

Oxydoréduction

Accumulateur lithium métal

inspiré Centrale MP 2022

La batterie lithium-ion est basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode formée d'un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou de manganèse) et une électrode en graphite, voir figure 1. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

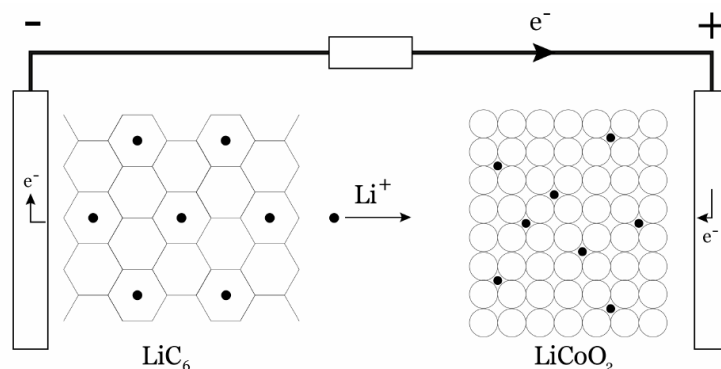


Figure 1 – Schéma de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion en phase de décharge.

1 - Rappeler la position du lithium dans le tableau périodique et la famille chimique à laquelle il appartient. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?

2 - À partir du schéma de fonctionnement, identifier l'anode et la cathode.

Au pôle \ominus de l'accumulateur, des atomes de lithium s'insèrent dans une structure carbonée de type graphite $\text{C}_{6(s)}$, la formule chimique du composé d'insertion obtenu est alors LiC_6 . Lors de la décharge, le lithium se « désinsère » et chaque atome de lithium peut alors libérer un électron.

3 - Écrire la demi-équation électronique d'oxydation du lithium métallique et l'équation de la réaction de désinsertion des atomes de lithium du graphite. En déduire l'équation de la réaction électrochimique « bilan » modélisant l'ensemble de ces phénomènes pendant la décharge.

4 - Les espèces LiCoO_2 et CoO_2 forment un couple redox. Déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans chacune de ces espèces et identifier l'oxydant et le réducteur. On admet que le lithium Li y possède un NO de +I. En déduire la réaction électrochimique se produisant à l'électrode contenant du cobalt pendant la décharge.

5 - En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur lorsqu'il fonctionne en générateur.

6 - L'accumulateur contient-il un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?

7 - Déterminer la force électromotrice.

8 - Déterminer le nombre maximum d'atomes de lithium pouvant s'insérer dans 1 g de graphite. Sachant que seule la moitié de ces atomes peuvent participer au cycle de charge et décharge, en déduire la charge électrique massique maximale que peut délivrer l'électrode de graphite lors de la décharge, à exprimer en $\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

Données :

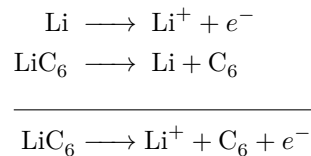
- ▷ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$;
- ▷ Masses molaires atomiques : $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{CoO}_{2(s)}/\text{LiCoO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$;
- ▷ Constante de Faraday : $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Éléments de correction

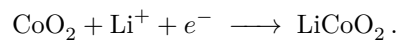
1 D'après son numéro atomique, le lithium se trouve dans la **deuxième ligne et première colonne** du tableau périodique, juste en dessous de l'hydrogène. Il s'agit d'un **métal alcalin**. Comme tous les alcalins (sodium, potassium, etc.) c'est un réducteur très puissant, susceptible de réagir violemment avec l'eau, d'où la nécessité d'un électrolyte organique.

2 On constate que des électrons sont libérés à l'électrode en graphite, signe qu'une oxydation s'y déroule : il s'agit donc de l'anode. À l'inverse, ces électrons sont consommés à l'électrode en oxyde de cobalt, qui est donc la cathode.

3 Les différentes équations de réaction s'écrivent

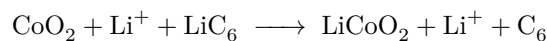


4 En considérant que le lithium a un NO de +I et l'oxygène de -II, on en déduit que le cobalt a un NO de +III dans LiCoO_2 et de +IV dans CoO_2 . C'est donc CoO_2 l'oxydant et LiCoO_2 le réducteur. La réaction électrochimique qui a lieu à cette électrode s'écrit

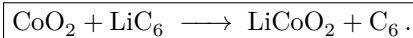


Comme le solvant est organique, il n'y a pas de H^+ à même d'intervenir dans le processus électrochimique ... mais on comprend facilement que l'ion lithium remplit un rôle analogue.

5 L'équation globale de fonctionnement est donc



qui se simplifie en



6 Les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct, il n'est pas nécessaire ici.

7 D'après la loi de Nernst, le potentiel de l'anode (électrode de lithium) vaut

$$E_{\text{Li}} = E_1^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

De même, le potentiel de la cathode (électrode de CoO_2) vaut

$$E_{\text{CoO}_2} = E_2^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

Ainsi, la fém de la pile est

$$e = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} \quad \text{soit} \quad \boxed{e = E_2^\circ - E_1^\circ = 3,68 \text{ V}.}$$

8 La formule chimique LiC_6 montre que la structure peut contenir jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone. Ainsi, la nombre d'atomes de lithium pour $m_0 = 1 \text{ g}$ de graphite s'écrit

$$N_{\text{Li}} = \frac{N_{\text{C}}}{6} = \frac{n_{\text{C}} \times \mathcal{N}_{\text{A}}}{6} = \frac{m_0 \mathcal{N}_{\text{A}}}{6M_{\text{C}}} = 8,4 \cdot 10^{21}.$$

Chaque atome de lithium peut libérer un électron, mais seule la moitié des atomes participe, la charge pouvant être délivrée s'écrit donc

$$Q = \frac{N_{\text{Li}}}{2} e = \frac{m_0 \mathcal{N}_{\text{A}} e}{12M_{\text{C}}}$$

En se ramenant à la masse de l'électrode, la capacité massique s'écrit donc

$$\boxed{q = \frac{\mathcal{F}}{12M_{\text{C}}} = 0,185 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}.}$$

| Rappelons que $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s}$ donc $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 1 \text{ A} \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ C}$.