

## **Une pile, qu'y a-t-il à l'intérieur d'une pile, qu'est-ce qu'on y voit quand elle est ouverte ?**

---

Ce document a été construit à la suite de l'introduction des nouveaux programmes dans les classes de 4<sup>me</sup> des Collèges. De plus, il peut illustrer les phénomènes d'oxydo-réduction étudiés dans les classes de 1<sup>re</sup> des lycées mais surtout il se veut actualiser l'enseignement relatif aux piles à quelque niveau que ce soit. Il a été réalisé à partir d'éléments obtenus auprès de divers fabricants de piles et plus spécialement de Cipel-Mazda et de Duracell-Mallory.

### **POURQUOI S'INTERESSER AUX PILES ?**

Le marché des piles est mondialement fort important.

En France, chaque année, 600 millions de piles environ sont vendues. Le marché approche 1 milliard de francs. De 1977 à 1980, le Français est devenu le plus grand consommateur de piles dans la C.E.E. avec 11 piles par an, devançant l'Anglais (10 piles). L'Allemand et l'Italien utilisent 7 piles et le Belge 5,5. Le Français fait figure de pionnier pour la production de la pile plate de 4,5 V constituée de 3 éléments cylindriques. Il achète de plus en plus ses piles dans les grandes surfaces (69 % des ventes en 1977, 70 % en 1978, 74 % en 1979).

En 1979, les quatre fabricants français ont approximativement utilisé comme matières premières : 12 900 tonnes de zinc, 1 250 millions de bâtonnets de graphite, 11 800 tonnes de dioxyde de manganèse, 2 700 tonnes de noir d'acétylène, 5 500 tonnes de chlorure d'ammonium, 2 600 tonnes de chlorure de zinc.

Le domaine des piles appartient au commerçant plutôt qu'au scientifique.

Les appellations commerciales se veulent publicitairement aguichantes, elles ne respectent pas forcément le langage scientifique ou la logique électrochimique comme nous aurons l'occasion de le remarquer au fur et à mesure des exemples présentés. Notons qu'à la suite de VOLTA (1800), le terme pile devrait être réservé à un ensemble de cellules électrochimiques semblables empilées (pile de 4,5 V avec 3 éléments cylindriques, et surtout

pile de 9 V avec 6 éléments plats), or, le langage courant emploie improprement le terme PILE POUR UN SEUL ÉLÉMENT, tout comme les Anglais utilisent improprement le terme « battery ».

Actuellement, le commerçant classe les piles en trois catégories : piles salines, piles alcalines, piles bouton. Nous préciserons ce que recouvrent ces appellations. En 1979, la répartition du marché était la suivante :

	Europe	Amérique du Nord
piles salines .....	92	58
piles alcalines .....	4	23
piles bouton .....	4 %	19 %

De 1977 à 1980, en France, la consommation des piles salines (origine française) a diminué de 13 % tandis que celle des piles alcaline (origine américaine) augmentait de 135 %. Ce n'est que depuis 1978 que les fabricants français se sont associés pour produire français dans le domaine alcalin car jusqu'à cette date, Américains (Union Carbide possède 30 % du marché mondial des piles et Mallory) et Japonais (Hatsushita) dominaient le marché.

#### A QUOI SERVENT LES PILES ?

Les utilisations actuelles sont les suivantes :

	France	U.S.A.
Radio .....	64	20 - 25
Lampe de poche Torche .....	17	25 - 30
Jouet .....	6 - 7	10 - 15
Pendule - Rasoir .....	} 5 - 11	} 5 - 10
Montre - Réveil .....		
Calculatrice .....		
Magnétophone .....	5	15 - 20
Photographie .....	1 %	5 - 10 %

Ces divers appareils présentent une consommation variable :

Jouet	de 50 à 1 000 mA
Flash	750 mA
Caméra	} de 250 à 500 mA
Lampe de poche	
Lanterne	

Magnétophone	de 100 à 200 mA
Calculatrice LED	de 30 à 80 mA
Montre LED	jusqu'à 40 mA au moment du pulse
Radio	de 10 à 20 mA jusqu'à 50 mA pour la F.M.
Prothèse auditive	de 0,15 à 5 mA
Calculatrice LCD (*)	0,05 mA
Montre LCD (*)	0,025 mA

(\*) Affichage par cristaux liquides.

On s'attend à ce que la consommation en piles bouton augmente en Europe de par l'utilisation dans les montres. Il est probable que d'ici peu, ce marché atteindra le tiers du marché des piles pour transistor en France, comme il le fait actuellement aux U.S.A.

## QU'EST-CE QU'UNE PILE ?

### 1. Phénomènes d'oxydo-réduction et polarité des électrodes.

A partir de deux couples oxydo-réducteurs choisis convenablement, on peut créer chimiquement un courant électrique ou réciproquement, grâce à une circulation d'électrons, engendrer une réaction chimique.

On appelle électrode le collecteur d'électrons. Ce collecteur d'électrons peut participer ou ne pas participer à la réaction d'oxydo-réduction. Dans le dernier cas, on dit que l'électrode est inerte. Une électrode inerte, conductrice par définition, se trouve ajoutée à chaque fois que le constituant essentiel de la réaction électrochimique n'est pas conducteur.

Par définition, on appelle anode l'électrode où a lieu l'oxydation :



à l'anode se trouve un réducteur.

On appelle cathode l'électrode où se passe la réduction :



à la cathode se trouve un oxydant.

La polarité, au sens des électriciens, d'une même électrode est inversée selon que la pile fonctionne en générateur ou en récepteur.

— Dans le phénomène où la réaction chimique se passe spontanément : l'anode est le pôle négatif. C'est le cas d'une pile fonctionnant comme générateur.

— Au contraire, dans le phénomène d'électrolyse où l'on impose la réaction chimique, c'est la cathode qui est le pôle négatif. C'est également le cas pour une pile montée en récepteur.

— La succession de ces deux possibilités a lieu dans un accumulateur où les deux couples oxydo-réducteurs choisis conduisent à une réaction réversible. Ils peuvent fonctionner en générateur (décharge), ou en récepteur pour revenir à leur état initial (charge). Nous attribuons le terme accumulateur à cette catégorie plutôt que piles rechargeables, limitant le terme piles aux réactions irréversibles.

Dans ce qui suit, nous ne nous intéressons qu'aux piles et qui plus est, aux piles utilisées quotidiennement.

## 2. Constituants électrochimiques essentiels d'une pile.

Une pile compte 3 constituants électrochimiques essentiels :

- une anode métallique à laquelle nous associons le réducteur,
- une cathode inerte, électrochimiquement parlant, à laquelle nous joignons systématiquement l'oxydant, en général un composé oxygéné d'un métal de transition,
- un électrolyte pour assurer le passage des ions.

Pour obtenir une intensité intéressante, l'ensemble doit présenter une résistance interne la plus faible possible.

Par suite de performances électrochimiques intéressantes pour un prix de revient raisonnable depuis VOLTA (1800) et jusqu'en 1978, le réducteur employé, pour un usage commercial courant, est le métal zinc. Pour les mêmes raisons, depuis LECLANCHÉ (1866), l'oxydant qui domine le marché est le dioxyde de manganèse. Du point de vue électrolyte, ce n'est qu'après la deuxième guerre mondiale, dans les années 50, que dans le commerce l'électrolyte alcalin commence à remplacer l'électrolyte gélifié salin introduit par LECLANCHÉ.

En 1979, en Europe, 96 % des piles achetées (contre 81 % en Amérique du Nord) utilisent comme réducteur le zinc et comme oxydant unique le dioxyde de manganèse avec soit un électrolyte « salin » gélifié (92 % du marché en Europe, 58 % du marché en Amérique du Nord) soit un électrolyte alcalin (4 % contre 23 %).

Pour augmenter les performances des piles, il est tentant de prendre à l'anode un métal plus réducteur que le zinc. Dans les années 60, les espoirs convergiaient sur le magnésium. En fait, ce métal reste employé essentiellement en application militaire avec, par exemple l'eau de mer pour électrolyte admis au moment de l'emploi. Par contre, depuis 1978, on trouve dans le commerce

les piles « au lithium ». Initialement développées pour des applications militaires en télécommunication, les retombées civiles s'annoncent telles, que la nature de l'industrie des piles devrait en être modifiée dans ces années 80. La difficulté réside dans l'emploi d'un milieu non aqueux.

D'autres oxydants plus performants que le dioxyde de manganèse existent. Ce sont l'oxyde mercurique et les oxydes d'argent (argent monovalent et argent divalent). Leur limitation d'emploi réside dans leur prix de revient. Un oxydant peu coûteux est l'oxygène de l'air et le système air-zinc reprend épisodiquement un nouvel essor.

### 3. Réactions compétitives gênantes. Leur élimination, dépolariation de la cathode.

De par la présence d'un électrolyte aqueux sont à considérer à chaque électrode deux couples oxydo-réducteurs en compétition.

Ainsi, à la cathode, peuvent être réduits l'élément métallique contenu dans l'oxyde (élément manganèse du dioxyde de manganèse, élément mercure de l'oxyde mercurique, etc.) et l'ion hydrogène. Ce dernier mène à un dégagement gazeux d'hydrogène, dégagement doublement gênant :

- par la formation dangereuse d'un gaz dans une enceinte fermée,
- par la diminution de la f.é.m. ramenée de 1,50 à 0,76 V.

Pour diminuer le dégagement gazeux d'hydrogène, deux solutions sont exploitées :

a) L'oxydant présent à la cathode électrochimiquement inerte va réduire l'hydrogène malencontreusement présent. Historiquement, un des gros apports de la pile dite LECLANCHÉ réside donc en la présence du dioxyde de manganèse qui diminue la polarisation (si polarisation signifie présence de réactions gênantes empêchant le bon fonctionnement des électrodes) rendant cette pile de ce point de vue aussi efficace que la pile DANIELL.

Cette consommation de l'hydrogène est si intéressante et si importante que le dioxyde de manganèse ou les oxydes similaires sont souvent uniquement présentés dans ce rôle de « DÉPOLARISANT », alors que leur fonction première est de faire partie du couple électrochimique à la cathode.

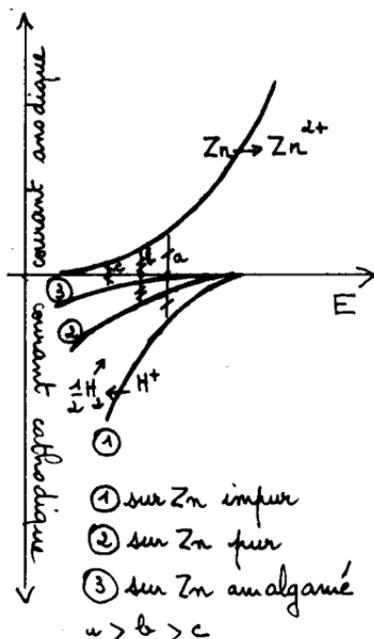
b) Le métal, réducteur anodique, peut être rendu moins réactif vis-à-vis du cation  $H^+$  en jouant sur le facteur CINÉTIQUE.

L'étude thermodynamique permet de savoir si une réaction chimique est possible, et le dégagement d'hydrogène sur le zinc l'est. Mais une réaction se déroule avec une certaine vitesse et

si cette vitesse est fort lente, la réaction semblera ne pas se produire. L'étude cinétique, très importante, devient capitale en électrochimie. Dans une série de réactions thermodynamiquement possibles et possibles dans un certain ordre, la cinétique, en favorisant certaines plus que d'autres, peut changer l'échelle de facilité de réalisations (l'électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium en est un terrain d'application mais aussi le dégagement d'hydrogène sur des métaux réputés actifs, aluminium et zinc entre autres) [1] [2].

Dans un électrolyte acide (comme nous allons le voir p. 927) d'une pile LECLANCHÉ ou dans une solution de potasse d'une pile alcaline, il devrait y avoir dégagement facile d'hydrogène. Heureusement pour l'emploi de la pile qui retient notre attention, la vitesse de dégagement de l'hydrogène sur le zinc pur est lente. On dit que la surtension (mesure expérimentale de la lenteur d'une réaction) de l'hydrogène sur le métal est importante. Cette surtension peut être encore augmentée en prenant du zinc amalgamé. Dans une pile type LECLANCHÉ, certains constructeurs rajoutent à l'électrolyte du chlorure mercurique (qui devient mercure en présence de zinc, amalgamant le zinc non oxydé dans la réaction précédente). Dans le cas des piles alcalines, on utilise de suite du zinc (en poudre) amalgamé.

Les considérations précédentes peuvent être résumées sur le graphique intensité-potentiel (mesure expérimentale de la vitesse d'oxydation anodique et de réduction cathodique).



#### 4. Réactions en surface. Comment en augmenter le rendement.

##### Dépolarisation de l'anode.

Pour rendre commode leur manipulation, éviter des fuites liquides qui abîmeraient les appareils qui les utilisent, les piles ont leurs constituants sous forme solide en ce qui concerne oxydant, réducteur et électrodes, sous forme gélifiée ou humide pour ce qui est de l'électrolyte.

La phase solide pose le problème d'efficacité du milieu réactionnel. En effet, ou bien il faut éliminer de la surface réactionnelle le produit formé afin que le constituant initial puisse continuer à réagir, ou bien il faut augmenter pour une même masse de constituants la surface réactionnelle et prendre les corps sous forme divisée.

Cette dernière façon de faire est généralisée, côté cathode, à tous les types de piles. Le dioxyde de manganèse ou les oxydes similaires sont en poudre très fine et de plus, intimement mélangés à la poudre de graphite collecteur d'électrons, et imprégnés de l'électrolyte transporteur d'ions.

Côté anode, cette méthode existe dans toutes les piles alcalines (pile dite au manganèse, piles bouton) où le zinc est en poudre, elle aussi imprégnée de l'électrolyte. Dans le cas des piles type LECLANCHÉ où le zinc sert aussi de boîtier, on ajoute le chlorure d'ammonium dans l'électrolyte (gênant dans l'absolu puisque acide donc, favorisant le dégagement d'hydrogène). En effet, le zinc va être ainsi oxydé sous la forme du composé d'addition  $Zn(NH_3)_2Cl_2$  donnant de beaux cristaux dans l'électrolyte et libérant ainsi le métal de la présence gênante de  $Zn^{2+}$  à sa surface.

Nous allons retrouver ces différentes considérations dans la description des grands types de piles que nous achetons couramment dans le commerce [3] [4].

#### I. ANODE EN ZINC, CATHODE INERTE EN GRAPHITE.

Ce paragraphe est copieux. Jusqu'en 1978, il aurait été unique. Nous allons considérer les diverses sortes de piles par rapport à l'oxydant situé dans le compartiment cathodique.

##### A. Dioxyde de manganèse.

Pour un Français, nous rappelons que ce sous-paragraphe représente 96 % de ses achats de piles.

a) Electrolyte gélifié, chlorure de zinc, chlorure d'ammonium.

Cette pile se nomme pile LECLANCHÉ, pile sèche, pile saline.

Pendant près d'un siècle, la cellule électrochimique qui a dominé mondialement le marché de la pile est due à un Français : Georges LECLANCHÉ (ingénieur de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures - brevet en 1866).

1. RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES ESSENTIELLES (fig. 1) :

ELEMENT DE PILE CYLINDRIQUE  
TYPE LECLANCHE

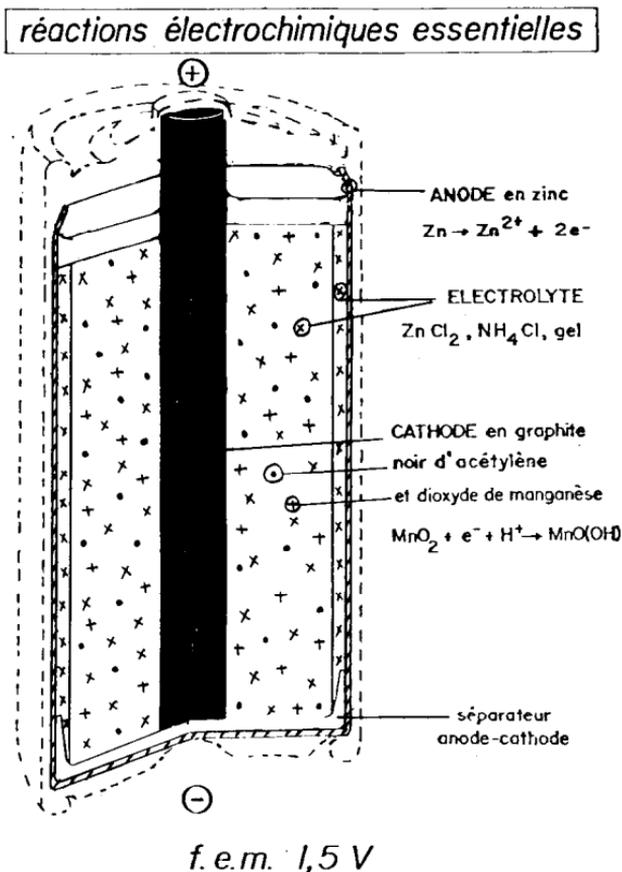


Fig. 1

— L'anode en zinc constituée du même matériau que le réducteur intervient donc dans la réaction électrochimique. Détail de construction : elle constitue de plus le boîtier. Dans l'électrolyte, on trouve un composé métallique : le chlorure de zinc.

A l'anode, on a affaire au couple  $Zn^{2+}/Zn$ .

— La cathode inerte est constituée de graphite. Comme le dioxyde de manganèse oxydant de la réaction électrochimique n'est pas conducteur, on l'utilise mélangé à du graphite et à du noir d'acétylène, le tout finement broyé pour assurer une parfaite cohésion et le meilleur passage possible des électrons vers l'oxydant.

A la cathode, on a affaire au couple  $Mn^{IV}/Mn^{III}$ .

Selon l'instant de vie de la pile, les composés du manganèse III varient mais dans l'ensemble, le composé est l'hydroxyde  $MnO_2H$  (\*) nommé manganite.

Un collecteur central d'électrons sous forme d'un bâton de graphite est nécessaire pour une cellule cylindrique :

— le premier avantage de cette pile est de posséder un électrolyte gélifié (gel à base d'amidon de faible résistance interne) permettant un emploi plus aisé par rapport à la pile DANIELL (1836).

Ce gel imprègne un papier genre Kraft séparant le volume anodique et cathodique.

#### Remarques.

— Le gel doit rester parfaitement humide pour permettre le transport des ions et le terme de pile SÈCHE souvent donné à la pile LECLANCHÉ est erroné. Bien sûr, il se veut marquant pour insister sur l'apport de ce gel par rapport aux piles à électrolyte liquide précédemment proposées du type DANIELL.

— Ce type de pile est parfois nommé pile SALINE ; or, le cation  $Zn^{2+}$  a pour  $pK_a$  : 9, valeur comparable à celle de l'acide ammonium. Le pH de l'électrolyte est 4, à la suite de BRÖNSTED, la pile LECLANCHÉ devrait se nommer pile acide.

## 2. RÉACTIONS GÉNANTES, DÉPOLARISATION (fig. 2) :

Cette figure illustre les paragraphes précédents 3 et 4, p. 925, 926, 927.

Pour insister sur le rôle du facteur cinétique, rappelons qu'une augmentation de température, à une exception près, favorise une cinétique lente et engendre dans une pile le dégagement gazeux. On ne prolonge pas la durée d'une pile en la chauffant (on peut la faire exploser). Par contre, on aide le dioxyde de manganèse

---

(\*) On écrit  $MnO_2H$  sous la forme  $MnO(OH)$  rendant compte de sa structure constituée de plans O, Mn, OH de type empilement compact A, B, C.

## ELEMENT DE PILE CYLINDRIQUE TYPE LECLANCHE

*réactions gênantes, dépolérisation*

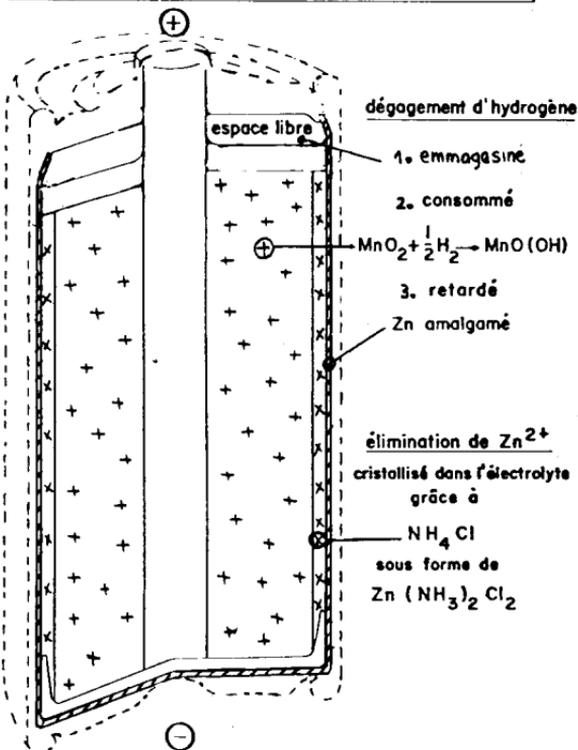


Fig. 2

à réduire l'hydrogène formé en la laissant se reposer, comme l'indiquent les courbes de décharge d'une cellule en régime intermittent.

### 3. CONTACTS ÉLECTRIQUES, PROTECTEURS (fig. 3) :

La durée de vie de la pile est fonction de la qualité du dioxyde de manganèse employé, à cause de son double rôle, donc de sa double disparition. Un dioxyde de manganèse reconstitué électrolytiquement conduit aux piles « plus » « super », etc., un dioxyde de manganèse de qualité ordinaire, aux sous-marques.

La durée de vie de l'appareil qui utilise la pile dépend de la finition de la pile et de sa bonne utilisation.

## ELEMENT DE PILE CYLINDRIQUE TYPE LECLANCHE

*contacts électriques, protections*

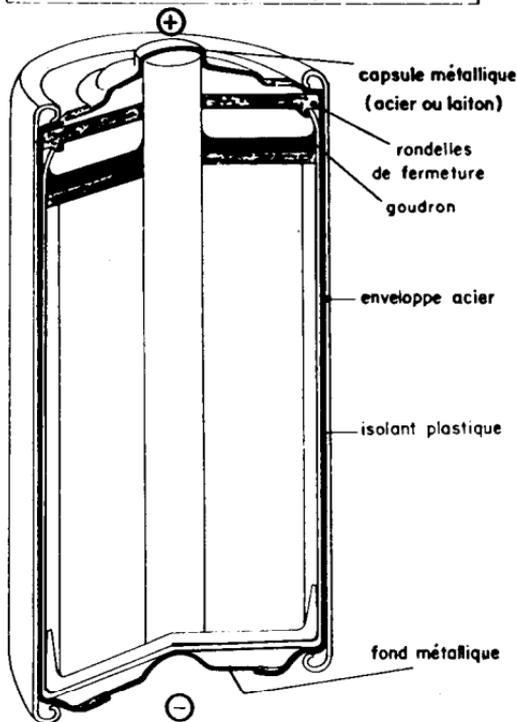


Fig. 3

Le boîtier d'une pile étant le zinc qui disparaît, une enveloppe supplémentaire s'avère nécessaire, et plus cette enveloppe est résistante moins elle subit les déformations dues aux dégagements gazeux qui ne peuvent être annulés.

### b) Electrolyte alcalin.

Cette pile se nomme en général alcaline « au manganèse ». Elle n'est pas historiquement la première proposition alcaline, puisque pour les besoins de la deuxième guerre mondiale, un chercheur américain autodidacte Samuel RUBEN secondé par l'homme d'affaires et réalisateur Philip-Rogers MALLORY construisit la pile dite « au mercure ». L'oxyde mercurique considéré

comme trop onéreux pour permettre à ce genre de pile de se généraliser sur le marché, RUBEN reprit tout simplement, dans les années 50, les constituants de la pile LECLANCHÉ en y changeant l'électrolyte et la manière de les assembler.

4. RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES ESSENTIELLES (fig. 4) :

ELEMENT DE PILE CYLINDRIQUE  
TYPE MALLORY  
dite " pile alcaline au manganèse "

*réactions électrochimiques essentielles*

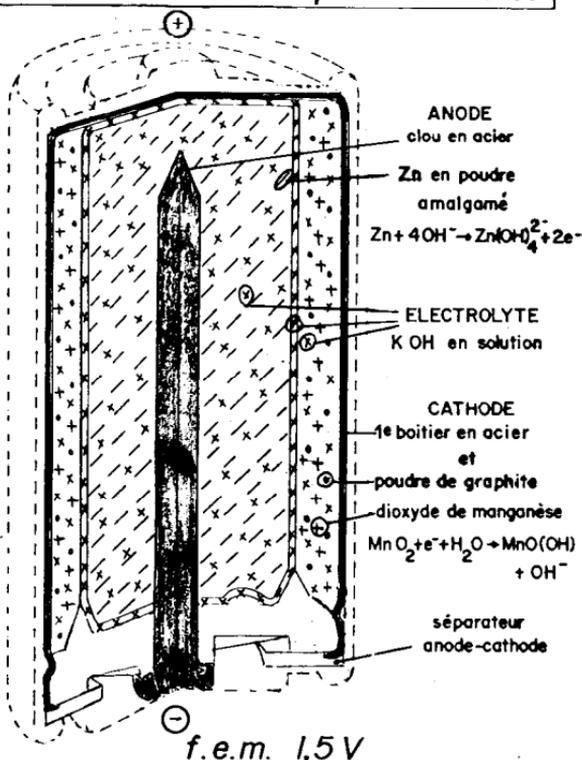


Fig. 4

Nous reprenons les grandes lignes annoncées aux divers paragraphes :

— à l'anode, le réducteur est toujours le zinc. La première différence avec la pile LECLANCHÉ est qu'il ne constitue plus le

boîtier car, pour en augmenter la surface réactionnelle, on l'emploie sous forme de poudre. Comme précédemment pour réduire la polarisation, on le prend amalgamé.

Le collecteur d'électrons n'est plus le zinc, deuxième différence, mais un clou en acier, central de par la forme cylindrique de la pile, sur lequel vient s'empaler une espèce de sac contenant la poudre métallique.

A l'anode, on a affaire au couple  $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$  :

— à la cathode, l'oxydant est toujours le dioxyde de manganèse comprimé avec du graphite en poudre pour assurer la conduction mais le collecteur compact d'électrons est constitué du premier boîtier en acier venant coiffer la couronne cylindrique de la masse cathodique. Dans cette pile, on peut loger 2,5 fois plus de dioxyde de manganèse que dans la pile LECLANCHÉ et, comme de plus, on a augmenté la surface réactionnelle du zinc, on prévoit de suite qu'une pile alcaline durera plus longtemps.

A la cathode, on a affaire au couple  $MnO_2/MnO(OH)$  :

— la quatrième différence et la plus remarquable est que l'électrolyte est de la potasse en solution très concentrée. La potasse imprègne le sac de fibres plastiques qui sépare les compartiments anodique et cathodique et afin que l'ensemble soit le plus efficace possible, oxydant et réducteur en poudre en sont imbibés.

Oxydant et réducteur sont donc identiques dans la pile LECLANCHÉ et dans la pile MALLORY, seul le milieu réactionnel est changé. La f.é.m. offerte est sensiblement la même dans les deux cas.

Chimiquement, le terme pile « AU MANGANÈSE » est erroné puisqu'il confond le métal et l'élément manganèse. Cette pile contient du dioxyde de manganèse au départ et, de la manganite en bout de course.

De plus, la pile LECLANCHÉ est aussi une pile « au manganèse ». Par ailleurs, comme nous l'avons annoncé et comme nous le verrons lors des documents suivants, le terme pile « alcaline » est exact, mais ne devrait pas être limité à la pile MALLORY.

Les schémas présentés correspondent aux formes cylindriques mais aussi bien en pile saline qu'en pile alcaline, les cellules peuvent être plates, les constituants électrochimiques se placent de manière totalement semblable à la proposition de VOLTA. Sur

une plaque rectangulaire de zinc, se place le papier Kraft imbibé d'électrolyte, surmonté d'une couche épaisse de poudres de dioxyde de manganèse et de graphite, un revêtement carboné termine l'empilement. Superposées par 6, ces cellules constituent vraiment une pile, type VOLTA, de forme parallélépipédique de 9 V.

5. CONTACTS ÉLECTRIQUES, PROTECTIONS (fig. 5) :

ELEMENT DE PILE CYLINDRIQUE  
TYPE MALLORY  
dite " pile alcaline au manganèse "

*contacts électriques, protections*

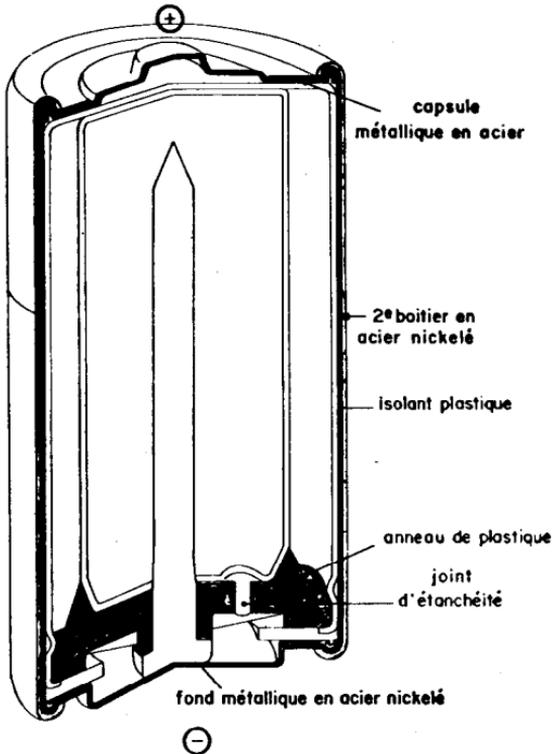


Fig. 5

Pour empêcher les fuites, en particulier de potasse, et les déformations, un second boîtier, très résistant en acier nickelé est ajouté.

Un anneau en plastique avec des alvéoles permet, comme dans la pile LECLANCHÉ, d'emmagasiner un dégagement d'hydrogène anormalement élevé et lui laisser le temps d'être consommé par le dioxyde de manganèse.

Extérieurement, les contacts électriques ont une allure équivalente à ceux présentés par la pile LECLANCHÉ puisque, quel que soit le type de pile employé, il est conçu pour venir se loger dans des espaces de volume donné dans les appareils d'utilisation.

### B. Oxyde mercurique, oxydes d'argent, oxygène.

Nous regroupons les piles utilisées actuellement, qui mettent en jeu un autre oxydant que le dioxyde de manganèse, pour les présenter uniquement sous leur forme miniaturisée, apport technologique tel, qu'on les appelle « pile bouton », insistant sur leur taille avant toute considération électrochimique. On ne mentionne pas, en général, que l'électrolyte est alcalin. Pourtant à part l'oxydant, ces piles sont de conception semblable à celle de la pile alcaline « au manganèse » puisqu'en fait, comme nous l'avons indiqué, c'est l'oxyde mercurique qui a été proposé en premier (1884 - réalisation pendant les années 1940). Malgré les performances hautement appréciées, l'emploi de ces oxydants pose le problème de leur coût (facteur 100 avec le dioxyde de manganèse).

6. PILE BOUTON (fig. 6) :

## PILE BOUTON

à l'oxyde mercurique ou à l'oxyde d'argent

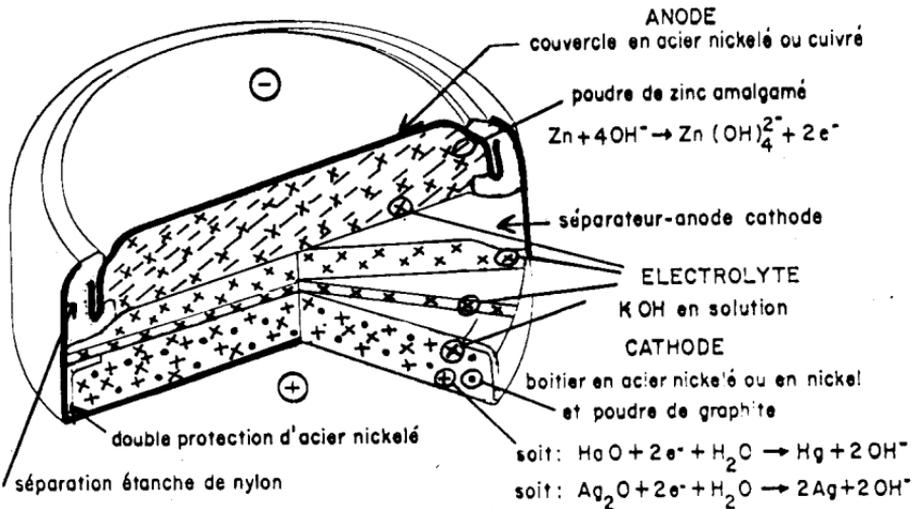


Fig. 6

On retrouve dans une cellule bouton l'empilement type VOLTA :

— l'oxyde mercurique ou l'oxyde d'argent mêlé à de la poudre de graphite, le tout imprégné de potasse constitue le compartiment cathodique ;

— l'électrolyte, de la potasse en solution aux alentours de 50 %, imbibe un matériau plastique ;

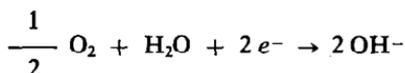
— le zinc en poudre, amalgamé, humecté de potasse constitue le compartiment anodique.

Les électrodes sont les deux moitiés de boîtier en acier nickelé venant se recouvrir par l'intermédiaire d'un joint de nylon.

Par sécurité, un second boîtier intérieur permet, par effet de soupape de résorber une élévation de pression interne malencontreuse. Dans l'évacuation des gaz vers la partie supérieure, le séparateur anode-cathode permet de retenir l'électrolyte.

Les piles bouton précédentes débitent un courant faible pendant un temps long et sont employées dans les calculatrices, les montres, les pacemakers, les appareils auditifs... Rappelons que leur diamètre dépasse légèrement 1 centimètre et leur épaisseur reste inférieure à 4 millimètres.

Le dernier usage indiqué a incité à reprendre sous cette forme miniaturisée un exemple exploité depuis le début du 20<sup>me</sup> siècle : le système air-zinc. Par rapport aux piles alcalines précédentes, la seule différence est que l'oxydant à la cathode est l'oxygène :



donc dans toute utilisation à l'air libre, l'apport de l'oxydant est pratiquement inépuisable. Il se fait par trois trous percés dans le boîtier. Du point de vue encombrement, la place prise par le compartiment cathodique est des plus faibles, à volume égal, la place laissée au compartiment anodique est importante. La pile va donc durer longtemps.

La f.é.m. avec HgO est de 1,35 V. Avec Ag<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>, elle est de 1,40 V.

Pour l'élément argent, deux oxydes sont employés. AgO conduit à une réaction réversible avec le couple Zn/Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> et on le réserve plutôt à la construction des accumulateurs appelés « zinc-argent ».

Là encore, les termes de pile « AU MERCURE » OU « A L'ARGENT » confondent métal et élément, ou à la rigueur ici, ils traduisent l'état des piles usées.

## II. ANODE EN LITHIUM, CATHODE INERTE EN GRAPHITE.

La dénomination pile « au lithium » met l'accent sur le métal anodique, apport essentiel par rapport à toutes les autres piles « au zinc » présentées. C'est la première fois que le nom commercial renseigne sur l'anode. Jusqu'alors, l'oxydant à la cathode, l'électrolyte ou la géométrie retenaient l'attention.

L'utilisation d'un métal aussi réactif que le lithium n'est pas sans poser de problèmes, puisque toute trace d'eau est à éliminer aussi bien dans l'électrolyte (organique) que lors du montage (en atmosphère sèche). Un électrolyte organique souffre encore du gros inconvénient d'avoir une conductivité 10 à 50 fois plus faible que celle des électrolytes aqueux, malgré une recherche actuelle très développée.

Les piles au lithium appartiennent à deux catégories selon l'état physique de l'oxydant cathodique : solide et liquide (organique) [4] [5].

### A. Oxydant cathodique solide.

Dans le commerce, les piles « au lithium » faciles à se procurer dont nous ne donnons pas le schéma car très semblable à celui de la fig. 6, présentent une forme bouton très plate (par exemple : épaisseur 1,5 mm pour un diamètre de 2 cm ; 3 mm pour 2,5 cm). On les utilise dans les nouvelles calculatrices plates et pour les autres usages de longue durée à faible débit tels que stimulateurs cardiaques, montres... Comme dans les autres piles bouton, on retrouve la superposition en couches type VOLTA de :

- l'oxydant cathodique sous forme solide (oxyde cuivrique  $\text{CuO}$ , oxydes de plomb  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ou  $\text{PbO}$ , ce dernier avec l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , pour une tension d'utilisation de 1,2 à 1,5 V - chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , fluorures de carbone  $\text{CF}_x$ , dioxyde de manganèse, pour 2,5 à 3,5 V) mêlé à du graphite en poudre ;
- l'électrolyte organique (dioxolanne pour 1,5 V - mélange éther, ester : carbonate de propylène, 1-2 diméthoxyéthane pour 3 V) dans une espèce d'éponge avec du perchlorate de lithium ;
- la feuille de métal, le lithium.

On y retrouve aussi les deux parties du boîtier en acier nickelé qui viennent se recouvrir à l'aide d'un joint de nylon très étanche.

### B. Oxydant cathodique liquide.

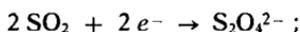
Une présentation différente de celles que nous avons rencontrées jusqu'alors, mais qui est très répandue dans la construc-

tion des accumulateurs, consiste à prendre les deux électrodes sous formes spiralées. En augmentant ainsi considérablement la surface des électrodes, on réduit la résistance interne, accroissant du même coup l'énergie offerte.

La pile obtenue a une forme cylindrique tout à fait identique à celle présentée sur les figures 1 à 5 mais son emploi demeure rare car trop délicat. Par exemple, un court-circuit, en augmentant la température, favorise les réactions lentes, les dégagements gazeux entre autres. Ces derniers provoquent l'explosion de la pile et par conséquent la libération du métal lithium qui s'enflamme spontanément à l'air.

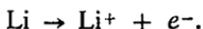
Les constituants électrochimiques de cette pile ont la répartition suivante :

— l'oxydant, dioxyde de soufre *sous forme liquide*, imprègne la cathode graphite poreux :



— l'électrolyte sans trace d'eau est un *mélange organique* (acétonitrile, carbonate de propylène) additionné de bromure de lithium. Le produit formé à partir de la réaction d'oxydo-réduction, le dithionite de lithium,  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , vient y précipiter ;

— le réducteur est le lithium, métal mou qui se prête facilement à la fabrication d'une anode enroulée :



Les contacts électriques sont assurés par une coiffe métallique en aluminium côté cathode, et le boîtier en acier nickelé côté anode. Ce boîtier assure aussi une protection en cas de déformations ou de fuites.

Ce genre de piles offre puissances volumique et massique élevées, fonctionnement dans une large gamme de température ( $-40$  à  $+70^\circ\text{C}$ ), stockage dans des conditions de températures extrêmes diverses pendant des durées supérieures à 5 ans mais son emploi reste limitée à une clientèle avertie.

### III. COMPARAISON DES DIVERSES PILES.

Les divers systèmes, surtout ceux avec électrolyte alcalin, existent sous des formes variées et des présentations différentes qui permettent des performances attendues pour chaque type d'utilisation.

Pour comparer les piles des différents types, on peut les prendre dans les mêmes conditions de réponse. Les caractéristiques sont données fig. 7 pour une pile cylindrique (diamètre

# DECHARGE TYPIQUE D'UNE PILE TAILLE D A 200mA DE COURANT MOYEN

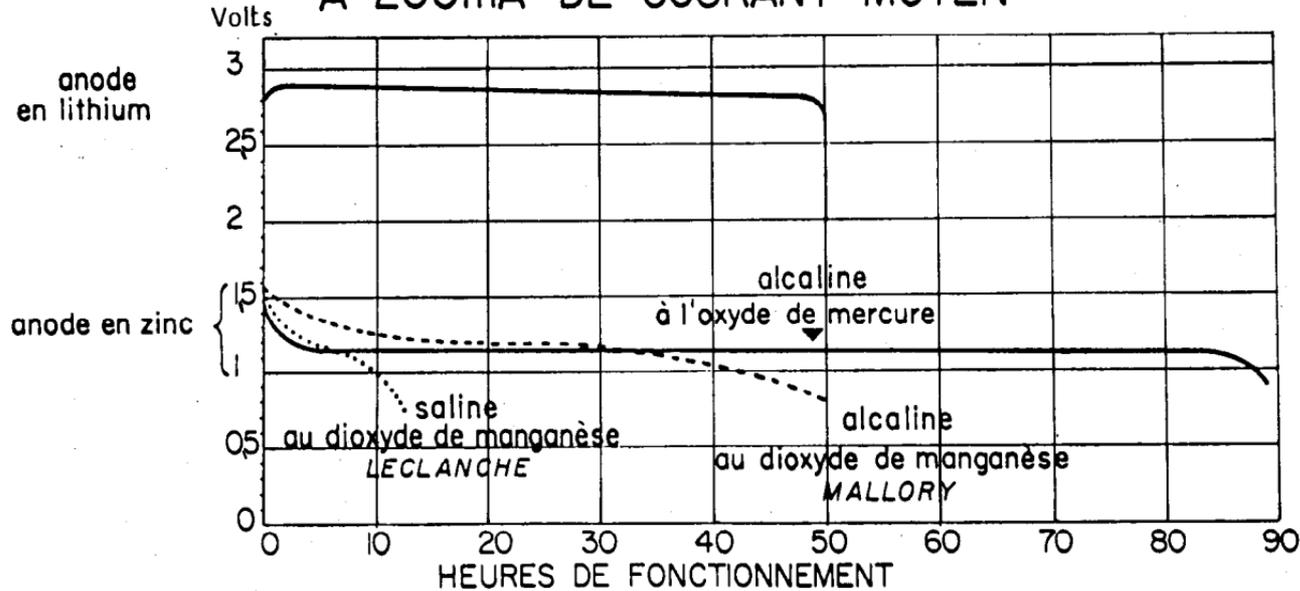


Fig. 7

anode métallique	zinc		lithium
électrolyte	salin gélifié	alcalin	organique
cathode en graphite et l'oxydant :	dioxyde de manganèse	Mn O <sub>2</sub>	oxyde de mercure HgO dioxyde de soufre SO <sub>2</sub>

Anode métallique	Zinc						Lithium	
	Gélifié et $ZnCl_2 \cdot NH_4Cl$	Gélifié et $ZnCl_2$	Alcalin					Organique
			$MnO_2$	HgO	$Ag_2O$	AgO		
Cathode en graphite et l'oxydant :								
Wh par kg	84	101	100	123	136	161	310	330
	●	●	●	●	●	●	●	●
Wh par $cm^3$	0,15	0,18	0,24	0,39	0,55	0,66	0,47	0,53
	●	●	●	●	●	●	●	●

Fig. 8. — Performances de quelques piles par rapport aux paramètres masse et volume.

un peu supérieur à 3 cm, hauteur de l'ordre de 6 cm) débitant un courant de 200 mA.

L'intitulé, présenté en bas de page, indique clairement que les piles peuvent être regroupées selon le métal à l'anode, selon l'oxydant à la cathode, ou selon la nature de l'électrolyte (la fig. 8 le montrera très nettement aussi).

Une anode en lithium offre la plus forte valeur de f.é.m. pour une durée de vie identique à celle de la pile alcaline au dioxyde de manganèse. Pour une utilisation jusqu'à 0,8 V, cette dernière dure 5 fois plus longtemps que la pile LECLANCHÉ. La pile alcaline à l'oxyde mercurique, des exemples regroupés, présente la meilleure performance.

Chaque type de pile est construit sous de multiples aspects propres à chaque type d'utilisation demandant des performances différentes, ainsi sous forme bouton (0,4 cm<sup>3</sup> - 1,6 g) et pour 0,1 mA, oxyde d'argent monovalent et oxyde mercurique en milieu alcalin donnent à 35°C (contact avec le corps humain), au moins 1 000 heures de service. On peut donc essayer de comparer les divers systèmes par rapport aux deux paramètres masse et volume (fig. 8).

Pour les quatre exemples retenus en fig. 7, l'ordre est le même quelque soit le paramètre, en fait il y a de légères inversions si on considère l'ensemble des systèmes abordés dans les divers documents.

Par rapport au facteur masse, la pile au lithium arrive en tête suivie de près par le système air-zinc, les oxydes d'argent donnent une performance moitié et se placent juste avant l'oxyde mercurique. Quant au facteur volume, il est favorable aux deux systèmes de l'élément argent qui précèdent le système à base de lithium. Par ordre décroissant, on trouve alors le système air-zinc, puis celui à l'oxyde mercurique. Sur le marché apparaît une pile LECLANCHÉ avec une composition plus forte en chlorure de zinc et sans chlorure d'ammonium, dont les performances sont tout à fait comparables à celles de la pile alcaline au dioxyde de manganèse.

De manière générale, les piles alcalines présentent des performances plus élevées que la pile LECLANCHÉ. Dans les années à venir sont à suivre les sorties des piles « dites au chlorure de zinc » et les piles « dites au lithium ».

Claude DUBOC,  
(Formation des maîtres,  
Université P.-et-M.-Curie - Paris VII).

---

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] DARRINÉ. — B.U.P. n° 507 (1968), p. 1203.
  - [2] A. CAMUS-DEGUERNEI. — B.U.P. n° 567 (1974), p. 1181.
  - [3] *Encyclopaedia Britannica*, p. 281.
  - [4] *Communications internes*, Cipel et Mallory.
  - [5] *Images de la chimie* 1979-1980. Courrier du C.N.R.S. Document SAFT, p. 14.
-