés. La description cristallographique est donnée par le groupe spatial D_{5d}-R3m. Les paramètres cristallins sont $a_0 = 0,2256$ nm et $c_0 = 1,006$ nm [Fig.2]. [1]

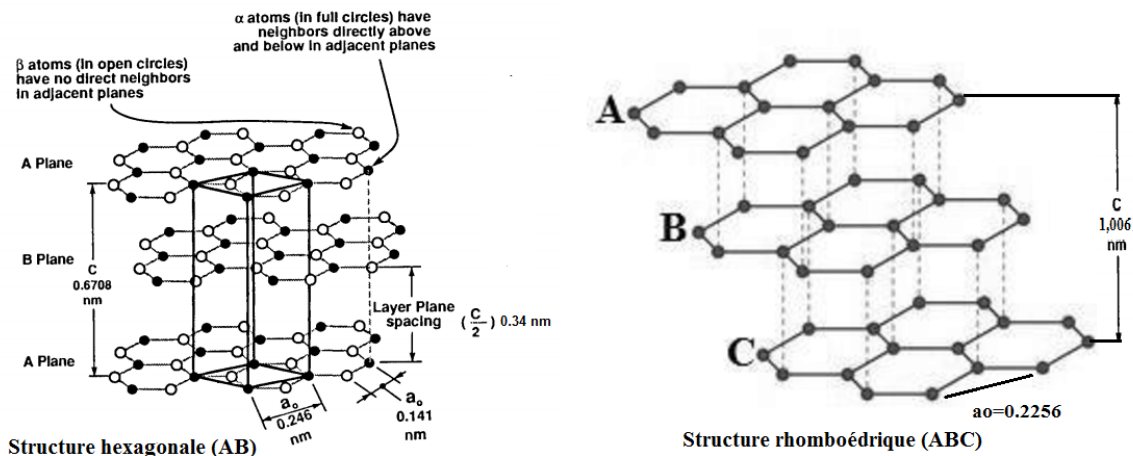


Figure 1.2 : Illustration schématique de la structure en graphite avec deux séquences d'empilage comprenant ABAB et ABCABC. [18]

I.3 Propriétés physiques et chimiques du graphite :

I.3.1 Propriétés physiques :

La structure cristalline particulière du graphite entraîne une anisotropie considérable, c'est-à-dire que les propriétés du matériau peuvent varier considérablement lorsqu'elles sont mesurées le long des directions ab (dans le plan) ou dans la direction c (perpendiculaire aux plans). Une telle anisotropie, en particulier dans les propriétés électriques et thermiques. Les propriétés physiques du graphite sont résumées dans le tableau 1. [1]

Table 1.1. Physical Propretés de Graphite. [1]

Forme cristalline :	Hexagonale
Paramètres de treillis :	$a_0 = 0.246 \text{ nm}$ $c_0 = 0.671 \text{ nm}$
Couleur	Noire
Densité à 300 K, 1 atm	$2,26 \text{ g / cm}^3$
Volume atomique :	$5,315 \text{ cm}^3 / \text{mol}$
Point de sublimation à 1 atm (estimé) :	4000 K
Point triple (estimé) :	4200 K
Point d'ébullition (estimé) :	4560 K
Chaleur de fusion :	$46,84 \text{ kJ / mol}$
Chaleur de vaporisation en gaz monoatomique (estimée) :	$716,9 \text{ kJ / mol}$
Electronégativité de Pauling :	2,5

I.3.2 PROPRIÉTÉS THERMIQUES DU GRAPHITE :

Les propriétés thermiques sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 1.2. Propriétés thermiques théoriques du graphite. [1]

Entropie molaire standard à 298,15 K :	$S^\circ = 5,7 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Enthalpie molaire standard d'ébullition :	711 kJ.mol^{-1}
Capacité thermique molaire sous pression constante à 298,15 K :	$C_p^\circ = 8,5 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Conductivité thermique (W/m.K)	ab directions : 398 c direction : 2.2

I.4 Les différentes applications du graphite :

Le graphite est utilisé en raison de ses propriétés chimiques et physiques : point de fusion et d'ébullition plus élevés grâce à la forte liaison covalente, électrons délocalisés qui peuvent se déplacer entre les couches, cela signifie qu'ils peuvent conduire l'énergie thermique (chaleur) et l'électricité. De plus, l'utilisation du graphite est très polyvalente. Et donc : [4]

- Le graphite entre dans la fabrication des crayons à mine et des piles alcalines.
- Il est aussi utilisé dans l'industrie métallurgique pour la fabrication de l'acier, dans les mélanges de briques réfractaires et dans le revêtement de moules de fonderies (creusets et divers ustensiles de coulée de métaux).
- Dans l'industrie automobile, le graphite entre dans la fabrication de garnitures de freins et d'embrayages, de pièces de moteurs, de génératrices électriques et de joints étanches mécaniques.
- Dans l'industrie de la peinture, le graphite sert à la fabrication de peintures anticorrosives et antistatiques.
- Le graphite est employé dans plusieurs autres produits, tels les lubrifiants industriels, les poudres métalliques, les composants de polymère et de caoutchouc, les matériaux ignifuges qui servent à retarder la progression du feu.
- Dans les technologies de pointe, le graphite est utilisé comme modérateur dans les réacteurs atomiques et comme substance stable à la chaleur dans la fabrication de composants de roquette. Il sert également dans la fabrication de piles à combustible pour les véhicules.
- Lubrifiantes : par glissement des couches les uns par rapport aux autres.

- D'intercalation : diverses espèces chimiques peuvent s'insérer entre les couches. Cette propriété qui donne une famille de produits appelés composés d'intercalation est employée pour d'une part fabriquer le graphite expansé et d'autre part intercaler des métaux réducteurs comme le lithium pour élaborer les anodes des batteries lithium-ion.

I.5 Modification du graphite :

La structure bidimensionnelle du graphite associée à ses propriétés électroniques particulières conduit à un concept original de réactivité : l'intercalation. La liaison faible entre les couches permet d'insérer des atomes, des ions ou des molécules dans le réseau graphitique. L'intercalaire peut être soit un accepteur d'électrons, soit un donneur d'électrons. Pour un intercalaire donné, un composé d'insertion de graphite (CIG) est défini par sa formule chimique, son stage s (nombre de plans de graphène séparant deux couches d'intercalât) et sa période d'identité (distance séparant deux couches d'intercalât successives). [3]

I.6 Les techniques de modifications du graphite :

Dans le graphite, les atomes de carbone de la couche sont étroitement liés par des liaisons électroniques σ et les atomes de carbone des couches adjacentes sont faiblement liés par des liaisons électroniques π . Il en résulte que le matériau intercalé occupe (ou intercalé) et élargit ainsi l'espacement interplanétaire du cristal de graphite sans perturber les couches de carbone. L'intercalation dans le graphite est un processus intrinsèquement chimique et physique. Le type d'interaction ou de liaison entre les atomes de carbone et l'intercalation dépend du séparateur particulier. Selon la nature de la liaison, les composés d'intercalation du graphite peuvent être classés en deux groupes [2].

I.6.1 Composés de graphite covalents :

Comme son nom l'indique, les composés de graphite covalents ont des liaisons covalentes à deux électrons entre les atomes de carbone et les atomes étrangers. Ces liaisons interrompent les π liaisons entre couches et les électrons délocalisés ne sont plus libres de se déplacer, provoquant ainsi une réduction drastique de la conductivité électrique du matériau. Ceci s'accompagne d'une perte de planéité des couches, qui se transforment en une structure pliée, quelque peu similaire à celle d'un diamant. L'espacement entre les couches augmente considérablement du fait de cette insertion et peut atteindre 0,7 nm (contre 0,3353 nm pour le graphite). Deux composés de graphite covalents sont connus, à savoir l'oxyde de graphite et le fluorure de graphite [1].

I.6.1.1 Oxyde de graphite :

La composition nominale de l'oxyde de graphite est C_2O avec des atomes d'oxygène formant des ponts C-O-C en position méta. L'hydrogène est également présent en quantités variables selon les conditions de synthèse. Le matériau est obtenu en faisant réagir du graphite (généralement des flocons de graphite

naturel) avec un agent oxydant puissant tel que le permanganate de potassium (K_2MnO_4), le chlorate de potassium ($KClO_3$) ou l'acide nitrique fumant (HNO_3).

La structure de l'oxyde de graphite n'est pas encore clairement définie et plusieurs modèles ont été proposés avec diverses liaisons hydroxyle, carbonyle, éther et C = C. L'espacement entre les couches est de 0,6 à 0,7 nm. Une structure typique est montrée dans [Fig. 3] L'oxyde de graphite est fortement hygroscopique et un agent déshydratant plus puissant que le gel de silice. [1]

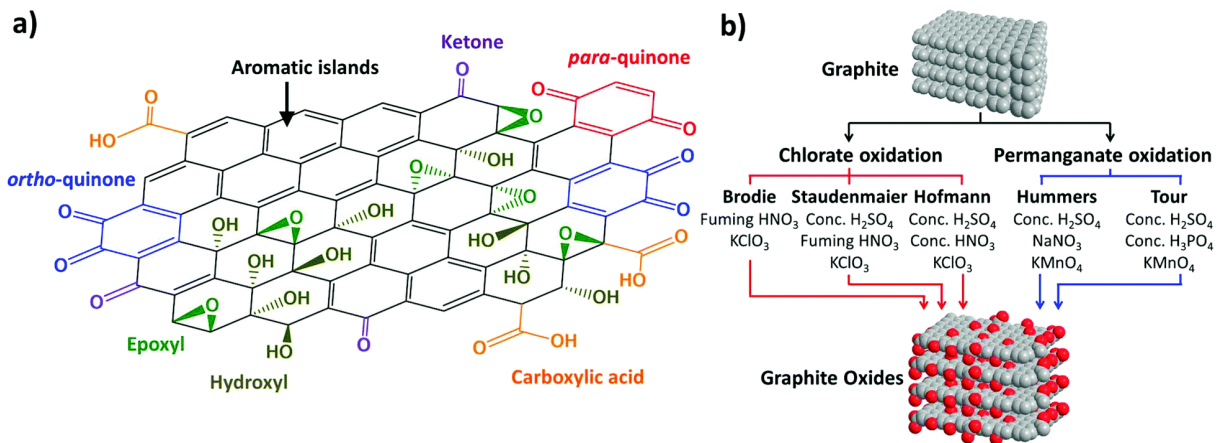


Figure 1.3. Modèle proposé de la structure idéale de l'oxyde de graphite. [19]

I.6.1.2 Fluorure de graphite :

La fluoration du graphite (généralement des flocons de graphite naturel) produit un fluorure de graphite de composition variable CF_x ($x = 0,3 - 1,1$). Une composition sous-stœchiométrique est obtenue à basse température de fluoration mais, dans des conditions appropriées, le matériau stœchiométrique, CF, est facilement obtenu. Lorsque de petites particules de graphite sont fluorées, la composition peut atteindre $CF_{1.2}$ en raison de la formation de groupes CF_2 sur les bords des plaques de graphite. L'espacement inter couche peut atteindre 0,8 nm. La structure du fluorure de graphite est représentée sur la figure 10.2J8 'Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'oxyde de graphite, du fluorure de graphite et de l'oxyde de graphite fluoré sont représentés sur la [Fig.4]. [1]

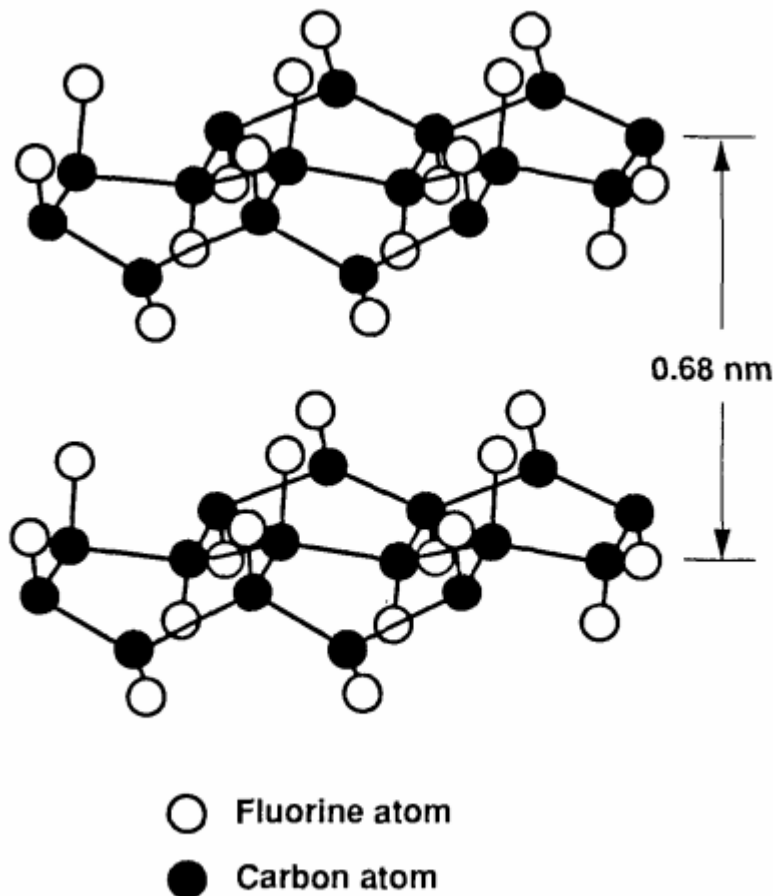


Figure 1.4. Structure du fluorure de graphite. [1]

I.6.2 Composés d'intercalation de graphite :

La majorité des intercalaires en graphite appartiennent à la classe dans laquelle la liaison entre l'intercaler et le carbone a un certain degré de caractère ionique ou polaire. Ces composés existent à des niveaux de concentration caractérisés par des différences dans les séquences périodiques d'empilement des couches de carbone et de substrat. Le nombre de couches de carbone entre deux couches intercalées détermine la "phase" du composé. Lorsque la concentration intercalaire augmente, la phase diminue [Fig.5]. [2]

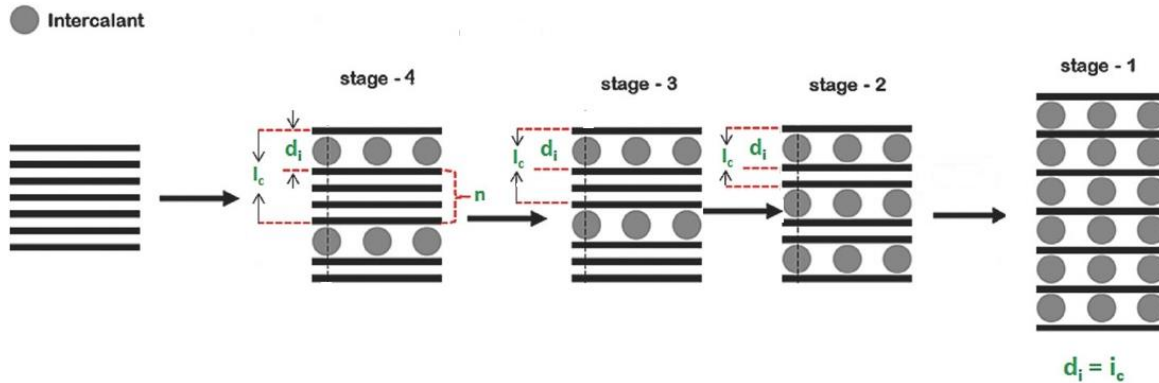


Figure 1.5 : les phase d'intercalation de graphite. [17]

Ces composés peuvent être formés par l'interaction spontanée de l'intercalaire avec le graphite ou par électrolyse. Les intercalât qui forment des composés d'intercalation spontanés comprennent Br_2 , IBr , ICl , K , Rb , Cs , HNO_3 , FeCl_3 , SbF_5 , etc. Ils peuvent être préparés en faisant réagir du graphite avec l'intercalât sous forme liquide ou vapeur pendant des heures ou des jours, à des températures où la pression de vapeur de l'intercalaire est suffisante pour surmonter le potentiel seuil d'intercalation. Certains intercalât peuvent être dissous dans un solvant organique et le composé peut ensuite être préparé en immergeant le graphite dans la solution contenant l'intercalât. Les intercalât qui forment des composés d'intercalation électrolytique comprennent NH_3 , H_2F_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , etc. Ces composés peuvent être amenés à réagir avec le graphite par des agents oxydants ou réducteurs auxiliaires qui n'entrent pas eux-mêmes en combinaison dans le composé résultant. Cet agent auxiliaire est le plus commodément une batterie électrique externe. Par exemple, du bisulfate de graphite est formé à partir de l'anode lorsque de l'acide sulfurique concentré est électrolysé entre le graphite et une cathode en platine. La majorité des composés d'intercalation peuvent se former spontanément.

I.6.2.1 Graphite-halogènes :

Bien que de nombreuses propriétés des halogènes présentent des tendances continues lorsque l'on considère les éléments F , Cl , Br et I vers le bas du groupe VII du tableau périodique, la réactivité de ces halogènes vis-à-vis du graphite ne présente pas une telle tendance. Seuls le fluor et le brome réagissent

facilement avec le graphite ; l'iode et le chlore ne le font pas. Cependant, le mon chloruré d'iode (ICl), le bromure d'iode (IBr) et plusieurs autres inter halogènes peuvent être intercalés dans le graphite. [2]

Puisque les halogènes sont électronégatifs, on s'attend à ce qu'ils acceptent des électrons dans le graphite. Une affinité électronique élevée et une polarisabilité élevée pour l'intercaler devraient favoriser une telle interaction. Bien que le chlore et le fluor aient des affinités électroniques élevées, leurs polarisabilités sont faibles. L'inverse est vrai pour l'iode. Le brome, en revanche, présente apparemment ces deux propriétés à un degré suffisant. Le fluor réagit avec le graphite mais ne forme que des composés d'intercalation liés de manière covalente, de sorte que les propriétés physiques du graphite-fluor sont très différentes de celles des autres graphite-halogènes. [2]

I.6.2.2 Composés graphite-acide :

Le graphite réagit avec un grand nombre d'acides pour former des composés d'intercalation qui ont été appelés « sels acides de graphite ». Ils ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs conductivités électriques élevées. Les intermédiaires d'acide comprennent l'acide nitrique (HNO₃), l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide perchlorique (HClO₄), l'acide sélénique (H₂SeO₄), etc. [85, 86]. Ces derniers agissent comme des accepteurs d'électrons dans le cristal de graphite en formant des radicaux acides chargés négativement (NO⁻³, HSO⁻⁴, etc.). Cependant, seule une fraction des molécules d'acide subit cette ionisation. Le reste sous forme de molécules d'acide dans le cristal de graphite. [2]

I.6.2.3 Graphite-métaux alcalins :

Le graphite-métaux alcalins appartient à la classe des composés d'intercalation « ioniques ». Il s'agit du CPG de type donateur le plus connu.

Les intermédiaires de métal alcalin comprennent Li, Na, K, Rb et Cs. Les composés de K, Rb et Cs se comportent de manière assez similaire et sont tous différents de ceux de Li et Na. Les composés de K, Rb et Cs ont des stœchiométries C₈X, C₂₄X, C₃₆X, C₄₈X et C₆₀X (X = K, Rb ou Cs), qui correspondent respectivement aux stages 1, 2, 3, 4 et 5, bien que les composés de stage 1 avec intercalation une concentration supérieure à celle du C₈X a été rapportée. Les composés de Li comprennent C₆Li, C₁₂Li et C₁₈Li, qui correspondent respectivement aux stages 1, 2 et 3. En plus des systèmes binaires graphite-métal alcalin, il existe des systèmes ternaires qui impliquent deux métaux alcalins différents. [2]

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des composés lamellaires de graphite-métaux alcalins. Dans un procédé, le graphite est chauffé avec des quantités pesées du métal alcalin dans un récipient sous vide. Dans la deuxième méthode, connue sous le nom de méthode à deux ampoules, le métal alcalin et le graphite sont dans deux ampoules généralement maintenues à 250 °C et 250 à 600 °C respectivement. Plus la différence de température entre les deux ampoules est grande, plus la concentration intercalaire dans le composé résultant est faible. Le composé saturé C₈X (X = K, Rb, Cs) peut être obtenu en maintenant les deux ampoules à la même température. Les étapes 4, 3, 2 et 1 peuvent être formées successivement au sein d'un même échantillon de graphite. La troisième méthode implique l'intercalation électrochimique, qui concerne les batteries secondaires Li-ion. [2]

II. Chapitre 2 : Les piles à base de graphite

II.1 Introduction :

Depuis la crise pétrolière des années 1970, la raréfaction des sources d'énergie fossiles et les problèmes liés à la pollution (notamment les rejets de gaz à effet de serre), il est nécessaire de développer de nouvelles sources d'énergie propres et économiquement viables. C'est ainsi que de nouvelles énergies, dites renouvelables, sont apparues sur le marché : l'éolien, le solaire, l'hydraulique, le géothermique, la biomasse, etc. Considérée comme un système énergétique propre, la pile à combustible a connu ces vingt dernières années un développement conséquent. Si son principe de fonctionnement, fondé principalement sur la combustion de l'hydrogène pour la pile à basse température, est compris depuis longtemps, il subsiste quelques difficultés technologiques liées notamment à l'utilisation de catalyseurs à base de platine. De par son coût, sa faible disponibilité et sa sensibilité aux polluants présents dans l'hydrogène, le platine ne peut être utilisé en grandes quantités sans pénaliser le développement industriel de la pile. Il est donc nécessaire de trouver un catalyseur aussi performant pour le remplacer partiellement ou totalement. [5]

Dans ce chapitre, on va parler sur la pile à base de graphite, son principe de fonctionnement, les différents types des piles et les formes de graphite incorporés dans les piles.

II.2 Principe de fonctionnement des piles :

Pour simplifier l'étude de fonctionnement des piles, on peut expliquer qu'il y a des petites particules chargées qui se déplacent du pôle négatif au pôle positif et produisent un courant qui fait l'alimentation. [6]

II.2.1 Le principe d'une pile :

Dans une pile, de petites particules chargées circulent entre deux récipients contenant du liquide et deux métaux différents. Leur circulation produit un courant électrique qui allume par exemple une lampe de poche ou une horloge ou n'importe quel système qui marche avec une tension faible.

II.2.2 Les métaux et leurs préférences :

Les métaux ont la propriété de pouvoir émettre de petites particules appelées électrons. Ces particules ont une charge électrique, qui est négative. Certains métaux donnent facilement des électrons, d'autres préfèrent les garder. C'est la raison pour laquelle on dit que les métaux sont plus ou moins nobles. L'or, l'argent et le cuivre sont des métaux nobles. Cela veut dire qu'ils veulent rester comme ils sont et qu'ils préfèrent garder leurs électrons. Les métaux moins nobles, comme par exemple le zinc, donnent leurs électrons facilement. Ces qualités sont exploitées dans une pile Fig. [1].

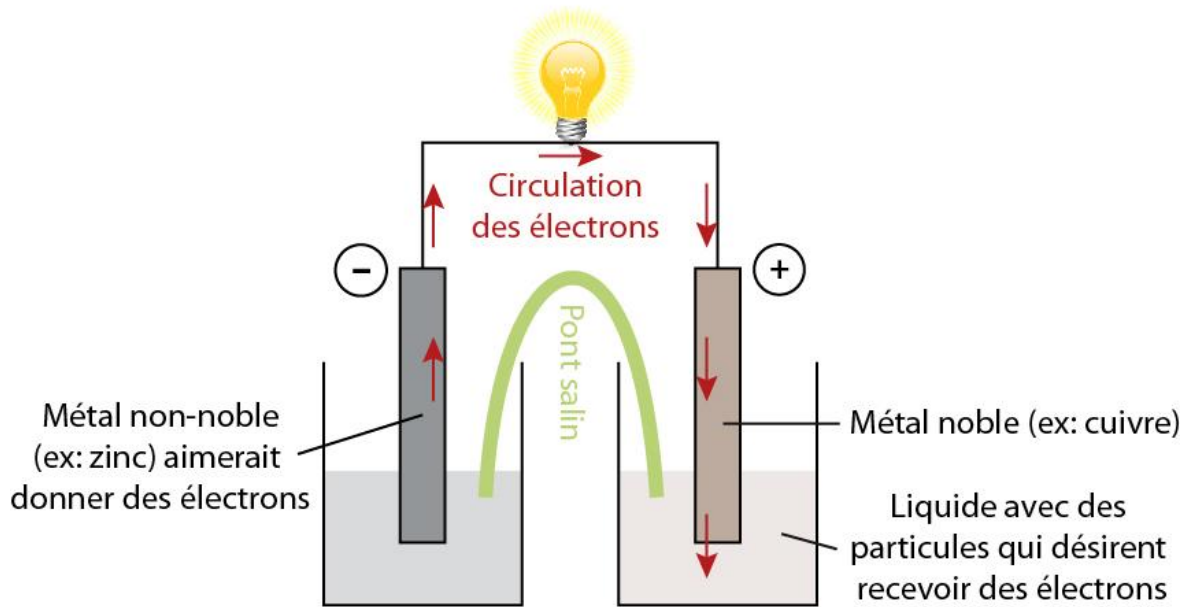


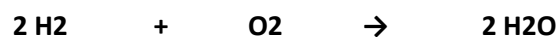
Figure 2.1 : La circulation des électrons dans une pile. [6]

II.2.3 Pourquoi les particules circulent-elles ?

Dans l'image ci-dessus, deux récipients contenant deux métaux différents sont représentés. Dans une pile, ces récipients correspondent au pôle négatif et au pôle positif. Le métal non-noble est en contact avec un liquide dans le récipient à gauche. Ce métal devient « plus heureux » quand il peut donner des électrons. Dans le récipient à droite, on trouve le métal noble, qui est complètement satisfait dans son état. Mais dans le liquide à droite, il y a des molécules qui veulent absolument recevoir des électrons pour devenir comme le métal noble. Ce liquide attire les électrons. Quand on allume une lampe de poche par exemple, le métal non-noble à gauche émet des électrons qui sont captés par les molécules du récipient de droite. Il se produit ainsi un courant électrique, une circulation d'électrons du récipient de gauche à celui de droite. En chemin, les électrons passent par l'ampoule à toute vitesse et l'allument. Un tube rempli de liquide (appelé pont salin) relie les deux récipients. Les particules présentes dans le tube se déplacent pour équilibrer les charges (le même nombre de charges positives et négatives) dans chaque récipient après l'arrivée des électrons. Sans ce tube, le courant s'arrêterait.

Si on veut résumer le fonctionnement de la pile dans une réaction chimique, on la fait comme ça :

Hydrogène + Oxygène → Electricité + Eau + Chaleur



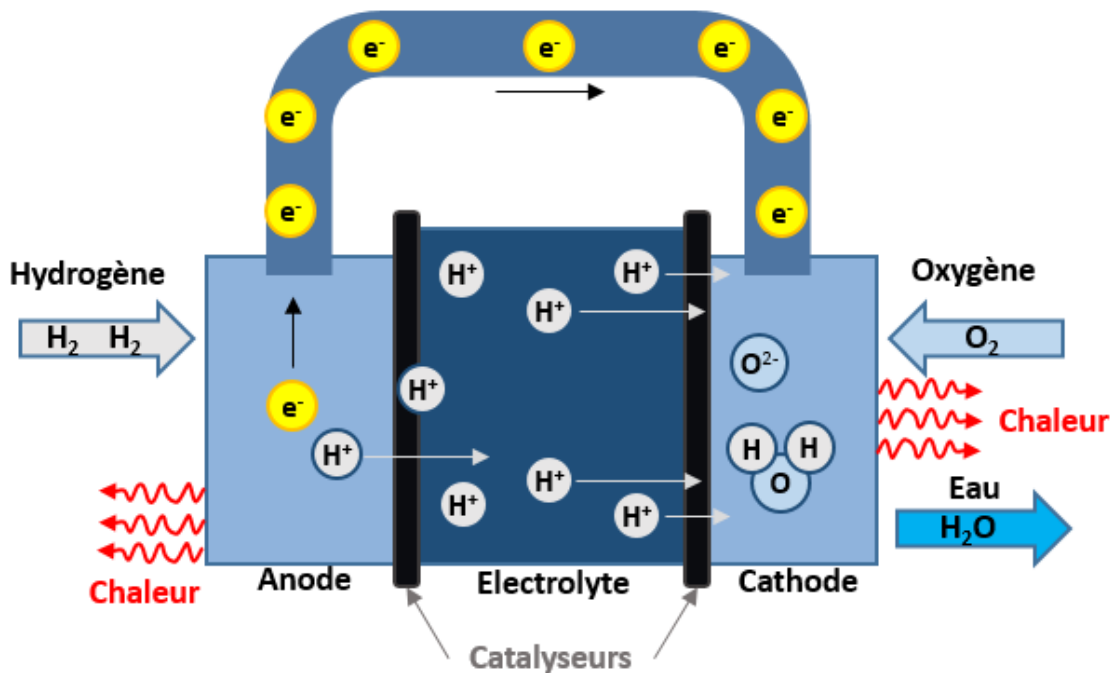


Figure 2.2 : La réaction chimique produite dans la pile. [7]

II.3 Les types des piles :

Il y a plusieurs types des piles, on peut les catégoriser sous plusieurs formes, mais on va les classer sur 5 types qui sont : [7]

II.3.1 Les piles alcalines (AFC) :

Utilisées principalement dans les missions spatiales Apollo, leur température de fonctionnement est limitée entre $65^{\circ}C$ et $90^{\circ}C$. Elle peut monter jusqu'à $250^{\circ}C$ sous pression avec un électrolyte très concentré. Son rendement est de l'ordre de 50%.

II.3.2 Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC).

Ces piles fonctionnent à faible température (inférieure à $100^{\circ}C$) avec un rendement de l'ordre de 50%. Elles ont la faculté de démarrer rapidement, à pleine puissance, ce qui permet d'alimenter en énergie les véhicules et installations de petite ou moyenne taille.

On trouve des piles PEMFC pour des gammes de puissance de quelques milliwatts à plusieurs centaines de kilowatts.

II.3.3 Les piles à acide phosphorique (PAFC).

La technologie PAFC est une des plus avancée en termes de développement et de commercialisation. Elle fonctionne entre 180°C et 210°C et permet d'alimenter des installations stationnaires de plusieurs mégawatts. La forte chaleur dégagée par la pile permet son utilisation pour la cogénération.

II.3.4 Les piles à carbonates fondus (MCFC).

Leurs températures de fonctionnement sont assez élevées, entre 600°C et 700°C. Celles-ci sont utilisées pour faire fonctionner des grandes productions d'énergie stationnaire (plusieurs dizaines de MW). Elles possèdent un rendement assez élevé allant de 60% à 80% en fonction des applications.

II.3.5 Les piles à oxydes solides (SOFC).

Ces piles fonctionnent à très haute température, entre 800°C et 1000°C ce qui permet d'améliorer considérablement les réactions cinétiques. Cela évite de devoir utiliser des catalyseurs à base de métaux rares. Cependant les cellules mettent plus de temps à démarrer et les températures très élevées dans le système nécessitent une très bonne isolation et des composants très résistants à ces températures. Elles sont principalement utilisées dans la production d'électricité stationnaire.

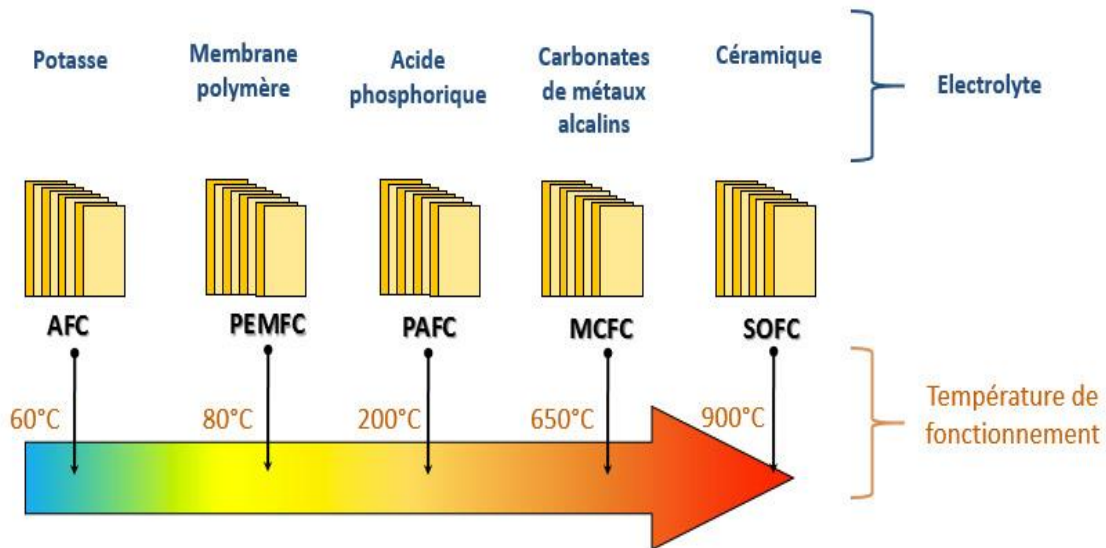


Figure 2.3 : Les températures de fonctionnement des types de pile. [7]

II.4 Les avantages et la durabilité des piles :

II.4.1 Les avantages des piles :

Les piles possèdent plusieurs avantages qui les remettent parfaitement utilisables et indispensable dans notre vie, on peut les résumer dans les points suivants :

II.4.1.1 De bons rendements énergétiques :

Actuellement, le rendement de conversion en énergie électrique varie selon le type de pile et est généralement supérieur à 50 %. L'énergie non convertie en énergie électrique est émise sous forme de chaleur et est évacuée sous forme d'eau chaude ou de vapeur. Mais alors que dans les grandes centrales de production d'électricité la chaleur est perdue, ici elle est valorisante.

En effet, dans les installations de combustion classique, ce rendement proche de 50 % n'est obtenu que dans de très grandes centrales. Si l'on réduit la taille de l'installation, ce rendement de conversion va fortement chuter. Le rendement électrique d'une pile à combustible n'est quant à lui pas dépendant de la taille de l'installation.

Ceci va permettre la construction de petites unités, très proches des utilisateurs, qui non seulement fourniront l'énergie électrique mais également l'eau chaude qui pourra, par exemple, être utilisée pour le chauffage domestique. Le rendement global va alors pouvoir grimper à 80-90 %.

Dans le domaine des transports, l'intérêt énergétique doit être évalué en comparaison avec d'autres systèmes et la comparaison est délicate puisque peu de véhicules équipés de piles à combustible ont circulé.

Les chiffres fournis sont donc des ordres de grandeur généralement admis par les spécialistes.

Une première comparaison peut être faite à partir des rendements maximaux :

- Un moteur thermique d'automobile a un rendement qui varie entre 25 % et 30%
- Une pile à combustible à membrane a un rendement qui varie entre 40 % (fonctionnement avec reformeur) et plus de 50 % (fonctionnement à l'hydrogène pur).

Le fait que les piles à combustibles aient un fort rendement énergétique, elles ont donc besoin de peu de combustible et sont donc économiques et écologiques : un atout essentiel notamment pour des applications dans l'industrie. [8]

II.4.1.2 Protègent l'environnement :

De la production à la consommation, la pollution émise lors de l'utilisation de méthanol est 97% moins importante que si on emploie un carburant tel que l'essence.

Les véhicules à méthanol ne produisent presque aucune émission :

- de gaz à effet de serre,
- de monoxyde de carbone (99% moins qu'un véhicule à essence).

Les véhicules à méthanol ne produisent aucune émission :

- d'oxyde d'azote,

- de particules,
- de poussières
- de sulfates.

Les qualités environnementales des piles à combustible et leur excellent rendement contribueraient, là où elles sont utilisées en remplacement de systèmes traditionnels, à l'amélioration de la qualité de l'air et à la réduction des émissions de gaz à effet de serre (CO₂). C'est pourquoi, qu'il s'agisse de propulsion automobile ou d'installations fixes, le recours à la pile à combustible pourrait être une contribution essentielle au respect des engagements de Kyoto mais aussi une preuve que ces objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre peuvent être une source de développement de nouvelles activités industrielles et de service, génératrices d'emplois de qualifications très diverses. [8]

II.4.1.3 Silencieuses :

Le cœur d'une pile n'émet pas de bruit, son fonctionnement est silencieux contrairement aux moteurs ou aux turbines à gaz, seule la ventilation, le convertisseur et la circulation des fluides sont audibles (compresseurs, pompes, ventilateurs) : un atout pour réduire la pollution sonore des villes...

II.4.1.4 Peu encombrantes :

La technologie moderne - la miniaturisation - a permis de résoudre un handicap majeur de la pile : son encombrement. Les dernières recherches ont amené une miniaturisation telle que la pile, tient sans problème dans une " classe A ", sans diminuer l'espace du coffre ou des passagers. Sans oublier des prototypes de piles ou accumulateurs pour téléphone et ordinateurs portables qui ont fait leur apparition sur le marché.

II.4.1.5 Fonctionnent à basse température :

Pour les applications mobiles, la température de l'intérieur du moteur n'atteint que 80° C au maximum alors que la température du cœur d'un moteur diesel est de plus de 1000° C. La température d'échappement des gaz de la pile est de 110° C contre 800° C pour un moteur traditionnel. Cet avantage augmente d'autant plus le nombre et la diversité d'applications des piles à combustible.

II.4.1.6 Pas ou peu d'entretien :

La pile à combustible ne provoque aucun mouvement : il n'y a donc pas d'usure et elle ne nécessite, par conséquent, aucun entretien. Ces données restent cependant théoriques compte tenu de la courte existence de la pile. C'est pour cela que de nombreuses expériences sont en cours aujourd'hui.

II.4.2 La durabilité des piles :

Il existe deux grandes catégories de piles : les piles primaires non-rechargeables et les piles secondaires (accumulateurs) qui peuvent être rechargées jusqu'à mille fois.

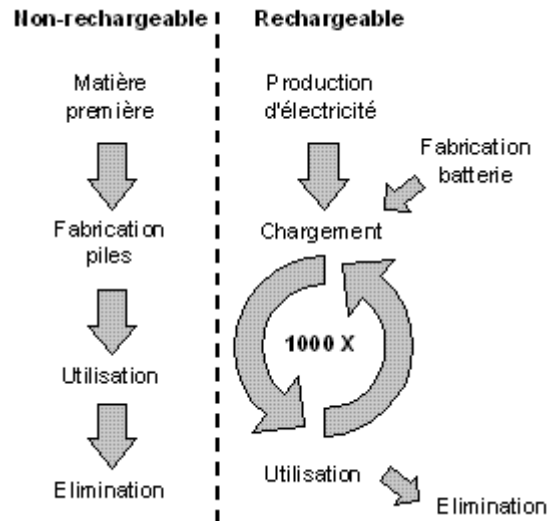


Figure 2.4 : cycle de piles non-rechargeables et les piles rechargeables. [8]

II.4.2.1 Les principales piles primaires :

La pile zinc/carbone : pile à capacité de stockage limitée, elle n'est utilisée que dans des appareils à faible consommation d'énergie (radio, calculette, télécommande, réveil).

La pile alcaline : pile très performante, avec une grande capacité de stockage et une longue durée de vie (adaptée pour le walkman, les lampes torches, les flashes).

La pile à oxyde d'argent : généralement sous forme de pile bouton, elle est adaptée pour les petits appareils comme les montres ou les calculettes.

La pile au lithium : pile à capacité de stockage élevée, de 2 à 7 fois celle d'une pile alcaline. Elle peut être utilisée pour des appareils gourmands en énergie (appareils photos numériques, caméscopes) ou pour assurer une longue durée d'utilisation d'un appareil à faible consommation (montre, détecteur de fumée, etc...).

II.4.2.2 Les principales piles secondaires :

La pile rechargeable au nickel-cadmium (NiCd) : pile rechargeable la plus courante, elle convient pour la plupart des usages domestiques. Elle contient cependant une quantité relativement importante d'un métal toxique, le cadmium, et possède un effet mémoire important (sa capacité maximale est réduite si elle est rechargée avant décharge complète).

La pile rechargeable nickel-métal-hydrure (NiMH) : Cette pile a une puissance énergétique qui dépasse de 20 à 30% celle de la pile NiCd. Sa puissance et sa longévité sont supérieures, elle se décharge moins vite et ne présente pas d'effet mémoire.

La pile rechargeable lithium-ions : Elle est principalement utilisée pour les GSM, les ordinateurs portables, les caméscopes, etc. Cette batterie a comme principal avantage une grande capacité de charge pour un faible poids.

La pile alcaline rechargeable : Cette pile doit être utilisée et rechargée de manière très régulière et précise. De ce fait, elle est malheureusement difficile à utiliser pour le consommateur et elle ne se recharge théoriquement qu'une centaine de fois.

Pour illustrer les différents cycles de vie possibles, nous pouvons suivre ci-dessous les différentes étapes de la vie d'une pile primaire (la pile alcaline) et d'une pile secondaire (la pile au nickel-cadmium), de leur production à leur élimination en passant par leur utilisation. L'alimentation électrique directe à partir du réseau est présentée pour comparaison.

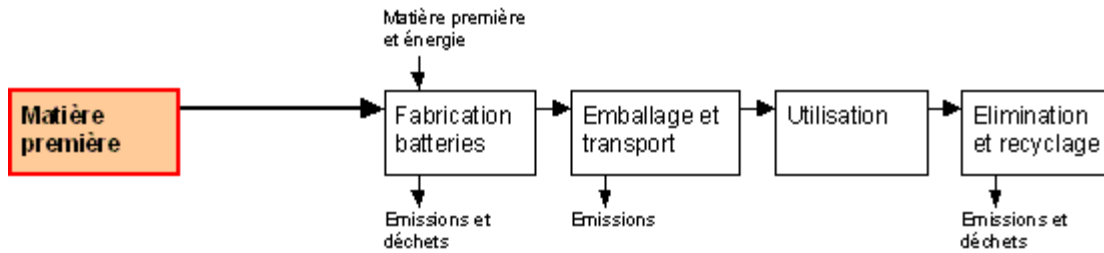


Figure 2.5 : Cycle de vie des piles primaires (non rechargeables). [8]

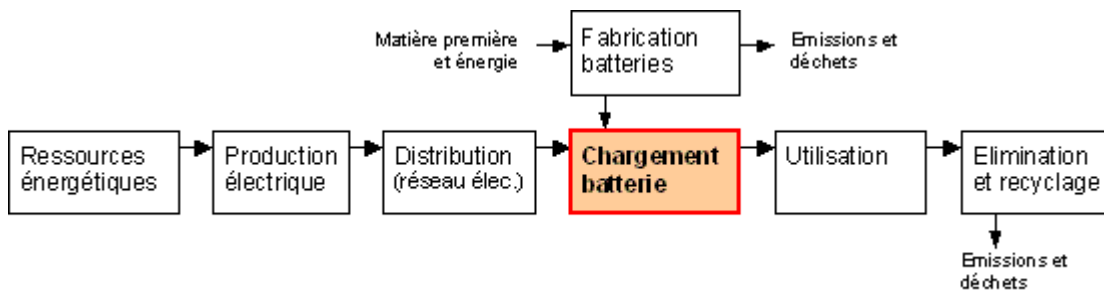


Figure 2.6 : Cycle de vie des piles secondaires (rechargeables, accumulateurs). [8]

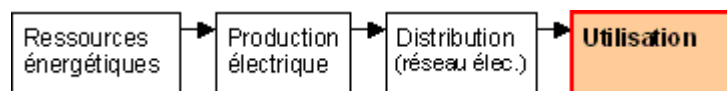


Figure 2.7 : Cycle de vie de l'alimentation directe sur le réseau. [8]

II.5 Incorporation du graphite comme anode dans les piles :

II.5.1 Le Rôle de l'Anode dans la pile :

Pourquoi les matériaux d'anode sont-ils importants ? Dans une pile, l'anode (ou électrode négative) est habituellement faite de graphite revêtu d'une feuille de cuivre. Le graphite est une pierre cristalline de couleur noire ou grise ayant une brillance métallique. En raison de sa structure électronique, il présente une conductivité élevée pouvant atteindre 25 000 S/cm² sur la surface d'un monocristal.

II.5.2 Le graphite :

Les matériaux à base de graphite ont été adoptés comme matériaux d'anode des batteries rechargeables commerciales parce qu'ils peuvent intercaler et dés intercaler réversiblement les ions lithium. Fig. [8]

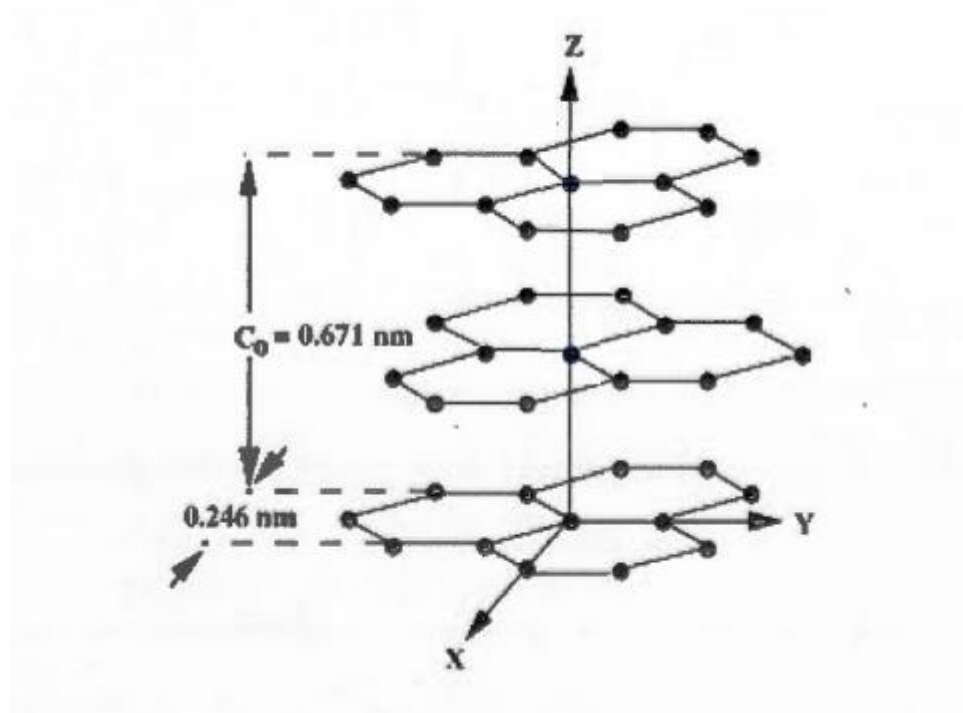


Figure 2.8 : La structure de graphite.

Le graphite est constitué de feuillets hexagonaux (graphène) empilés selon l'ordre ABA, séparés de 3.354 Å le long de la direction de leur normale. Chaque atome de carbone est fortement lié par trois liaisons covalentes de type sp^2 pour ses électrons sp^2 , et une liaison covalente de type $1t$ pour son autre électron p . À cause de la faiblesse des liaisons qui unissent les feuillets de graphène, le graphite peut former certains alliages par un mécanisme d'intercalation. L'alliage LiC_6 est ainsi formé par l'intercalation des ions lithium, ceux-ci modifient le type d'empilement des feuillets de graphène (empilement AAA) et augmente légèrement la distance entre ceux-ci. [9]

II.6 Les différentes formes du graphite incorporés dans les piles :

Les graphites qui sont incorporés dans les piles se présentent sous deux formes :

II.6.1 Le graphite naturel :

Les graphites naturels sont extraits dans les mines. A Madagascar, le graphite se trouve, dans la plupart des cas, en paillettes dans des paragneiss divers : les micaschistes, le gneiss, le rhondalite, le leptynite et dans des migmatites. Les couches de graphite sont nombreuses et parfois épaisses. L'épaisseur peut atteindre jusqu'à 10 à 20 mètres.

Le raffinage, qui se fait par flottation résultant de la réduction du minerai en morceau, permet d'obtenir une teneur en carbone variant de 80 à 98 %.

II.6.2 Le graphite artificiel :

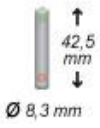






Le graphite artificiel est obtenu pour la première fois en 1842 par Robert Wilhem BUNSEN (1811-1899), un professeur d'université d'HEIDELBERG dans l'ouest de l'Allemagne.

Le graphite artificiel est obtenu par chauffage du charbon de houille. E.G. ACHESON, en 1895, avait mis au point la production industrielle du graphite par four électrique. Principalement, les matières premières utilisées sont le coke de pétrole, les cokes de brai, l'antracite calciné et les graphites récupérés lors de l'usinage de pièces en graphite, également recyclés.

II.7 Les principaux modèles utilisés :

On trouve sur le marché plusieurs sortes de piles de composition et de format différents mais chacune à son utilisation précise. Ainsi, on distingue les piles alcalines des piles salines et encore des piles au lithium ou des piles Nickel-Métal-Hydrure.

Tableau 2.1 : les caractéristiques de piles plus utilisées. [11]

							
Appellation	AAAA	AAA Micro	AA Mignon	C Baby	D Mono	E E-Bloc (PP3)	4,5 V Normal
Technologie							

Alcaline	LR61 E96	LR03	LR6	LR14	LR20	6LR61 6LF22 6LP3146 LR22	3LR12
Lithium		FR03 L92	FR6 L91			1604LC CR-V9	
Saline		R03	R6	R14	R20	6F22	3R12
Rechargeable		HR03	HR6	HR14	HR20	HR22	
Tension							
Jetable	1,5 V	1,5 V	1,5 V	1,5 V	1,5 V	9 V	4,5 V
Rechargeable	1,2 V	1,2 V	1,2 V	1,2 V	1,2 V	8,4 V	3,6 V

II.7.1 Les piles alcalines :

Les piles alcalines sont de loin les plus utilisées dans le monde. Le zinc et le dioxyde de manganèse contenus à l'intérieur fournissent une énergie suffisamment efficace pour alimenter n'importe quel genre d'appareil, même les plus gourmands en énergie. C'est cette polyvalence qui fait tout le succès de la pile alcaline. En France, les ventes de pile alcaline représentent à elles seules plus de deux tiers du marché. [10]

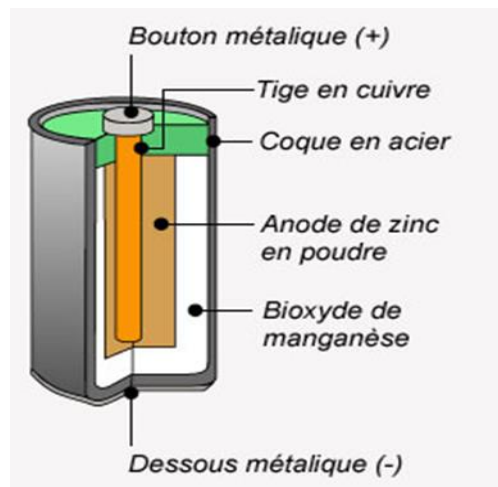


Figure 2.9 : Les piles alcalines. [11]

II.7.2 Les piles salines

Les piles salines sont pour leur part plus adaptées à des appareils électriques nécessitant une faible énergie comme par exemple un réveil ou une peluche. Pour alimenter des appareils nécessitant plus de puissance, la pile saline montre alors des problèmes de performance. Le gros avantage de ce type de pile, c'est son faible coût contrairement aux piles à lithium. Les piles en question ne sont pas adaptées à un usage quotidien, mais plutôt à des produits spécifiques. [6]

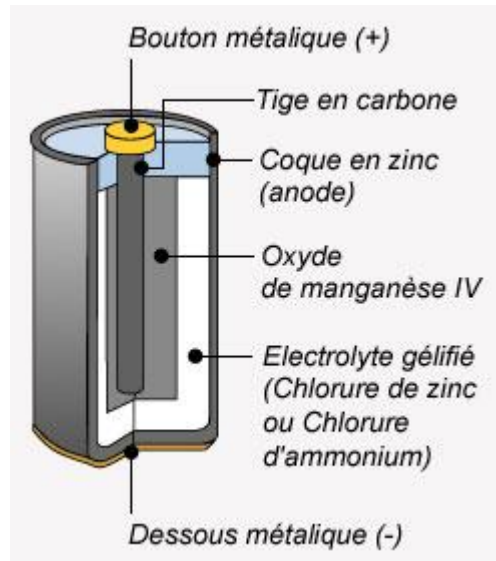


Figure 2.10 : Les piles au lithium. [11]

II.7.3 La pile au lithium :

La pile au lithium possède les caractéristiques inverses d'une pile saline : son prix d'achat est supérieur aux autres types de piles, mais ses composants permettent d'alimenter efficacement et durablement des appareils énergivores. Ces attributs font de la pile au lithium une pile de luxe, mais également la moins vendue à l'heure actuelle. [11]

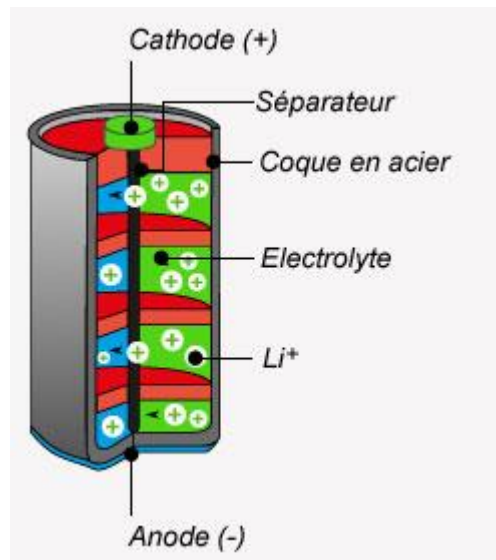


Figure 2.11 : Les piles au lithium. [11]

II.7.4 Les piles Nickel-Métal-Hydrure (batteries rechargeables) :

Les batteries dotées de la Ni-mh peuvent permettre 10 h d'utilisation de l'appareil, il est également possible d'aller jusqu'à 15h ! Ce type de technologie est très aimé car elle ne contient aucun composant polluant comme le plomb ou le cadmium. Elle est donc plus respectueuse de l'environnement par rapport aux autres catégories de piles. Avant de recharger ce type de pile, il faudra veiller à ce qu'elle soit bien déchargée. En effet une mauvaise décharge de celle-ci peut causer un effet mémoire.

L'effet mémoire est un endommagement de l'accumulateur électrique. Il se caractérise par le fait que votre appareil ne livre plus toute l'énergie qu'il possède car si vous l'avez mis en charge avant qu'il soit totalement déchargé, il mémorise un seuil d'épuisement. Autrement dit, à long terme, on ne pourra plus pomper toute l'énergie de l'accumulateur électrique jusqu'au fond, il ne livrera donc plus autant d'énergie et ne durera plus aussi longtemps qu'une batterie rechargeable en bon état. [11]

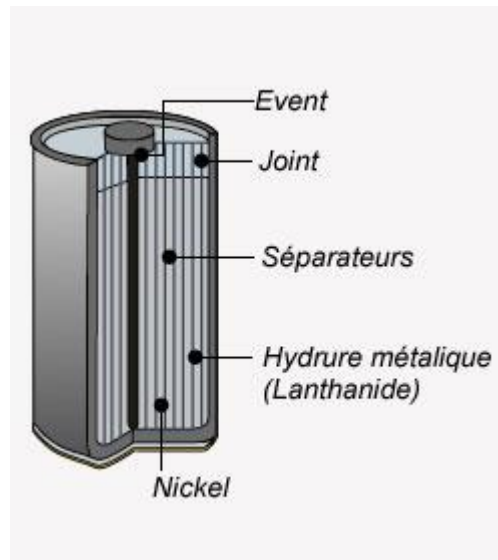


Figure 2.12 : Les piles Nickel-Métal-Hydrure. [11]

III. CHAPITRE 3 : Efficacité énergétique des piles

III.1 Les méthodes de mesure de l'efficacité énergétique :

L'énergie électrique d'entrée de la batterie par unité de surface d'électrode (J / m²) pendant le processus de charge du temps 0 à t est calculée à partir de l'intégration temporelle de la tension de la cellule multipliée par la densité de courant d'entrée de la cellule, comme indiqué dans l'équation 1. Le total la génération de chaleur irréversible par unité de surface d'électrode (J / m²) pendant le processus de charge du temps 0 à t est également calculée à partir de l'équation 2. Dans cette équation, le taux total de génération de chaleur irréversible par unité de volume de la cellule est intégré le long de l'épaisseur de cellule (direction de l'axe x) au fil du temps. [12]

$$E_{in} = \int_0^t V_{charge} * i_{charge} * dt \dots\dots\dots (1)$$

$$Q_{tot, irréversible, charge} = \int_0^t \int_0^\delta Q_{tot, irréversible, charge} * dx * dt \dots\dots\dots (2)$$

L'épaisseur de la cellule, δ , dans l'équation 2 est obtenue à partir de la somme des épaisseurs du collecteur de courant d'anode, d'anode, de séparateur, de cathode et de collecteur de courant de cathode.

Les sources de génération de chaleur irréversible dans différents composants de la batterie ont déjà été identifiées et formulées par d'autres chercheurs, comme présenté dans le tableau 1. [12]

$$Q_{tot, irréversible} = Q_{cc, anode} + Q_{cc, cathode} + Q_{sep} + Q_{act, conc, anode} + Q_{act, conc, cathode} + Q_{ohm, anode} + Q_{ohm, cathode} \dots\dots\dots (3)$$

Tableau 3.1 : Sources de génération de chaleur irréversible dans différents composants des batteries lithium-ion. [12]

Source de production de chaleur	Equation
Génération de chaleur irréversible dans le collecteur de courant d'anode en raison de la polarisation ohmique électronique	$Q_{cc, anode} = \sigma_{cc, anode} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^2$
Génération de chaleur irréversible dans le collecteur de courant cathodique en raison de la polarisation ohmique électronique	$Q_{cc, cathod} = \sigma_{cc, cathod} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^2$
Génération de chaleur irréversible dans le séparateur en raison de la polarisation ohmique ionique	$Q_{sep} = \sigma_{electrolytr, Brug} \left(\left(\frac{\partial \phi_2}{\partial x}\right)^2 + \frac{2RT}{F} (1-t_+) \frac{\partial(\ln c_{Li})}{\partial x} \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial x}\right) \right)$
Génération de chaleur irréversible dans l'anode due à	$Q_{act, conc, anod} = A_{ano} i_{loc, ano} (\phi_{1, ano} - \phi_{2, ano} - E_{rev, ano})$

la fois aux polarisations d'activation et de concentration	
Génération de chaleur irréversible dans la cathode due à la fois aux polarisations d'activation et de concentration	$Q_{act,conc,cath} = A_{cath} i_{loc,cath} (\phi_{1,cath} - \phi_{2,cath} - E_{rev,cath})$
Génération de chaleur irréversible dans l'anode due aux polarisations ohmiques ioniques et électroniques	$Q_{ohm,ano} = \sigma_{ano} \varepsilon_{ano}^{Brug} \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial x}\right)^2 - \sigma_{electrolytr} \varepsilon_{ano}^{Brug} \left(\left(\frac{\partial \phi_2}{\partial x}\right)^2 + \frac{2RT}{F}(1-t_+^0) \frac{\partial(\ln c_{Li})}{\partial x} \frac{\partial \phi_2}{\partial x}\right)$
Génération de chaleur irréversible dans la cathode due aux polarisations ohmiques ioniques et électroniques	$Q_{ohm,cath} = \sigma_{cath} \varepsilon_{cath}^{Brug} \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial x}\right)^2 - \sigma_{electrolytr} \varepsilon_{cath}^{Brug} \left(\left(\frac{\partial \phi_2}{\partial x}\right)^2 + \frac{2RT}{F}(1-t_+^0) \frac{\partial(\ln c_{Li})}{\partial x} \frac{\partial \phi_2}{\partial x}\right)$

L'énergie électrique fournie par la batterie par unité de surface d'électrode pendant le processus de décharge du temps 0 à t est calculée à partir de l'équation 4, qui est l'intégration temporelle de la tension de la cellule multipliée par la densité de courant tirée de la cellule. La génération totale de chaleur irréversible par unité de surface d'électrode pendant le processus de décharge du temps 0 à t peut également être calculée à partir de l'équation 5. Dans cette équation, le taux total de génération de chaleur irréversible par unité de volume de la cellule est intégré le long de l'épaisseur de la cellule. Direction au fil du temps. [12]

$$E_{out} = \int_0^t V_{discharge} * i_{discharge} * dt \dots \dots \dots (4)$$

$$Q_{tot,irréversible,discharge} = \int_0^t \int_0^\delta Q_{tot,irreversible,discharge} * dx * dt \dots \dots \dots (5)$$

III.2 Rendement d'une pile :

Rendement d'une pile est le rapport entre l'énergie récupérée de la batterie et l'énergie fournie à la batterie, lors du retour au même état de charge de la batterie (BSOC ou SOC). Le Rendement globale de la batterie est spécifié par :

III.2.1 L'efficacité coulombique :

L'efficacité coulombique de la batterie est le rapport du nombre de charges qui entrent dans la batterie pendant la charge par rapport au nombre qui peut être extrait de la batterie lors de la décharge. Les pertes qui réduisent l'efficacité coulombique sont principalement dues à la perte de charge due à une réaction secondaire, telle que l'électrolyse de l'eau ou d'autres réactions redox dans la batterie. En général, l'efficacité coulombique peut être élevée, supérieure à 95%. [13]

$$\eta_c = \frac{Q_d}{Q_c}$$

Où :

Q_d : capacité de décharge.

Q_c : capacité de charge.

III.2.2 Efficacité ohmique :

On définit aussi l'inefficacité ohmique, comme la perte due à la résistance interne lors d'un tel cycle (retour au SOC d'origine).

Cela dépendra des courants impliqués pendant le cycle. [14]

Si l'on admet un courant de charge / décharge constant ($I_{charge} = -I_{disch}$), et une résistance identique en charge et en décharge, on a :

Chute de tension (Voltage drop) :

$$V_d = (V_{oc} + I_{charge} * R) - (V_{oc} - (-I_{disch}) * R) = 2 * I * R$$

Perte d'énergie = chute de tension * courant :

$$E_{loss} = V_d * I = 2 * I * R * I = 2 * I^2 * R$$

$$\eta_{oh} = \frac{E_{out}}{E_{int}}$$

$$\eta_{oh} = \frac{E_{int} - E_{loss}}{E_{int}} = 1 - \frac{E_{loss}}{E_{int}} = 1 - \frac{V_d * I}{V_{oc} * I}$$

$$\eta_{oh} = 1 - \frac{2 * I^2 * R}{V_{oc} * I} = 1 - \frac{2 * I * R}{V_{oc}}$$

III.2.3 Effet de la température :

Si la tension en circuit ouvert dépend de la température, il peut également y avoir un déficit d'efficacité lorsque la température au moment de la décharge est inférieure à la température lors de la charge. Cela pourrait être le cas pour une voiture électrique dans les climats froids. Dans les systèmes solaires statiques, le groupe de batteries est généralement à une température relativement stable (à l'intérieur). [14]

Enfin, nous devrions avoir :

Rendement de piles = efficacité coulombique * efficacité ohmique * efficacité de la température

$$\eta = \eta_{oh} * \eta_c * \eta_T$$

III.3 Temp de séjour d'une pile :

En 1897, W. Peukert a établi une relation entre la capacité de la batterie et le courant de décharge des batteries au plomb-acide. Son équation prédit la quantité d'énergie qui peut être extraite d'une batterie. À des courants de décharge plus élevés (taux de décharge élevé), l'efficacité de la batterie diminue et, par conséquent, moins d'énergie est fournie. L'équation de Peukert s'exprime comme suit :

$$C_p = I^p * t$$

où I est le courant de décharge en ampères (A), t est l'autonomie en heures (h), p est l'exposant de Peukert qui est constant pour une batterie spécifique et dépend de la chimie de la batterie, et C est la capacité de la batterie de Peukert en ampères-heures (Ah) qui est supposée constante.[15]

Peukert's battery capacity is the capacity recorded at 1A of discharge current, whereas, nowadays battery capacity for lead acid batteries is usually recorded for 20 hour discharge time . Therefore, for capacities other than 1A, Peukert's equation needs to be adjusted to accommodate other discharge currents :

$$t = \frac{t_{ref}^{1-p} * C^p}{I^p} = \frac{t_{ref} \left(\frac{C}{t_{ref}}\right)^p}{I^p} = \frac{C \left(\frac{t_{ref}}{C}\right)^{1-p}}{I^p} = \frac{C \left(\frac{C}{t_{ref}}\right)^{p-1}}{I^p}$$

Où C'est la capacité de la batterie et tref est le temps de décharge indiqué dans la fiche technique ou sur la plaque signalétique de la batterie. En utilisant l'une des équations susmentionnées, l'exposant de Peukert peut être calculé en utilisant la méthode des « deux points de données » comme suit :

$$p = \frac{\log(t_2) - \log(t_1)}{\log\left(\frac{C_1}{t_1}\right) - \log\left(\frac{C_2}{t_2}\right)} = \frac{\log(t_2) - \log(t_1)}{\log(I_1) - \log(I_2)}$$

III.4 Recueil de quelques données des piles à base de graphite :

Il existe un grand nombre de paramètres de batterie. Selon l'application pour laquelle la batterie est utilisée, certains paramètres sont plus importants que d'autres. Les caractéristiques électriques d'une batterie définissent ses performances. Et les propriétés physiques ont un impact important sur la taille et le poids globaux du produit qu'il alimentera.[16]

Les principales propriétés et spécifications du Ni-Cd, du Ni-MH, du plomb-acide et du Li-Ion seront présentées dans un tableau pour faciliter la comparaison :

Tableau 3.2 : Les principales propriétés et spécifications du Ni-Cd, du Ni-MH, du plomb-acide et du Li-Ion. [16]

Spécification	Lead Acid	NiCd	NiMH	Li-ion
---------------	-----------	------	------	--------

Spécifique énergie Densité (Wh/Kg)	30-50	45-80	60-120	150-190	100-135	90-120
Interne résistance (mΩ)	<100 12V pack	100-200 6V pack	200-300 6V pack	150-300 7.2V	25-75 Per Cellule	25-50 Per Cellule
Cycle life (80% décharge)	200-300	1000	300-500	500-1000	500-1000	1000-2000
Fast charge time	8h-16h	1h	2h-4h	2h-4h	1h moins	1h ou moins
Over charge tolérance	high	Modérer	Faible	Faible, ne peut pas tolérer une charge d'entretien		
Self décharge mois (room temp)	5%	20%	30%	<10%		
Cellule voltage(nominal)	2V	1.2V	1.2V	3.6V	3.8V	3.3V
Charge cutoff voltage (V/ Cellule)	2.40-2.25	Full charge détection by voltage sénateur		4.20		3.60
Décharge cutoff voltage(V/cell.1C)	1.75	1.00		2.50-3.00		2.80
Meilleur résultat du courant de charge de pointe	5C 0.2C	20C 1C	5C 0.5C	>3C <1C	>30C <10C	>30C <10C
Charge température	-20 to 50°C	0 to 45°C		0 to 45°C		
Décharge température	-20 to 50°C	-20 to 65°C		-20 to 60°C		
La maintenance nécessite	3-6 mois (garniture chg)	30-60 jour(déchargé)	60- 90jour(décharge)	Non requis		
La sécurité exige	Thermiquemen t stable	Protection par fusible thermiquement stable commune		Circuit de protection obligatoire		
Utilisé depuis	1800	1950	1990	1991	1996	1999

IV. Chapitre 4 Innovation technologique des piles à base de graphite

IV.1 Conception de nouvelles générations de piles à base de Graphene :

Durant ces dernières années les recherches se sont poursuivies dans le domaine des piles alcalines à base de graphite et cela afin d'améliorer le rendement mais aussi d'aboutir à des modèles de piles à base de composants non toxique pour l'environnement. la modification structurale du graphite en Graphene.

Les travaux de recherches de Zu et al,2015 sont montrés que les couples lithium-soufre et lithium-air offrent des efficacités énergétiques supérieur par rapport aux piles à base de lithium ce qui favorise la possibilité de fabriqué de nouvelle génération de piles Le graphène est considéré comme un nanomatériau bidimensionnel ayant de très bonnes propriétés tel que la conductivité électronique, la résistance mécanique .mais aussi la possibilité de servir comme support pour les couples lithium souffre, ce qui permettra d'offrir une longue durée de vie dans les deux batteries Li-S et des batteries hybrides Li-air. [20]

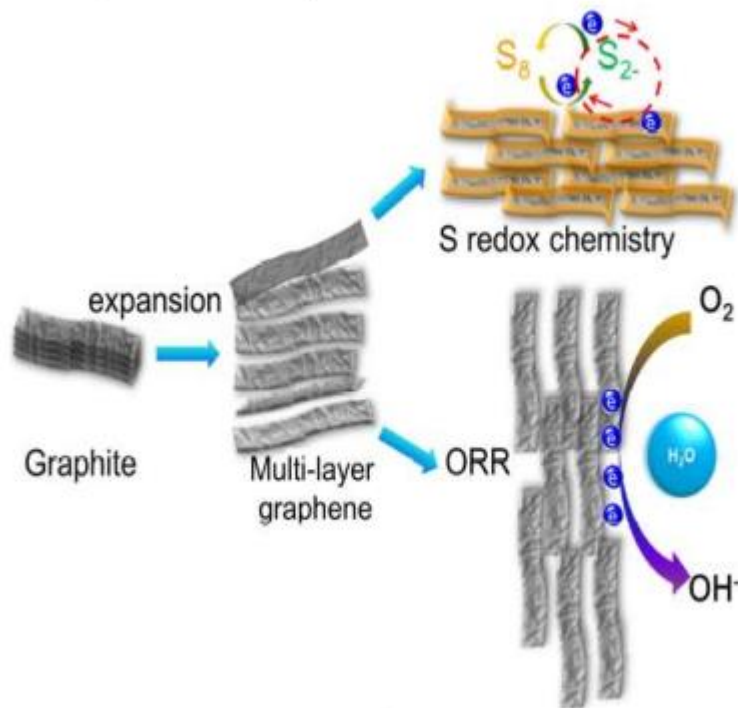


Figure IV.1 : Principe de base de création de nouveau matériaux à base de graphène [20]

IV.2 Développement d'électrolyte à base de lithium :

Satu et al ,2019 ont testés les possibilités d'inclure des électrolytes standards pour les piles des ions lithium et qui sont composées de de la structure LiPF₆ dans un mélange de solvants carbonates organiques, qui comprend généralement de l'éthylène carbonate (EC) et carbonates de dialkyle. Le travail de recherche a permis de comprendre la nanostructure des films riches en LiF et du mécanisme du transport des ions lithium, ce qui permet d'améliorer le rendement énergétique des piles. [21]

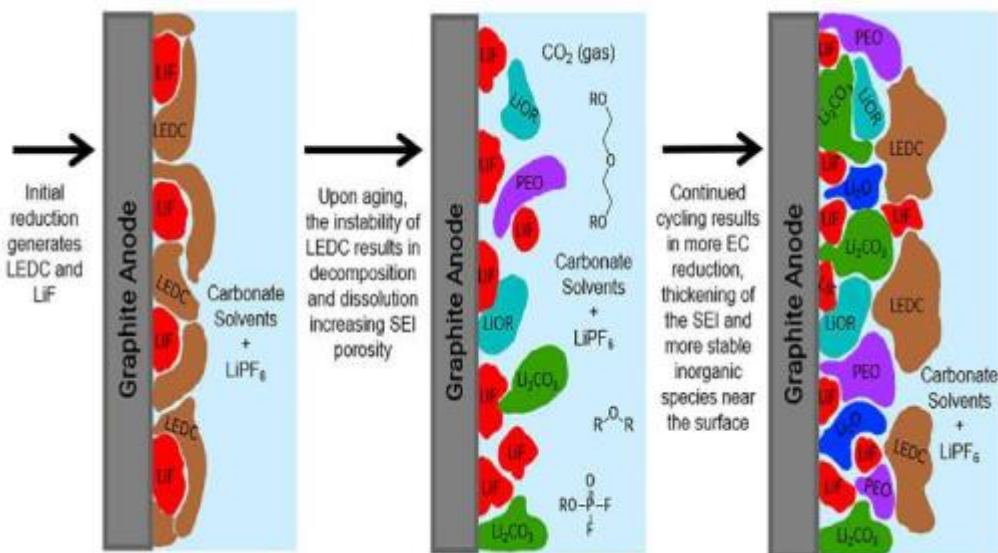
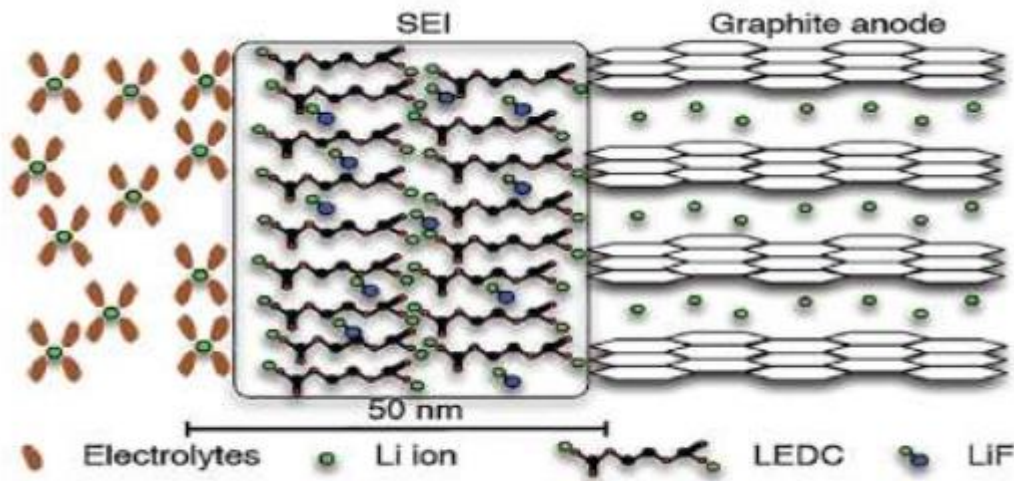


Figure IV.2. : Mécanisme d'inclusion de l'électrolyte sur l'anode de graphite [21]

IV.3 Création d'électrodes bipolaire :

les électrodes bipolaires (BEs) sont capables d'améliorer la spécificité puissance, en simplifiant les composants des piles et en réduisant les coûts de fabrication pour batteries rechargeables. En se concentrant sur les principes fondamentaux et les applications de BEs dans les batteries rechargeables, l'utilisation rationnelle des BEs d'un universitaire perspectif est considérée. Les progrès et les défis des BE sont discutés et résumé en détail. Les techniques et matériaux clés pour permettre les EB sont mis en évidence et une perspective pour

les orientations futures des EB qui impliquent concepts émergents, tels que les appareils portables, les batteries entièrement à semi-conducteurs, les, la fabrication par pulvérisation et les batteries secondaires recyclables sont également présentées. [22]

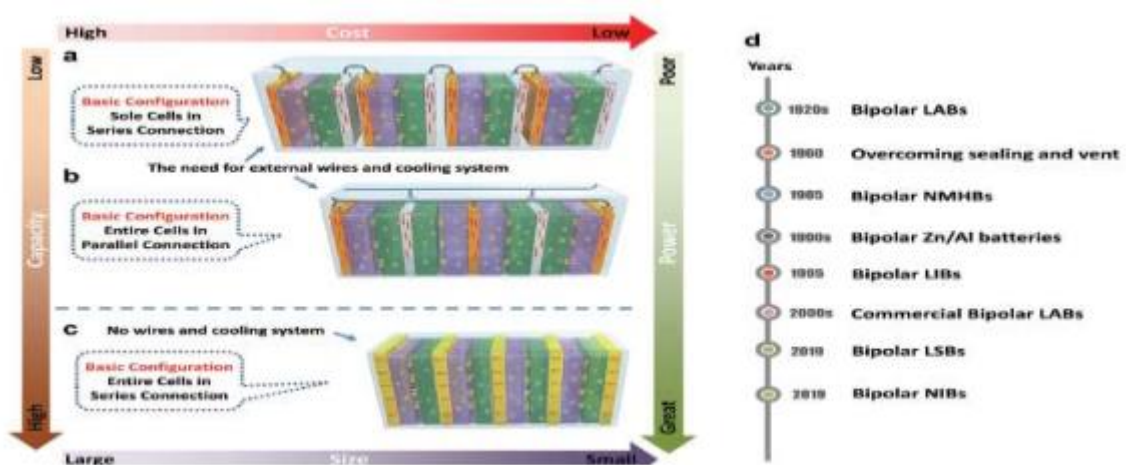


Figure IV.3 : historique des électrodes bipolaires [22]

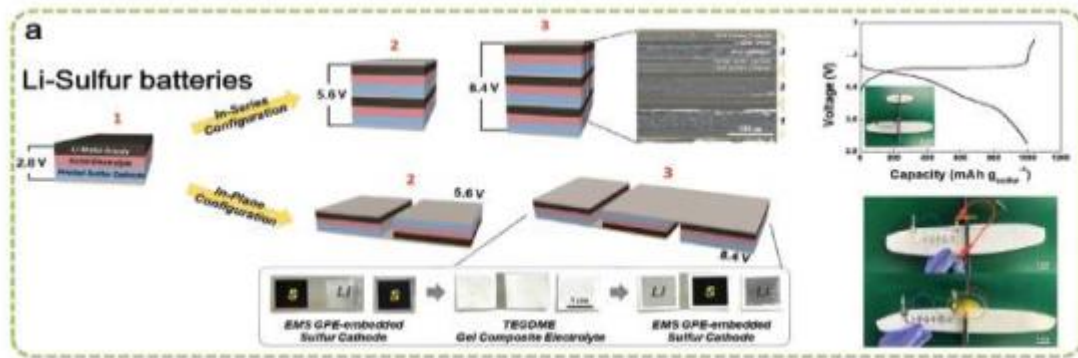


Figure IV.3 :Principe de base de création d'un bipolaire dans les piles Li-S [22]

V. Conclusion et recommandation :

L'industrie des piles a base de graphite est considéré comme un axe important pour le secteur d'énergie dans le monde ,Dans ce modeste travail de recherche ,nous avons effectué une revue bibliographiques sur les différents piles à base de graphites et leur conception ainsi que les notions fondamentales en relation avec la chimie du graphite ,et son impact sur la conductivité des anodes des piles .Nous avons aussi évoqué les différentes configurations des piles et leur impact sur l'efficacité énergétique .la synthèse bibliographique nous a orienter vers des connaissances fondamentales sur les combinaisons entre le graphite et le lithium mais avec d'autre cations .Cependant ,il est a souligné que le changement radicale d'une configuration atomique à une autre aura une influence significative sur l'efficacité énergétique y compris le taux de charges transféré mais aussi bien la durée de la pile .Les recherches innovantes dans ce domaine assez riche ont montrés qu'il est tout a fait possible d'améliorer l'efficacité énergétique des piles en se basant essentiellement sur la modification du graphite en graphène par phénomène d'expansion en présence des couples li-S ou Li Air d'où l'effet sur l'aspect catalytique du graphène ,d'autre part ,il est aussi possible de créer de nouvelles

espèces combiné au lithium qui vont servir sans le transfert de charge au niveau de la structure cristalline du graphite. Il a été prouvé aussi que la création des bipôles permettra de garantir un meilleur chargement des piles mais aussi d'augmenter leur durée de vie.

Compte tenu de l'importance de ce créneau important qui est lié à la conservation d'énergie, notre pays devra favoriser la recherche sur les piles pour les futurs défis énergétiques mais aussi pour promouvoir le recyclage de ces piles et d'essayer de favoriser les recherches sur la chimie verte et ces applications dans l'industrie des piles.

Références :

- [1] Hugh O. P. HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES Properties, Processing and Applications (1993). P 33 43
- [2] CHUNG.D. D. L. Review Graphite Composite Materials Research Laboratory, State University of New York at Buffalo. (2002). P 1475
- [3] G. N. DASH. SATYA R. PATTANAIK. SRIYANKA B. Graphene for Electron Devices: The Panorama of a Decade.(2014).P 78
- [4] énergie et ressources naturel, Graphite : propriété usage et type de gisement.
<https://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie/mineraux/mineraux-proprietes-graphite.jsp#:~:text=Le%20graphite%20est%20utilis%C3%A9%20en,rayons%20X%20et%20des%20%C3%A9lectrons>
- [5] Nathalie Hugot. Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons : catalyseurs à base de tungstène supportés sur un dérivé du graphite expansé. Autre. Université de Lorraine, 2013.
- [6] Simply science, comment fonctionne une pile <https://www.simplyscience.ch/archives-enfants/articles/comment-fonctionne-une-pile.html>
- [7] hydrogen to system, Quels sont les différents types de piles et leurs applications [https://www.h2sys.fr/fr/technologies/pile-a-combustible/Lespilesalcalines\(AFCalkaline\)](https://www.h2sys.fr/fr/technologies/pile-a-combustible/Lespilesalcalines(AFCalkaline))
- [8] <http://pileacomcombustible.free.fr/avantages.htm#haut>
- [9] <https://www.vd.ch/themes/environnement/durabilite/dd-au-travail/fiches-cycles-de-vie/cycles-des-piles/>
- [10] <https://www.fournisseurs-electricite.com/guides/conseils/choisir-format-piles-batteries#LR6>
- [11] <https://www.abix.fr/pile#saline>
- [12] Siamak F. Ashkan N. Introducing the energy efficiency map of lithium-ion batteries. December 2018. P (235).
- [13] Seyed S M. Schaltz E. Søren K K. Effect of Current Rate and Prior Cycling on the Coulombic Efficiency of a Lithium-Ion Battery. August 2019. P (7).
- [14] https://www.pvsyst.com/help/battery_efficiency.htm#:~:text=We%20define%20the%20coulombic%20efficiency,97%25%20for%20Lead%20Acid%20batteries.&text=We%20define%20also%20the%20ohmic,return%20to%20the%20original%20SOC
- [15] P.H. Wiley. Stelios. I. K.P. Valavanis. Battery Capacity and Discharge Current Relationship for Lead Acid and Lithium Batteries. June 2016. P (3).
- [16] <https://www.pveducation.org/pvcdrom/battery-characteristics/summary-and-comparison-of-battery-characteristics>

[17] Yuqi Li, Yaxiang Lu, Philipp A, M-M Titirici, Yong-Sheng Hu, Chimie d'intercalation du graphite : métal alcalin ions et au-delà, January 2019.

[18] <https://www.cfccarbon.com/news/structure-of-the-graphite-crystal-2.html>

[19] Alex Y S, Chun K C, Martin P, Refinements to the structure of graphite oxide: absolute quantification of functional groups via selective labelling,