

## **Généralités sur les accumulateurs au plomb**

### **I.1 Historique :**

C'est en 1799 que Volta a découvert la première pile électrique en réalisant des empilements successifs d'une lame de zinc, d'une lame de feutre imbibée d'eau vinaigrée et d'une lame de cuivre.

Bien que le système plomb-acide ait d'abord été découvert par Sinsteden en 1854, l'histoire des accumulateurs au plomb industriels ne commence qu'en 1859, lorsque Gaston Planté a construit la première batterie rechargeable. Celle-ci se composait de deux lames de plomb spiralées séparées par une toile de lin plongées dans une solution d'acide sulfurique [1].

L'histoire se poursuit en 1880 quand Camille Faure met au point une technique pour faciliter la fabrication des accumulateurs au plomb : l'empâtage d'une lame de plomb par une pâte d'oxyde de plomb puis l'enroulement du tout dans une gaine de feutre [2].

Depuis cette époque, les progrès techniques se sont multipliés pour faire de l'accumulateur au plomb-acide l'un des systèmes électrochimiques le plus répandu et utilisé dans le monde.

### **I.2 Généralités :**

Un générateur électrochimique est un système capable de transformer l'énergie chimique résultant des réactions d'oxydoréduction en énergie électrique. Il est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte qui est conducteur ionique et isolant électronique. Si seule la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique est possible le système constitue un générateur primaire ou "pile". Cependant, si la réaction inverse est également possible, c'est-à-dire si le système est rechargeable, on parle de générateurs secondaires ou accumulateurs. Une batterie est un ensemble d'accumulateurs, mais par abus de langage le terme "batterie" est souvent utilisé pour désigner un accumulateur.

### **I.3 Les batteries au plomb**

La batterie au plomb est un générateur électrochimique où l'énergie chimique se transforme en énergie électrique, depuis son invention en 1860 par Raymond Gaston Planté, elle est la plus répandue dans le domaine de l'automobile grâce à son prix relativement bas et sa bonne capacité de décharge aussi sa densité d'énergie qui atteint

40wh/kg. Son inconvénient majeur est son poids aussi sa production qui génère des sous produits toxiques nocifs pour l'environnement tels que les sels de plomb et leurs dérivés.

L'accumulateur au plomb est notamment utilisé pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les alimentations de secours, le photovoltaïque...etc.

La batterie au plomb est un assemblage d'éléments connectés en série, chaque élément est constitué d'une plaque positive et une autre négative dont la tension est de deux volts. Pour éviter tout court-circuit entre les plaques on utilise un séparateur poreux en polyéthylène ou en fibres de verre.

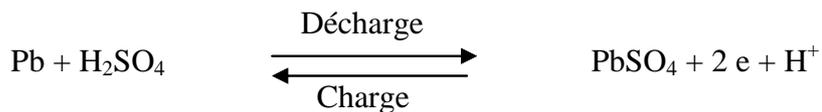
L'ensemble des éléments est mis dans un bac en polypropylène ou en ébonite rempli d'une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Dans le commerce on trouve une gamme de batteries dont la tension varie selon le nombre d'éléments de 12 à 48 Volts ayant une capacité de décharge allant de quelque dizaines jusqu'à des milliers d'Ampère-heures [3].

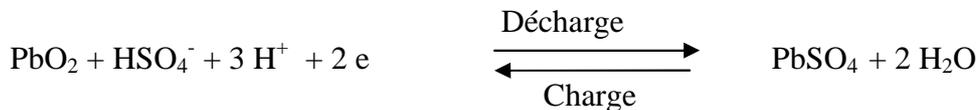
Le peroxyde de plomb PbO<sub>2</sub> constitue la matière active positive et le plomb spongieux Pb forme la matière active négative.

Au cours des cycles charge-décharge les transformations chimiques qui ont lieu au niveau des électrodes sont les suivantes :

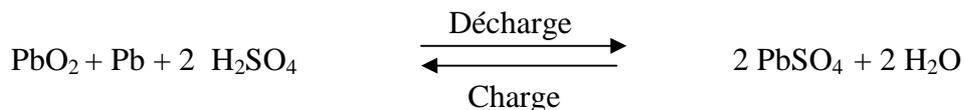
**A l'électrode négative :**



**A l'électrode positive:**



**La réaction globale s'écrit comme suit:**



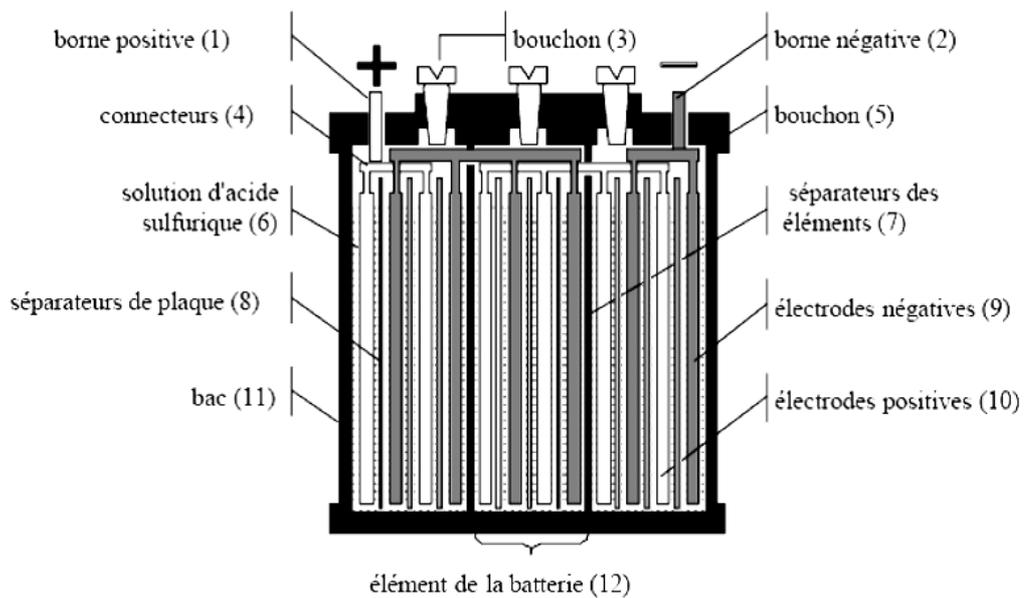
**I.4 Place de l'Accumulateur au Plomb Actuelle:**

Bientôt 150 ans d'études sur l'accumulateur au plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclé à plus de 97% [4,5].

Actuellement il existe différents types d'accumulateurs au plomb, et différentes technologies pour mieux répondre aux spécificités des applications qui l'emploient.

La batterie au plomb s'est améliorée au fil des ans, et continuera de l'être. Elle est notamment utilisée pour le démarrage des véhicules, la traction, les alimentations de secours, le photovoltaïque. A ces domaines sont adaptées des technologies d'accumulateurs au plomb, qui se caractérisent notamment par l'épaisseur et les alliages des grilles, un électrolyte liquide ou immobilisé, des plaques planes ou tubulaires.

Les recherches actuelles persistent à rendre le système plomb- acide encore plus compétitif afin d'améliorer son énergie massique, son aptitude aux charges et décharges rapides et augmenter sa durée de vie (cas de notre étude).



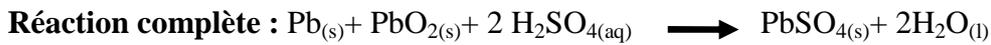
*Figure: I-1 Eléments et structure interne d'une batterie au plomb et acide*

- a) **Les bornes positives (1) et négatives (2)** sont en plomb et les dispositifs du consommateur extérieur d'électricité y sont rattachés;
- b) **Bouchons (3)** : un pour chaque élément; il permet d'ajouter de l'eau distillée/déionisée s'il en manque; il offre aussi une voie de sortie aux gaz éventuels qui se seraient formés dans les éléments;
- c) **Connecteurs (4)** : ils sont en plomb, établissent le contact électrique entre les plaques de même polarité ainsi qu'entre les éléments séparés;
- d) **Bouchons (5) et bac (11)** : à l'origine en ébonite mais maintenant plus généralement en polypropylène ou en co-polymère;
- e) **Solution d'acide sulfurique (6)** : c'est l'électrolyte de la batterie;
- f) **Séparateurs des éléments (7)** ils font en général partie du bac et sont fabriqués dans le même matériau, ils assurent l'isolation chimique et électrique entre les éléments électriques. Ils sont reliés en série afin d'augmenter la tension finale de la batterie;
- g) **Séparateurs de plaques (8)** : en PVC ou autres matériaux poreux, ils évitent qu'il y ait un contact physique entre deux plaques contiguës tout en laissant la possibilité aux ions de l'électrolyte de se déplacer librement ;
- h) **Electrodes négatives (9)** : grilles en plomb métallique dont les alvéoles sont remplis d'une pâte de peroxyde de plomb ( $PbO_2$ );
- i) **Electrodes positives (10)** : grilles en plomb métallique;
- j) **Elément de la batterie (11)** : série d'électrodes négatives et positives, placées consécutivement et isolées les unes des autres par des séparateurs de plaques. Les plaques de même polarité sont reliées électriquement.

### **I.5 Fonctionnement**

Lorsqu'une batterie fournit de l'énergie électrique à un appareil extérieur, plusieurs réactions chimiques se produisent en même temps. Une réaction réductrice se produit aux électrodes positives (cathode) lorsque le peroxyde de plomb ( $PbO_2$ ) se transforme en sulfate de plomb ( $PbSO_4$ ). Par ailleurs, sur les plaques négatives (anode), une réaction oxydante se produit et le plomb métallique se transforme en sulfate de plomb.

L'électrolyte, de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), fournit les ions de sulfate pour les deux demi-réactions et agit comme un pont chimique entre elles. Pour chaque électron produit à l'anode, un électron est consommé à la cathode et les équations se présentent comme suit :



Chaque lame est recouverte d'oxyde de plomb formé au contact de l'air (PbO). La chaîne est représentée par : Pb/PbO/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PbO/Pb. Lors d'une électrolyse de formation, l'oxygène dégagé se combine à l'anode avec le PbO pour former du bioxyde de plomb (PbO<sub>2</sub>). L'hydrogène réagit avec le PbO de la cathode pour donner de l'eau en laissant à la surface une mince couche de plomb spongieux. La chaîne électrochimique obtenue est devenue : Pb/PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Pb spongieux/ Pb. Elle n'est plus symétrique et peut jouer le rôle d'une pile. Lors de la décharge, les phénomènes inverses se produisent mais l'oxyde de plomb PbO apparaîtra sous la forme de sulfate plombeux PbSO<sub>4</sub> (action de l'acide sulfurique). La chaîne redevient alors symétrique: Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PbSO<sub>4</sub>/Pb. Cette symétrie montre la possibilité d'inverser la polarité de l'élément lors d'une autre charge.

Comme toutes les cellules électrochimiques, une cellule au plomb-acide se compose d'une électrode positive et d'une électrode négative plongée dans un électrolyte [6].

L'électrode positive, qui accepte les électrons durant la décharge, est composée de dioxyde de plomb (PbO<sub>2</sub>) déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb, l'électrode négative, qui délivre des électrons durant la décharge, est composée de plomb métallique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en plus d'assurer la conductivité ionique entre les électrodes comme dans toutes les autres technologies d'accumulateur électrochimique, l'électrolyte participe ici aux réaction de charge et de décharge, l'électrolyte peut donc considéré comme une matière active ou comme un réactif, sa concentration varie durant le cyclage.

Une cellule au plomb-acide a la particularité de n'impliquer que les ses composés aux électrodes positive et négative.

### **I.6 : La cellule au plomb-acide du point de vue électrochimique :**

Il convient d'abord la thermodynamique des réactions pouvant avoir lieu aux électrodes le paramètre l'important qu'est l'enthalpie de la réaction notée ΔG. Il représente la quantité maximale d'énergie qui peut être obtenue lors d'une réaction si elle peut être convertie en énergie électrique.

L'enthalpie libre de la réaction est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G = -ZF\Delta E$$

**Z** : nombre de charges électroniques échangées

**F** : constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>)

**$\Delta E$**  : tension réversible de la cellule

L'enthalpie libre de la réaction décrite par l'Equation précédente est de -372 kJ.mol<sup>-1</sup>, Cela signifie que la tension réversible de la cellule est de 1.931 V dans les standards. Elle est égale à la différence des potentiels d'équilibre des deux électrodes.

Le potentiel d'équilibre pour un couple Ox/Red dont les espèces sont solubles, est donnée par l'équation de Nernst:

$$E_{eq} = E^\circ + (RT/zF) \log (a [\text{Ox}]/a [\text{Red}])$$

**R** : constante des gaz parfaits

**T** : température en Kelvin

**a [Ox]** et **a [Red]** : activité de l'oxydant et réducteur

Quand plusieurs réactions sont thermodynamiquement possibles dans un système, il faut calculer les valeurs de  $E_{eq}$ . A l'électrode positive, la réaction qui est thermodynamiquement favorisée lors de la batterie est celle qui est caractérisée par la plus faible valeur de  $E_{eq}$ . A l'électrode négative, c'est celle dont le potentiel est moins élevé.

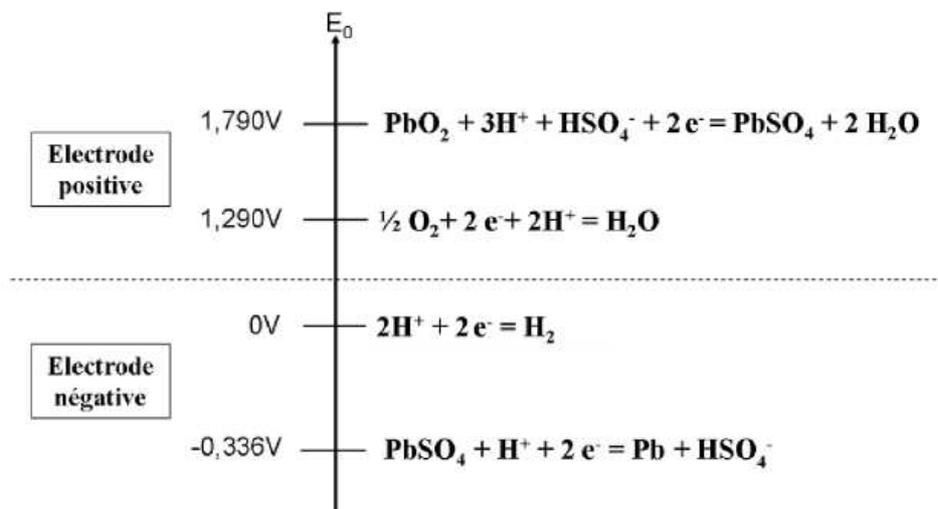
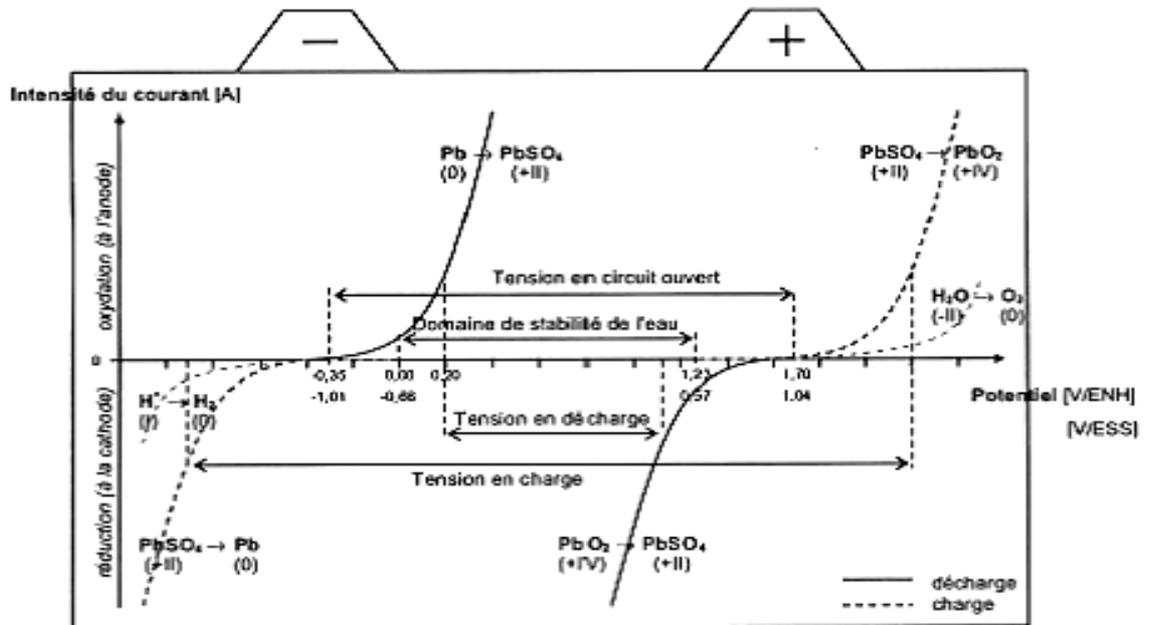


Figure I-2 : Schéma de représentations du potentiel d'équilibre des réactions possibles dans une batterie au plomb-acide

La Figure I-3 présente les courbes intensité-potentiel impliquées dans le fonctionnement des cellules au plomb-acide et illustre les variations de tension liées aux transferts de charge en fonction du courant imposé.



La Figure I-3 Courbe intensité-potentiel d'une cellule au plomb -acide

## 1.7 Les caractéristiques électriques

### 1.7.1 Notion de capacité

De façon générale, la capacité C d'une cellule représente la quantité d'électricité qu'elle est Capable de restituer après avoir reçu une charge complète, pour un régime de courant de Ampères-heures (Ah) et est donnée par la loi de Faraday

$$C = z.F = I.t$$

**z** : nombre de charges électroniques échangées

**F** : constante de Faraday (96500C. mol<sup>-1</sup>)

**I** : intensité du courant de décharge en A

**t** : le temps de décharge en s

La capacité théorique notée C<sub>th</sub>, qui ne dépend pas des paramètres de décharge mais uniquement de la quantité de moles de matière active qui intervient dans la réaction,

En tenant compte des couples chimiques en présence, chaque cellule possède ainsi une Capacité théorique massique basée uniquement sur la masse molaire des matériaux actifs participant limitant la réaction de décharge, elle s'exprime généralement  $\text{Ah.Kg}^{-1}$  et elle est déterminée par la loi de Faraday

$$C_{\text{th}} = (z.F)/M_{\text{Ma}} = (z \times 26,8)/ M_{\text{Ma}}$$

**z :** nombre de charges électroniques échangées

**F :** constante de Faraday ( $26,8 \text{ Ah.mol}^{-1}$ ) molaire de la matière active limitant la réaction en  $\text{kg. mol}^{-1}$

L'équilibre  $M_{\text{Ma}}$ : **masse** bilan de la cellule au Plomb-acide. La quantité de matière active qui limite généralement la réaction est la matière active positive, soit la quantité de  $\text{PbO}_2$ , la capacité théorique de la cellule au plomb-acide se rapporte donc

$$C_{\text{th}} = (2 \times 26,8 \times 1000)/ 239,2 = 224 \text{ Ah.kg}^{-1} \text{ de matière active positive}$$

Il convient de souligner qu'en réalité seul une partie de la matière est réellement active, on définit alors une capacité effective notée  $C_{\text{eff}}$ , comme la capacité réellement délivrée lors d'une décharge complète à un courant de décharge constant

$$C_{\text{eff}} = I.t$$

**I :** intensité du courant de décharge en A

**t :** le temps de décharge en h

Cette capacité dépend de la tension minimale acceptée, que l'on choisit comme tension de fin de charge, du courant de décharge et de la température. Les conditions de décharge doivent être définies avant toute évaluation d'une capacité effective Cette capacité effective rapportée à la capacité théorique nous permet de déterminer le taux d'utilisation de la matière, Notons en particulier que le taux d'utilisation de la matière active positive [6], est de l'ordre de 55%.

On définit aussi  $C_n$ , la capacité nominale, C'est la capacité effective donnée par le constructeur. Elle est mesurée pour une durée de décharge fixée par des normes. Cette durée de référence est différente selon la technologie de la batterie plomb-acide :

- pour les batteries de traction : la capacité est définie au régime 5 h, c'est-à-dire en  $C_5$ ,
- pour les batteries stationnaires : la capacité est définie au régime 10 h ( $C_{10}$ ),
- pour les batteries de démarrage : la capacité est définie au régime 20 h ( $C_{20}$ ).

Du point de vue de la nomenclature, la capacité qui peut être restituée par une cellule en 5 h est noté  $C_5$ , le courant de décharge en régime 5 h est noté  $I_5$  de telle sorte que si une batterie a une capacité en régime 5 h de 100 Ah et est noté  $C_5$ . Le courant de décharge en régime 5 h est noté  $I_5$ . De telle sorte que si une batterie a une capacité en régime 5 h de 100Ah, le courant  $I_5$  correspondant vaut par définition 20A (100/5).

La capacité mesurée  $C_m$  est la capacité effective mesurée lors d'un test électrique, la capacité mesurée au début de la mise en fonctionnement de la cellule est appelée la capacité initiale  $C_0$ . La capacité nominale d'une batterie correspond généralement à cette capacité initiale [7].

### 1.7.2 Influence du régime de décharge

Dans le cas de cellules au plomb-acide, lorsque le régime de décharge augmente, c'est-à-dire lorsque le courant de décharge augmente, la capacité effective diminue. Plus la densité de courant est élevée et moins la matière active est utilisée.

L'évolution de la capacité en fonction du régime ou du courant de décharge est donnée par la loi de **Peukert** [6,8]:

$$C_x = K / I_x^{n-1} \Leftrightarrow I_x^n \cdot t_x = K$$

$C_x$  : capacité effective en Ah

$I_x$  : intensité du courant de décharge en A

$t_x$  : le temps de décharge en h

$K$  : constante

$n$  : la constante de Peukert

La constante de **Peukert** est fonction du type de batterie et de la température [9].

## 1.8 Fabrication industrielle des plaques positives de l'accumulateur au plomb

Le processus technologique de fabrication des électrodes de l'accumulateur au plomb comporte quatre étapes. Chaque étape nécessite un contrôle judicieux des conditions opératoires pour avoir une électrode de bonne performance.

### 1.8.1 Fabrication des oxydes

Le dioxyde de plomb, substance active de la plaque positive de l'accumulateur, n'est jamais directement déposé sur les grilles en raison de la faible tenue mécanique de ce composé après empattage de celles-ci. C'est la raison pour laquelle  $PbO_2$  est préparé in situ à partir d'autres oxydes de plomb; le plus souvent le monoxyde  $PbO$  sous sa forme orthorhombique jaune ou tétragonale rouge (massicot ou litharge), et parfois le tétra oxyde de plomb  $Pb_3O_4$

**I.8.2 Fabrication de la pâte**

La composition des pâtes diffère quelque peu selon leur destination finale.

**✚ Pour les plaques positives**

Le mélange est essentiellement constitué de monoxyde et parfois de tétra oxyde de plomb, d'acide sulfurique et d'eau, et d'un faible pourcentage de matériaux fibreux, fibres de verre par exemple, pour assurer une meilleure tenue du matériau déposé sur la plaque empâtée.

**✚ Pour les plaques négatives**

Les mêmes ingrédients sont employés, à l'exception du tétra oxyde de plomb. D'autres additifs sont souvent incorporés en faible teneur: huile minérale, noir de carbone, sulfate de baryum...

Ces additifs ont pour but d'améliorer la tenue dans le temps du plomb spongieux

**I.8.3 Fabrication des grilles**

Le plomb métal utilisé pour la fabrication des grilles renferme le plus souvent quelques pour cent d'antimoine et/ou de calcium [14]. D'autres métaux sont parfois associés.

La plupart des grilles sont élaborées par fusion et coulée, mais certains procédés de fabrication mettent en place des grilles obtenues par transformation mécanique.

Dans le cas de la coulée, l'alliage de plomb est chauffé à une température de l'ordre de 400 à 500 °C. Et est ensuite dirigé vers un moule chauffé aux alentours de 140 à 160 °C.

L'intérieur du moule est régulièrement recouvert d'une fine pellicule de démoulant, généralement à base de liège. La grille moulée est ensuite découpée, voire meulée ou ébarbée.

La forme des grilles est identique, quel que soit le type de plaques. Il convient de noter que généralement c'est une grille multiple qui sort des moules ou de l'emboutissage. Ce fait est important car il faudra les séparer souvent par sciage, soit directement après l'empâtage soit après mûrissage.

**I.8.4 Empâtage**

L'opération d'empâtage est réalisée dans une machine spécialisée. La pâte en provenance des mélangeurs est déversée dans une trémie, puis poussée sous pression à travers les différents orifices de la grille, l'excès de pâte étant évacué à l'aide de racles, brosses ou autres dispositifs.

**I.8.5 Séchage et mûrissage des plaques**

Les plaques empâtées sont dirigées vers un tunnel de séchage destiné à obtenir un croûtage superficiel. Partiellement séchées, elles sont généralement récupérées manuellement en sortie de tunnel, puis empilées les unes sur les autres et parfois désolidarisées (cas des ensembles de plaques doubles). Cette opération génère des poussières en quantité notable.

Les plaques sont ensuite placées dans un local à très haut taux d'humidité, proche de 100% et à une température de l'ordre de 50°C, afin de réaliser un mûrissage des oxydes. Cette opération, qui peut durer quelques jours, a plusieurs buts [15]:

- ✚ assurer la cohésion de la pâte, en favorisant le développement de la cristallisation du sulfate de plomb.
- ✚ assurer l'accrochage de la pâte sur la grille support (réaction grille-pâte),
- ✚ faire passer le maximum de plomb métal résiduel à l'étal oxyde.

Les plaques en sortie de mûrissage sont séchées, soit à l'air soit dans un four

**I.8.6 Formation et charge des plaques**

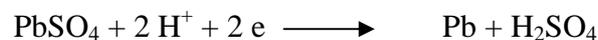
Il est nécessaire ensuite de procéder à la formation des plaques, c'est-à-dire à la transformation des oxydes de plomb en PbO<sub>2</sub> et en plomb spongieux. Cette réaction d'oxydation ou de réduction, selon la polarité finale recherchée, est réalisée électriquement dans une solution diluée d'acide sulfurique de densité 1.05, soit avant montage (cas des batteries dites chargées sèches) soit après montage (cas des batteries prêtes à l'emploi).

Les réactions qui ont lieu au cours de la formation se résument comme suit :

- Dans les plaques positives le sulfate de plomb se transforme selon :



- La réaction de formation de Pb dans les plaques négatives est



Actuellement l'obtention du bioxyde de plomb dans la masse active positive nécessite des réactions d'oxydation électrochimique de certains précurseurs produits chimiquement lors de la préparation de la pâte. Comme le volume molaire de PbO<sub>2</sub> est petit en comparaison avec celui des précurseurs, la formation électrochimique favorise l'augmentation de la porosité de la masse active.

Le processus technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb comporte plusieurs étapes. Celles-ci sont illustrées sur la figure :

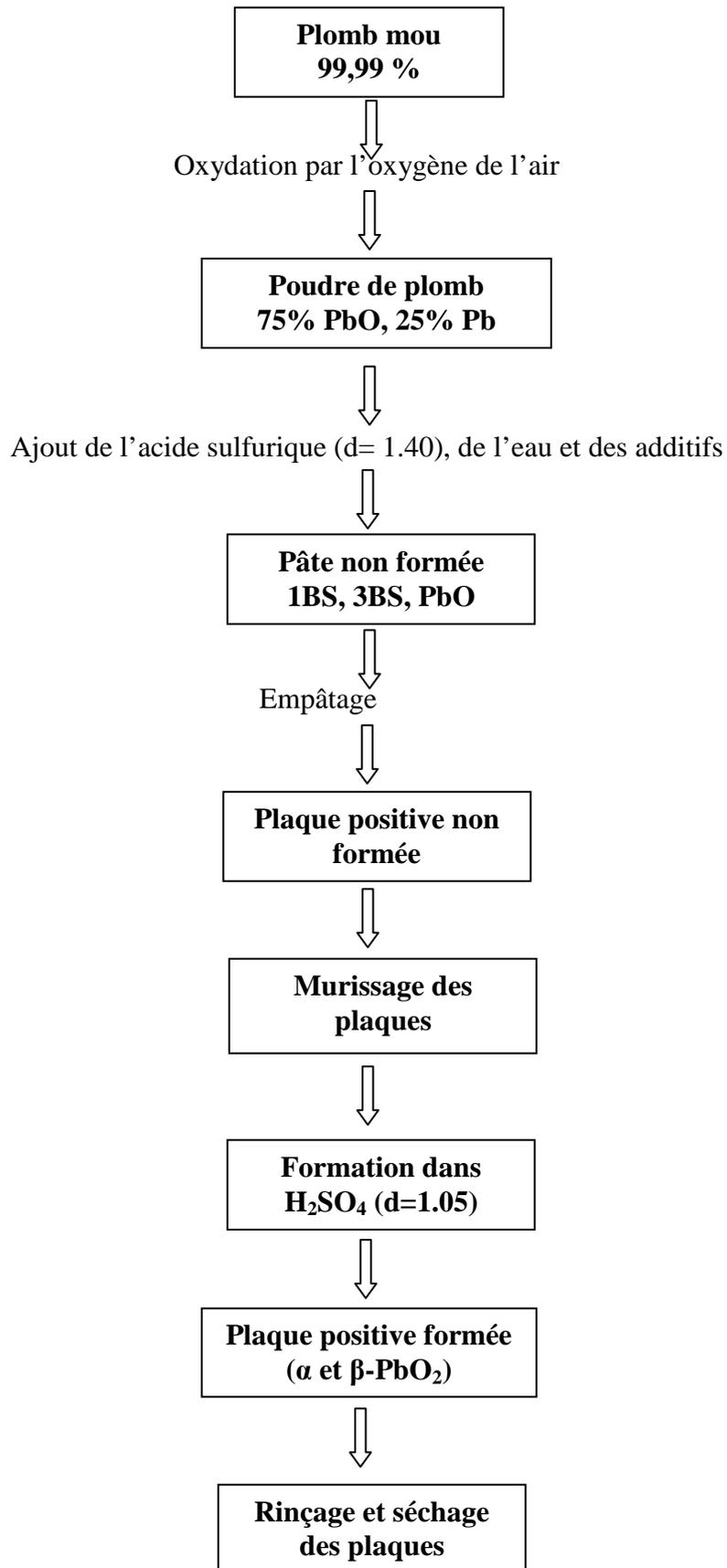


Figure I-4 : Schéma représentatif des étapes de fabrication de la plaque positive.

**Les références bibliographiques**

- [1] P. Izzo, thèse, Université de Montpellier 2, 2002
- [2] F. Zaninotto, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1998
- [3] H.E. Haring, U.B Tomas, Trans. Electrochem. Soc., 68 (1935) 293.
- [4] E. Razelli, "Prospects for lead–acid batteries in the new millenium", Journal of Power Sources, 116 (2003) pp. 2-3
- [5] X. Muneret, P. Lenain, "Évolution des batteries au plomb acide de technologies avancées pour les applications stationnaires d'aujourd'hui et de demain", Colloque Gaston Planté 2000 (30 et 31 octobre 2000)
- [6] H. Bode, Lead acid Batteries, Wiley, New York, 1977
- [7] D. Berndt, Maintenance-free batteries, Wiley, Chichester, 1997
- [8] D. Baert, A. Vervaet, Electrochimica Acta, 44, p.3491, 1999
- [9] L. Torcheux, J.P. Vaurijoux, A. De Guibert, J. Power Sources, 64, p.81, 1997
- [10] R.D. Prengaman, Journal of Power Sources, 78 (1999) 123-129
- [11] A. Sahari, L. Zerroual, J. power sources, 32(1990) 407.