

Faculté Polytechnique



Accumulateurs au Pb acide

Prof. M. Olivier

Auteur

Marjorie.olivier@umons.ac.be

HISTORIQUE

Gaston Planté - 1859

Premier accumulateur électrochimique rechargeable

- 2 feuilles de Pb enroulées en spirale, séparées du toile de lin et plongées dans H_2SO_4



HISTORIQUE

Aujourd'hui

- 1/3 de la production mondiale de Pb utilisée par la fabrication d'accumulateurs
- 60 à 65% du marché des batteries = accumulateur au plomb
- Avantages:
 - disponibilité des matériaux employés
 - coût relativement faible
 - recyclage aisé
 - caractéristiques électrochimiques

ELEMENTS CONSTITUTIFS

Electrodes

Electrode positive: cathode - décharge et anode - charge.

- Couche poreuse de PbO_2 déposée sur un support en alliage de Pb
- Alliage de Pb: collecteur des charges, tenue mécanique
- Système $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$

Electrode négative: anode – décharge et cathode – charge

- Matière active = plomb spongieux sur un support en alliage de Pb.
- Système Pb/PbSO_4

ELEMENTS CONSTITUTIFS

Electrolyte

Solution d'acide sulfurique: fournit les ions sulfates nécessaires à la production de sulfate de plomb insoluble qui précipite au sein des matériaux actifs poreux

Séparateur poreux

Pour réduire l'encombrement et la résistance interne : électrodes proches l'une de l'autre. Afin d'éviter les court-circuits : matière poreuse et isolante électrique résistante à H_2SO_4 .

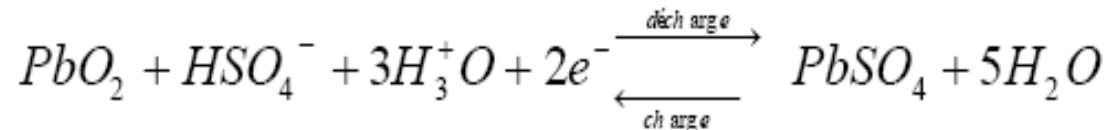
Expandeurs: lignosulfonates

Action sur les matériaux poreux: maintien dans le temps de leur surface spécifique et de leur porosité.

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Réactions électrochimiques

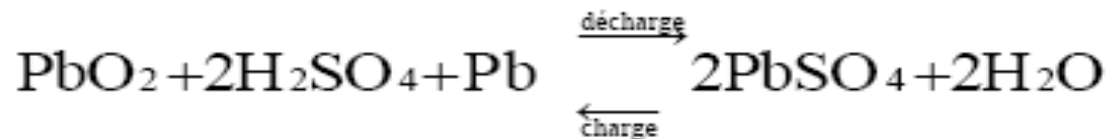
A l'électrode positive



A l'électrode négative



Réaction globale : appelée double sulfatation



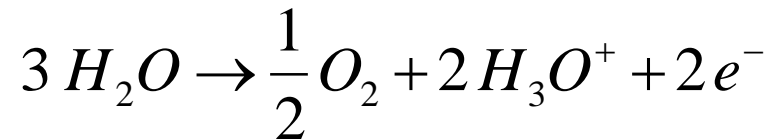
[H₂SO₄] diminue lors de la décharge. Par exemple de 5,5 M à 2M

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

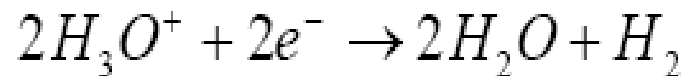
Electrolyse de l'eau

En fin de charge de l'accumulateur de plomb: dégagement d'oxygène à l'électrode positive et d'hydrogène à l'électrode négative.

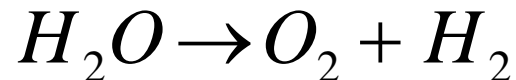
A l'électrode positive :



A l'électrode négative :



Réaction globale :



CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Electrolyse de l'eau

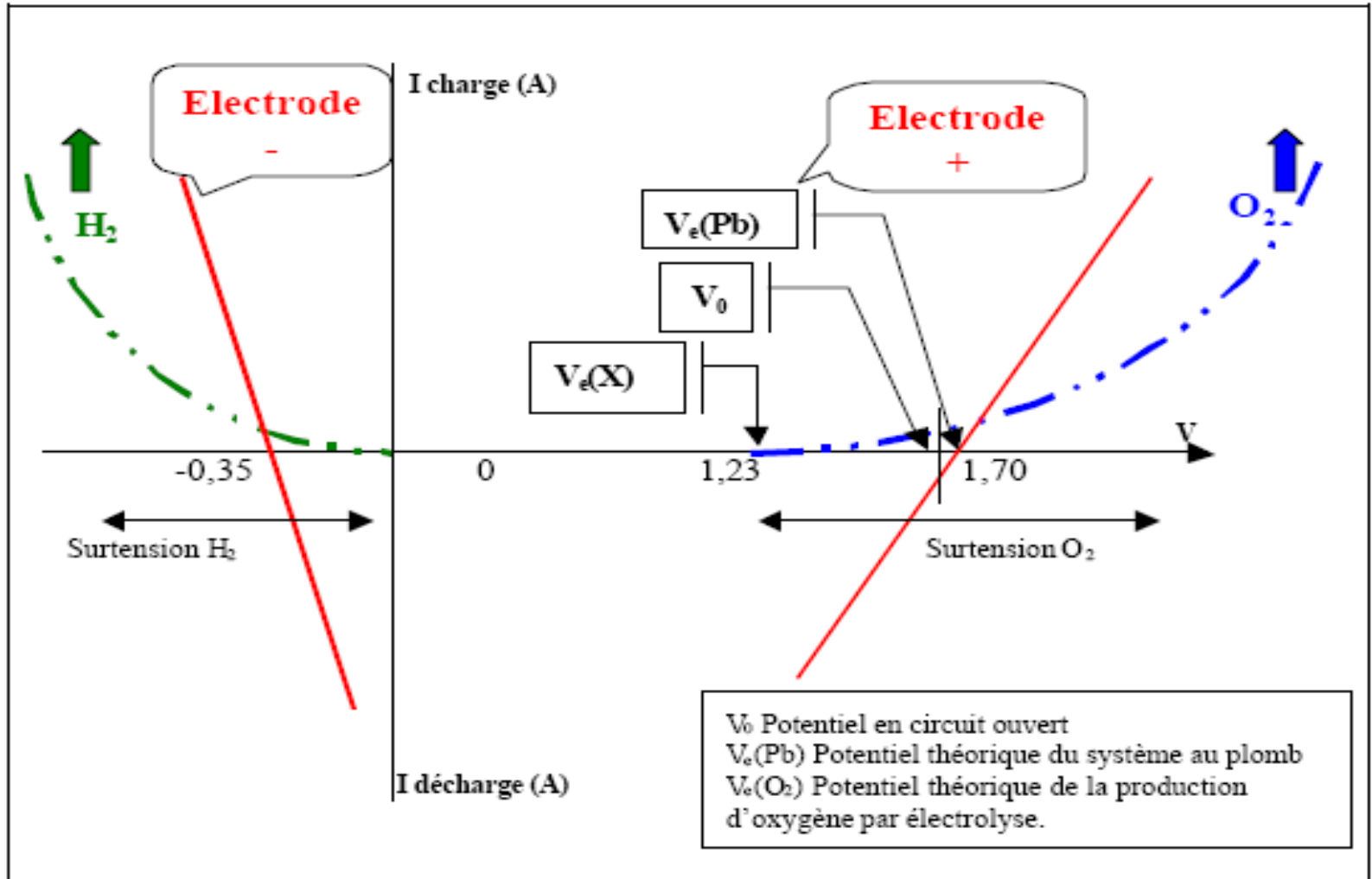
Réactions produites également durant la décharge, le repos et le début de charge mais cinétique faible

Dégagement gazeux sensible observé, en fin de charge, lorsque la tension d'une cellule élémentaire dépasse un seuil de 2,35 V à 2,4 V

Seuil en tension = f(régime de charge, température, niveau de pureté de l'interface matière active négative/électrolyte, éléments d'alliage)

Ex: influence de Sb et Fe sur la surtension de dégagement de l'hydrogène

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES



CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Phénomènes d'autodécharge

Réactions s'effectuant en circuit ouvert

Echange d' e^- directement entre l'oxydant et le réducteur sans transport de charge à travers l'électrolyte et sans génération de courant = « Autodécharge »

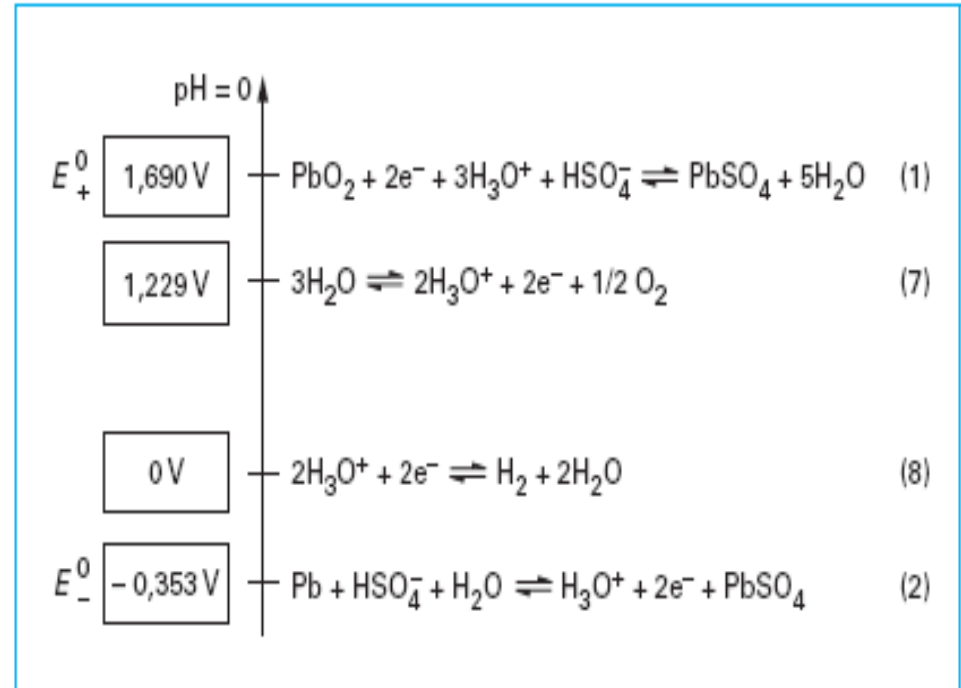


Figure 6 - Décomposition de l'eau et phénomène d'autodécharge

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Phénomènes d'autodécharge

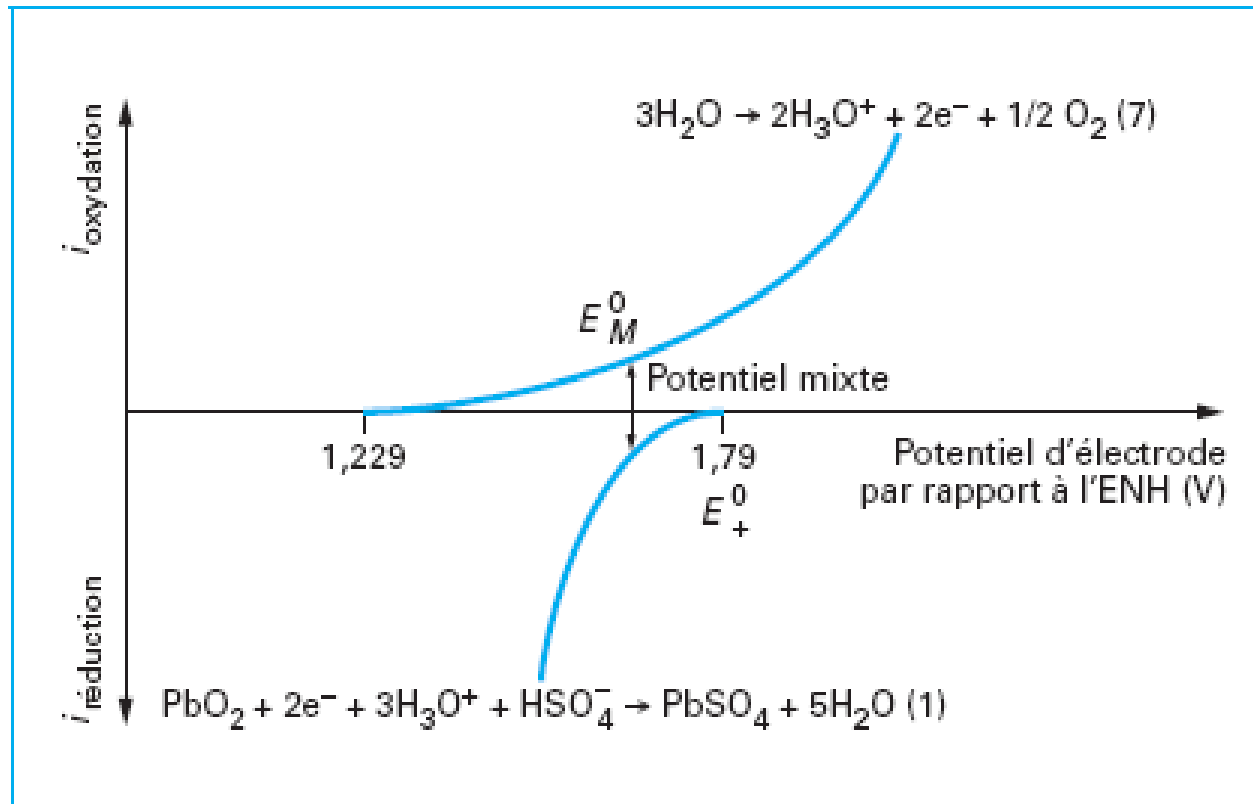


Figure 7 - Potentiel mixte de l'électrode positive durant l'autodécharge

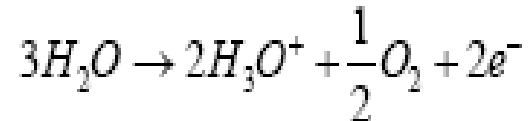
CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Phénomènes d'autodécharge

Réactions s'effectuant à régime faible et alimentées par les réactions de décharge aux électrodes.

A l'électrode positive : réactions d'oxydation

- Production d'oxygène



- Corrosion du collecteur positif en plomb: $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^{4+} + 4e^-$

- Alimentation de la décharge de l'électrode positive



CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Phénomènes d'autodécharge

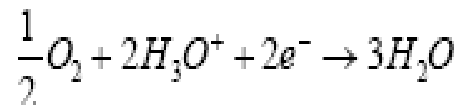
Réactions s'effectuant à régime faible et alimentées par les réactions de décharge aux électrodes

A l'électrode négative : réactions de réduction

- Production d'hydrogène



- Recombinaison d'oxygène (provenant de l'électrode positive ou de l'air):



- Alimentation de la décharge de l'électrode négative



CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Capacité, tension d'arrêt, régime

- **Décharge complète** = décharge poursuivie jusqu'à ce que E_b = valeur définie en fonction du régime de décharge (Ex: 80% de sa valeur initiale)
- **Charge complète** = une charge lente (ex: 10h) jusqu'à ce que la densité de l'électrolyte reste stable pendant au moins 1h
- **Capacité [Ah]** = quantité d'électricité restituée au cours d'une décharge complète précédée d'une charge complète
- **Capacité dépend du régime de décharge** - donnée pour un courant imposé et constant = $f(\text{temps})$
- **Capacité nominale**: grandeur contractuelle = indicative de la capacité que doit avoir un accumulateur en début de vie pour un régime de décharge donné. Ex: $C_{10} = 100 \text{ Ah}$

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Capacité, tension d'arrêt, régime

On observe une chute brutale de la tension à la fin de de la décharge
Tension d'arrêt = valeur choisie avant cette chute. Elle dépend du régime de décharge

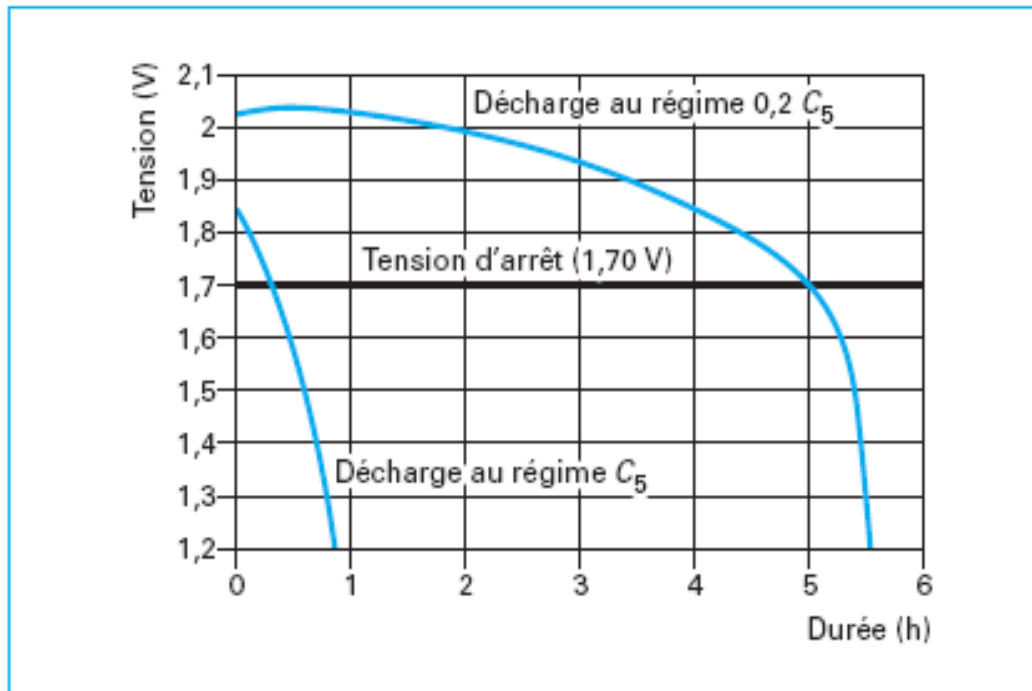


Figure 11 - Courbes de décharge d'un accumulateur au plomb

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Capacité, tension d'arrêt, régime

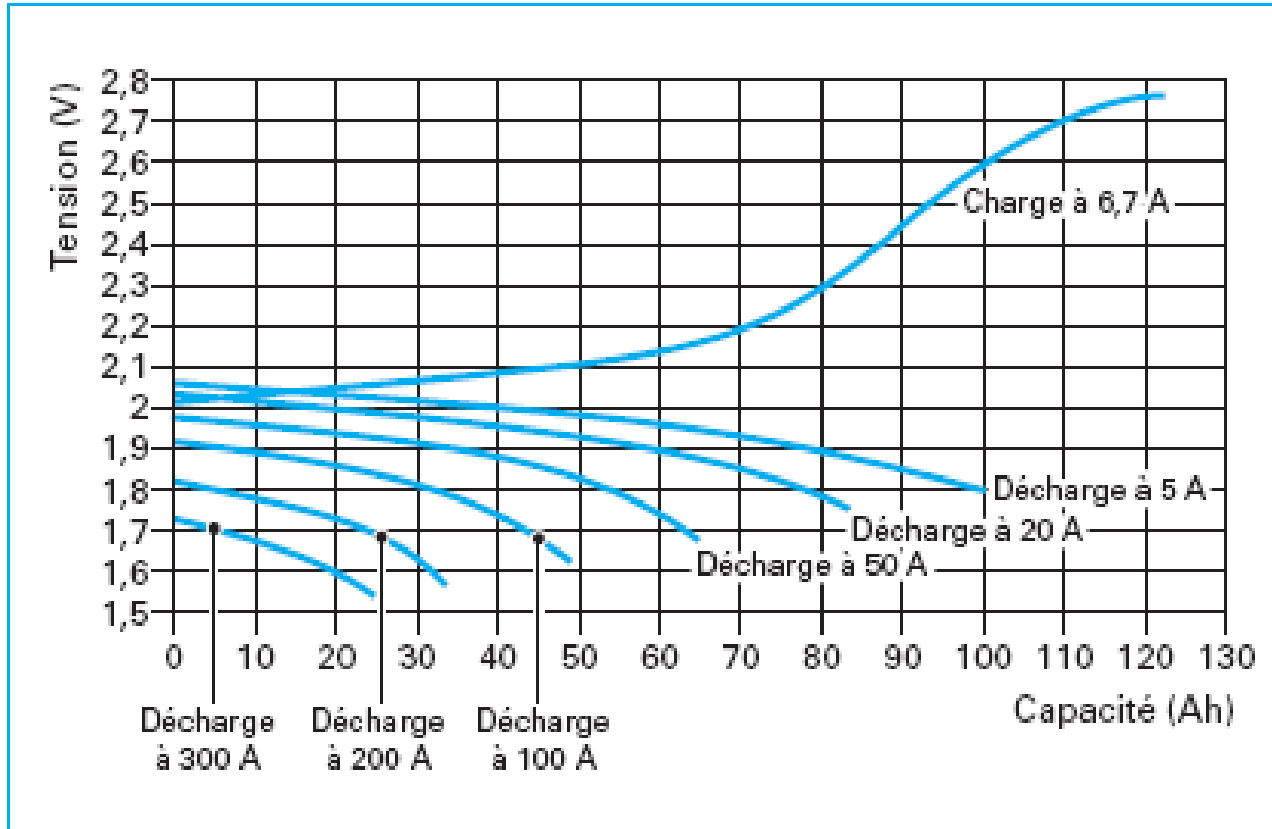


Figure 12 - Caractéristique tension-capacité d'un élément au plomb, d'une capacité nominale 100 Ah

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Capacité, tension d'arrêt, régime

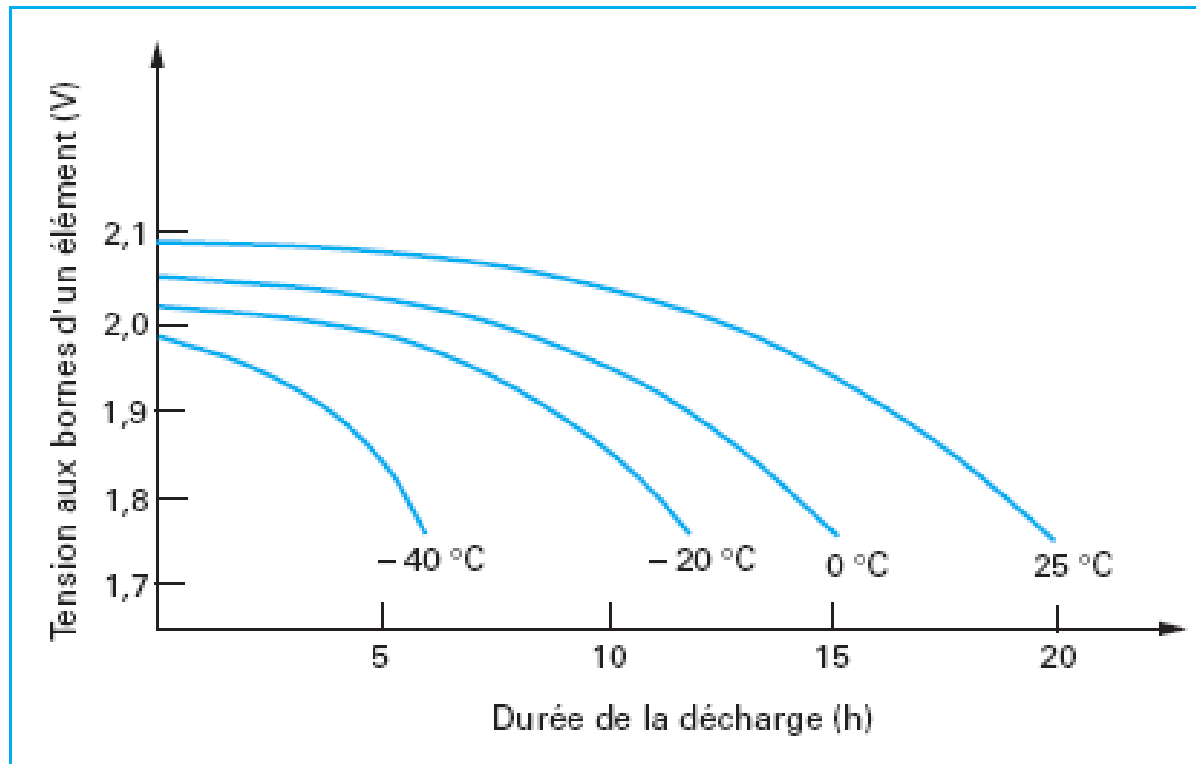


Figure 13 - Caractéristiques de décharge au régime C/20 d'une batterie de démarrage (SLI) à différentes températures

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Capacité, tension d'arrêt, régime

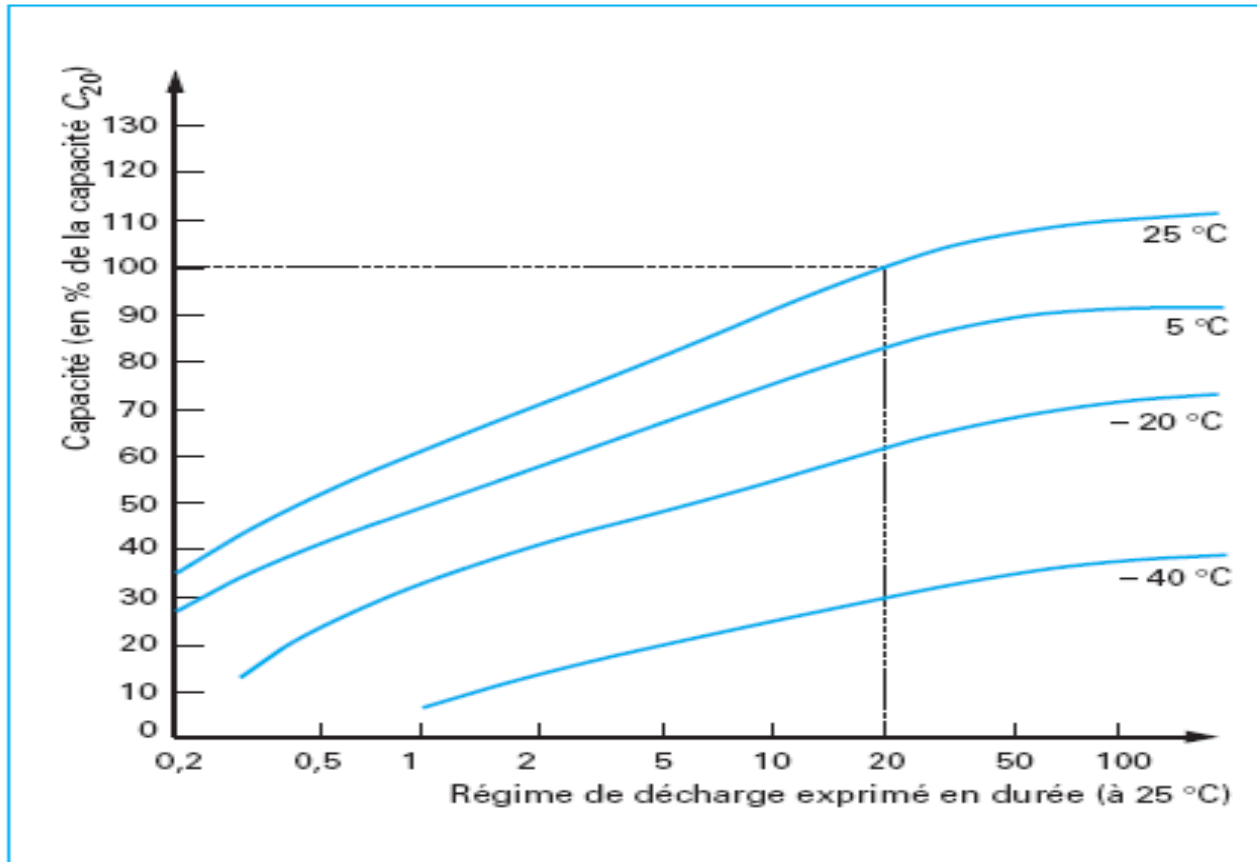


Figure 14 – Caractéristiques capacité-régime de décharge au régime C/20 d'une batterie de démarrage (SLI) à différentes températures

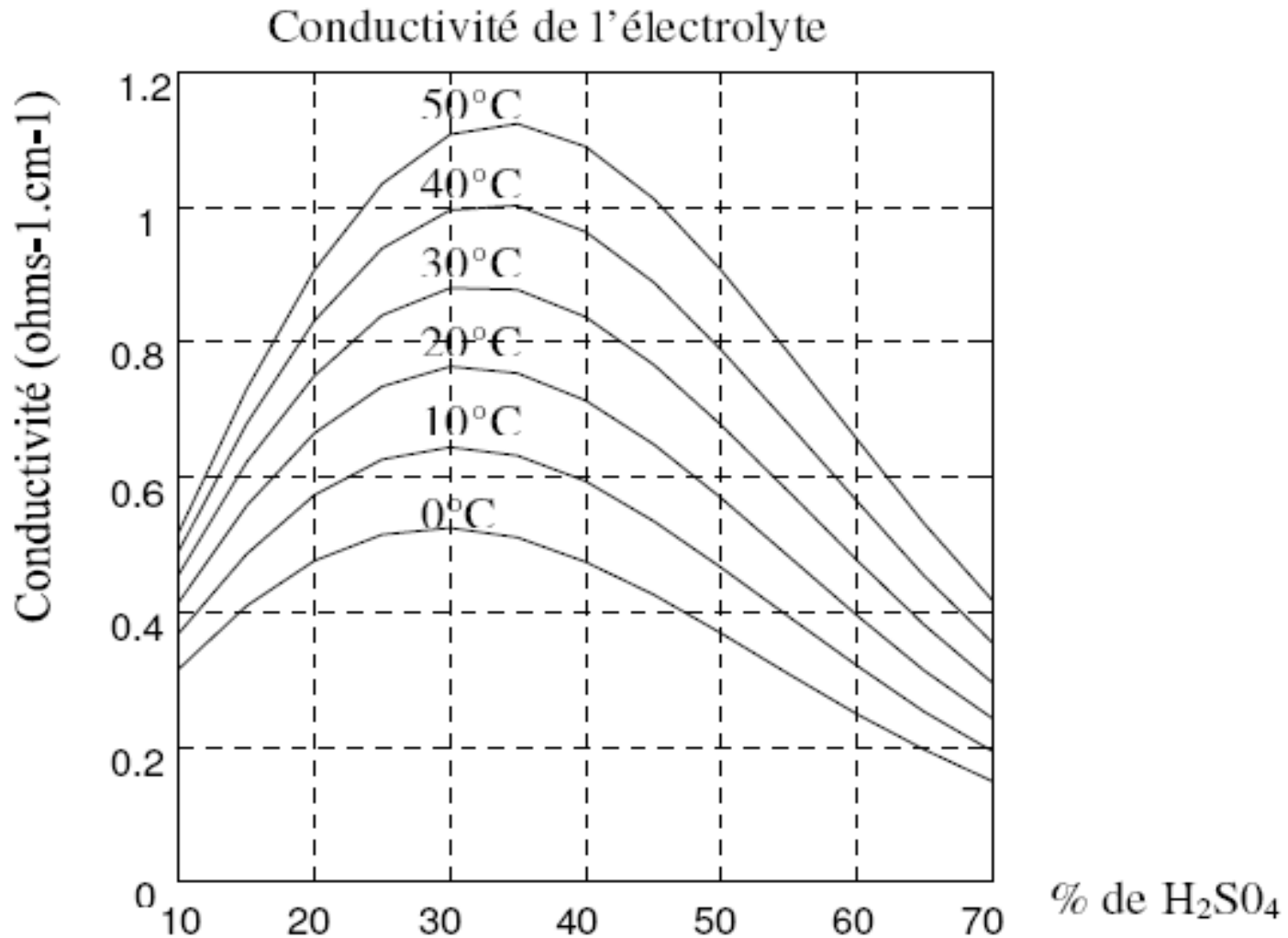
CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

Résistance interne

Durant la décharge, la résistance interne augmente après une période initiale de stabilité

- Transformation des matières actives initialement conductrices (PbO_2 et Pb) en composé isolant (PbSO_4)
- Variation de conductivité de l'électrolyte
- Diffusion des ions HSO_4^- depuis le sein de l'électrolyte jusqu'à l'interface réactionnelle. Augmentation de la surtension de diffusion: f(allongement des parcours de diffusion, baisse de la concentration en électrolyte, diminution de la porosité des matériaux d'électrodes)

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

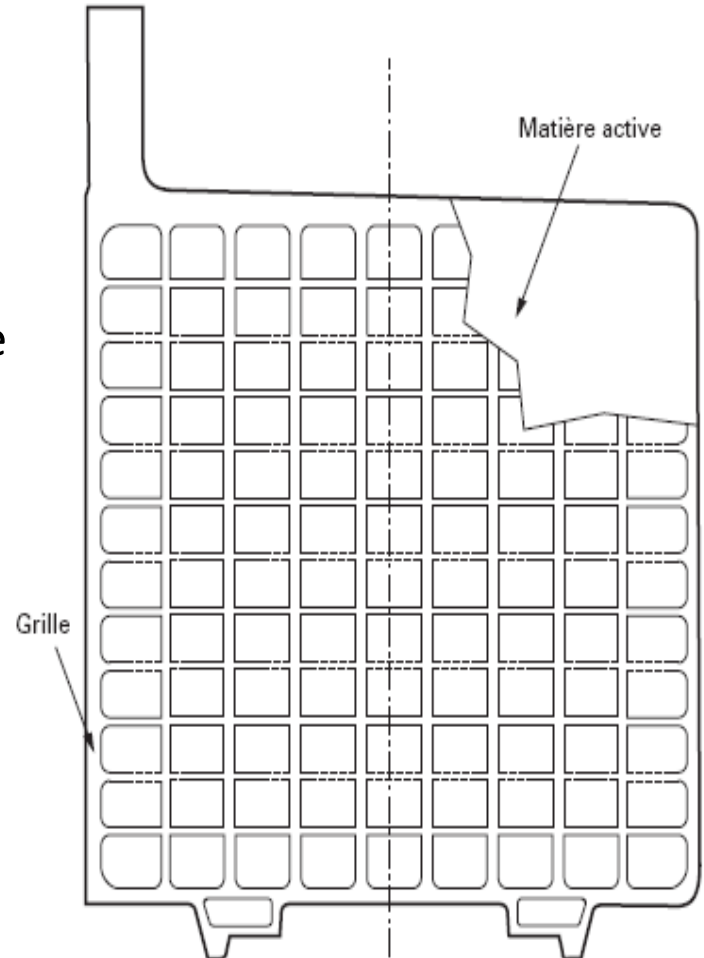


DIFFERENTES TECHNOLOGIES

Conception des électrodes

1) Plaques planes

- Grille en alliage de plomb (collecteur électronique + support mécanique)
- Fenêtres garnies par « empâtage » de matériaux actifs
- Plaques négatives ou positives

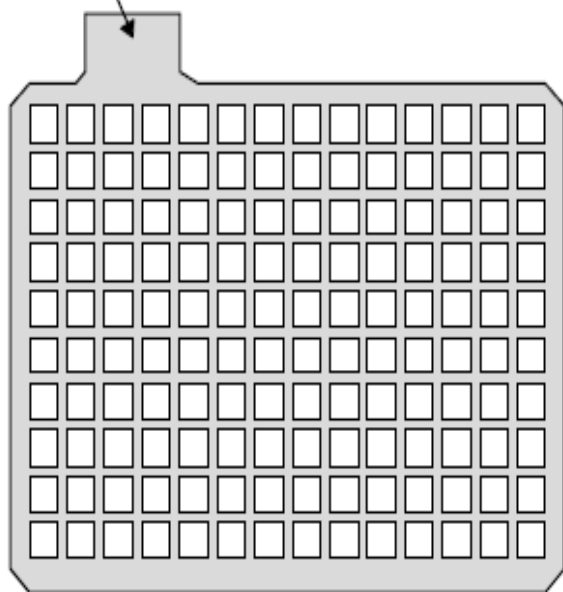


DIFFERENTES TECHNOLOGIES

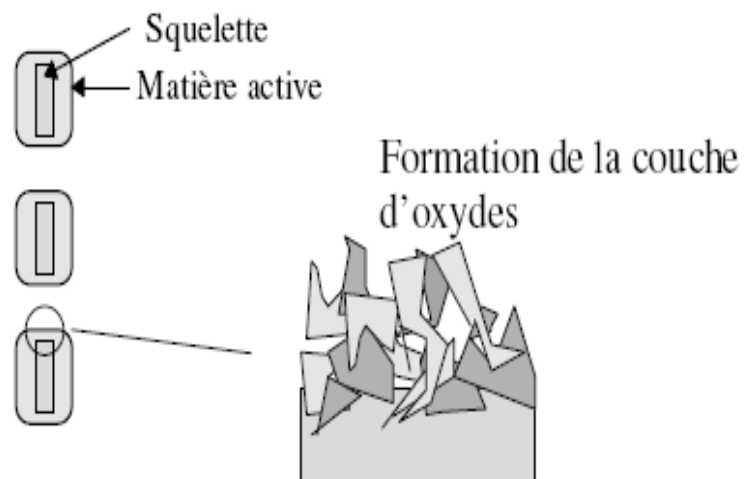
Conception des électrodes

1) Plaques planes

Plot de connexion



Vue en coupe de la grille

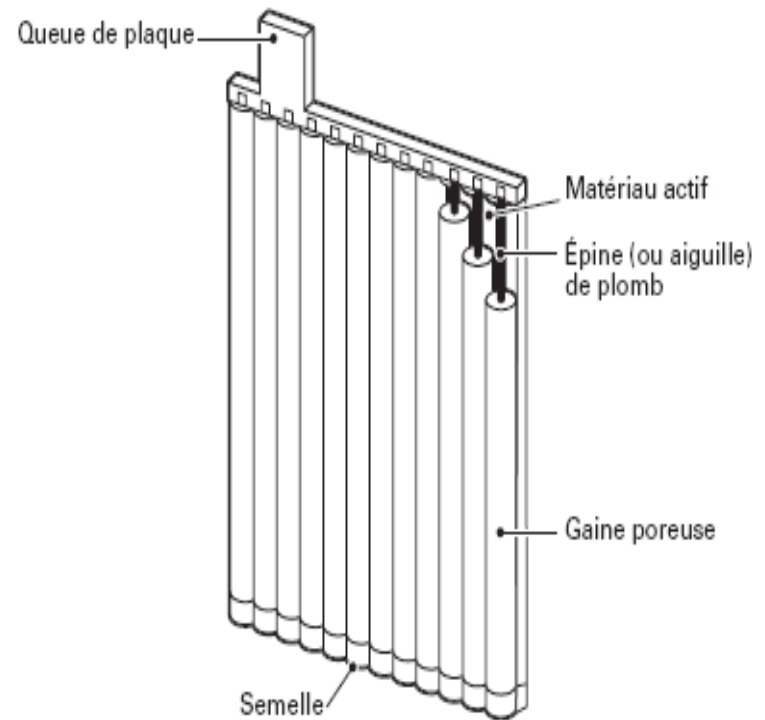


DIFFERENTES TECHNOLOGIES

Conception des électrodes

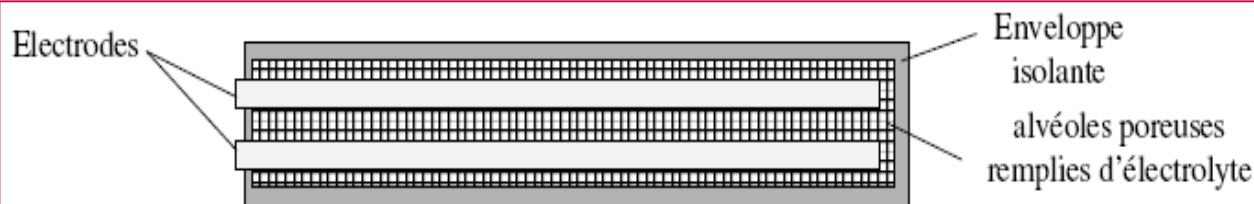
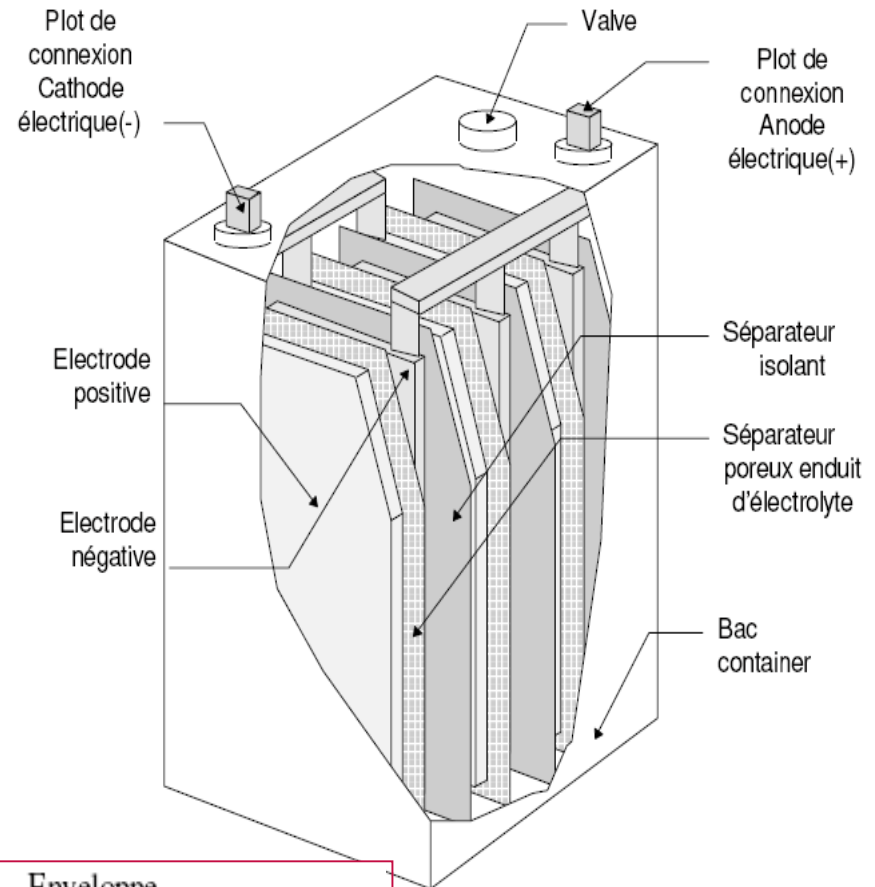
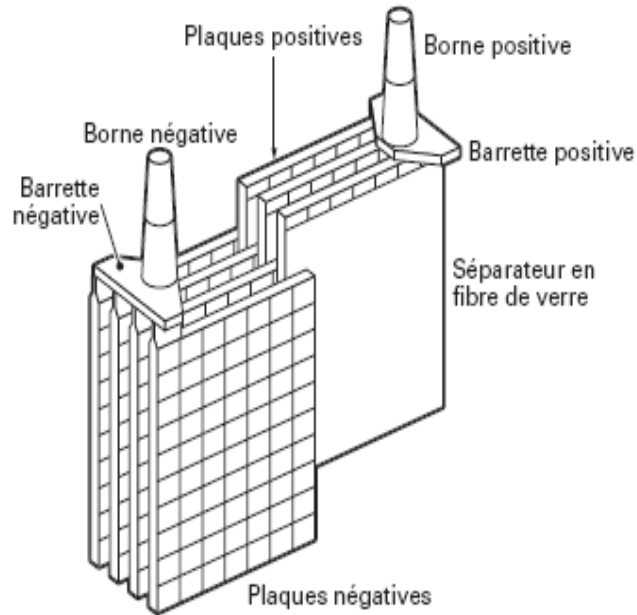
1) Plaques tubulaires

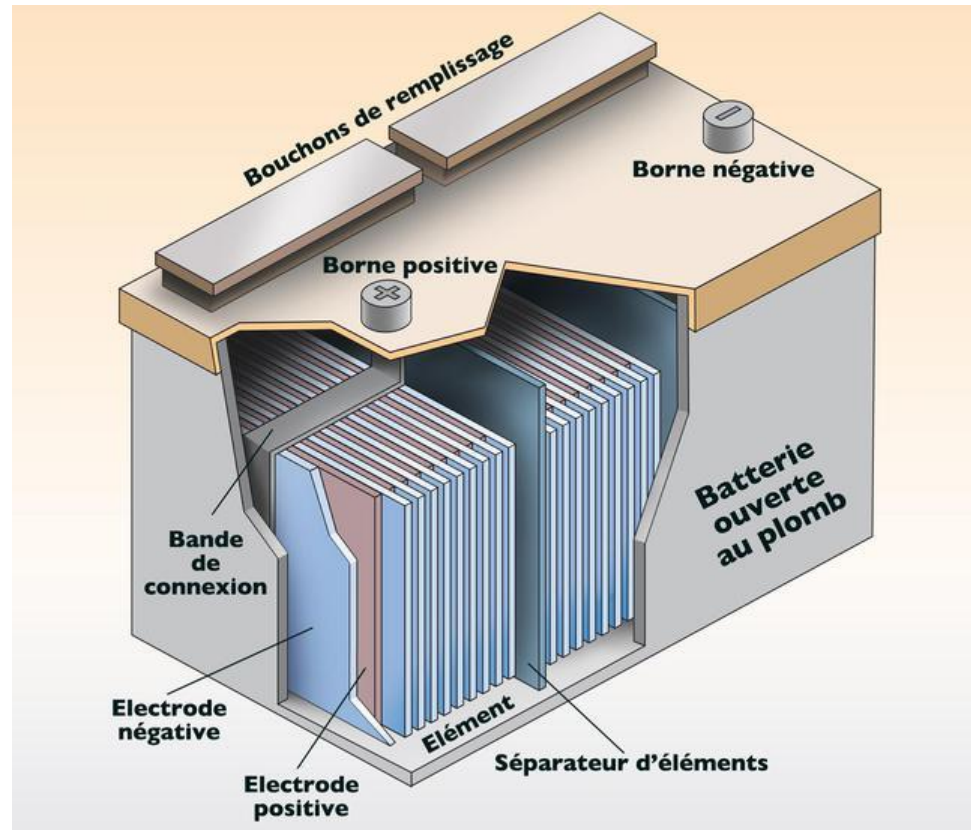
- Tubes juxtaposés
- Epines axiales verticales en alliage de Pb reliées entre elles par une barre horizontale pour la collection du courant
- Tenue mécanique des matières actives par des enveloppes poreuses enserrant chaque tube
- Grille positive

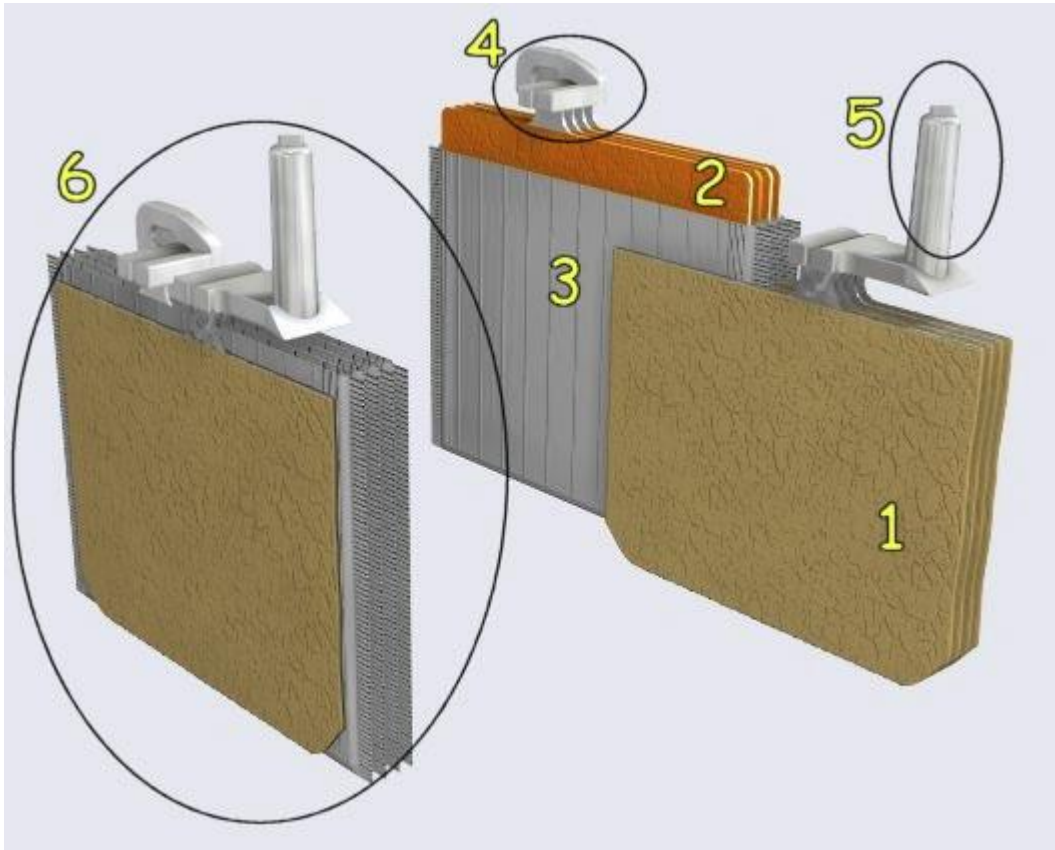


DIFFERENTES TECHNOLOGIES

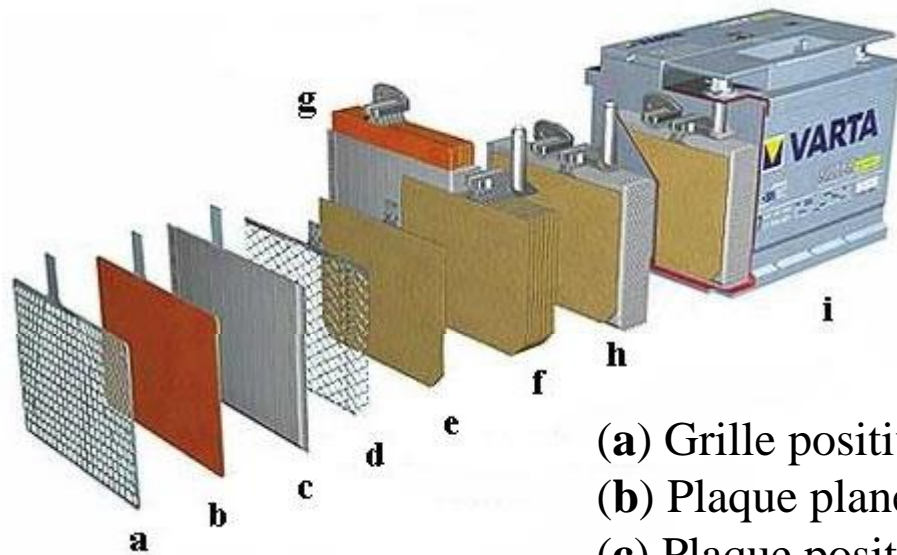
Constitution







- (1) Électrode négative, composée de 4 plaques en plomb spongieux (Pb)
- (2) Électrode positive, composée de 4 plaques de dioxyde de plomb (PbO₂)
- (3) Séparateur micro poreux (pochette en polyéthylène)
- (4) Pontet de connexion en plomb
- (5) Borne terminale négative
- (6) Un élément Pb/PbO₂



- (a) Grille positive
- (b) Plaque plane positive, empâtée
- (c) Plaque positive dans une pochette en polyéthylène
- (d) Grille négative
- (e) Plaque plane négative, empâtée
- (f) Électrode négative
- (g) Faisceau de plaques positives
- (h) Élément Pb/PbO₂
- (i) Batterie de 6 éléments en série.

DIFFERENTES TECHNOLOGIES

Composition des collecteurs

Grilles + épines = alliages de Pb (PbSb et PbCa)

PbSb

Avantages:

- Température de fusion inférieure à celle du Pb pur
- Augmentation de la dureté du matériau
- Coulabilité aisée

Inconvénients:

- Oxydation de Sb et migration – diminution de la surtension de dégagement H_2
- Diminution du rendement faradique de charge des électrodes négatives

DIFFERENTES TECHNOLOGIES

Composition des collecteurs

Grilles + épines = alliages de Pb (PbSb et PbCa)

PbCa (0,1% de Ca, 1% Sn)

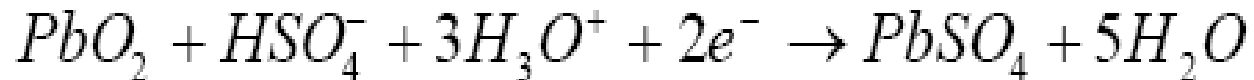
COMPORTEMENT EN DECHARGE

Rappel des équations aux électrodes

A l'électrode positive:

Réduction des ions Pb^{4+} de PbO_2 en Pb^{2+}

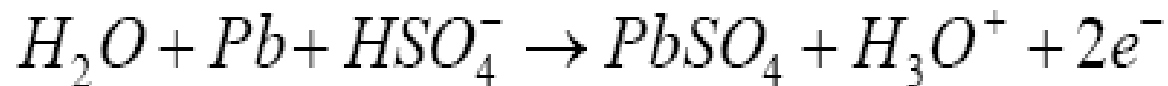
Formation d'un sulfate de Pb insoluble dans l'eau.



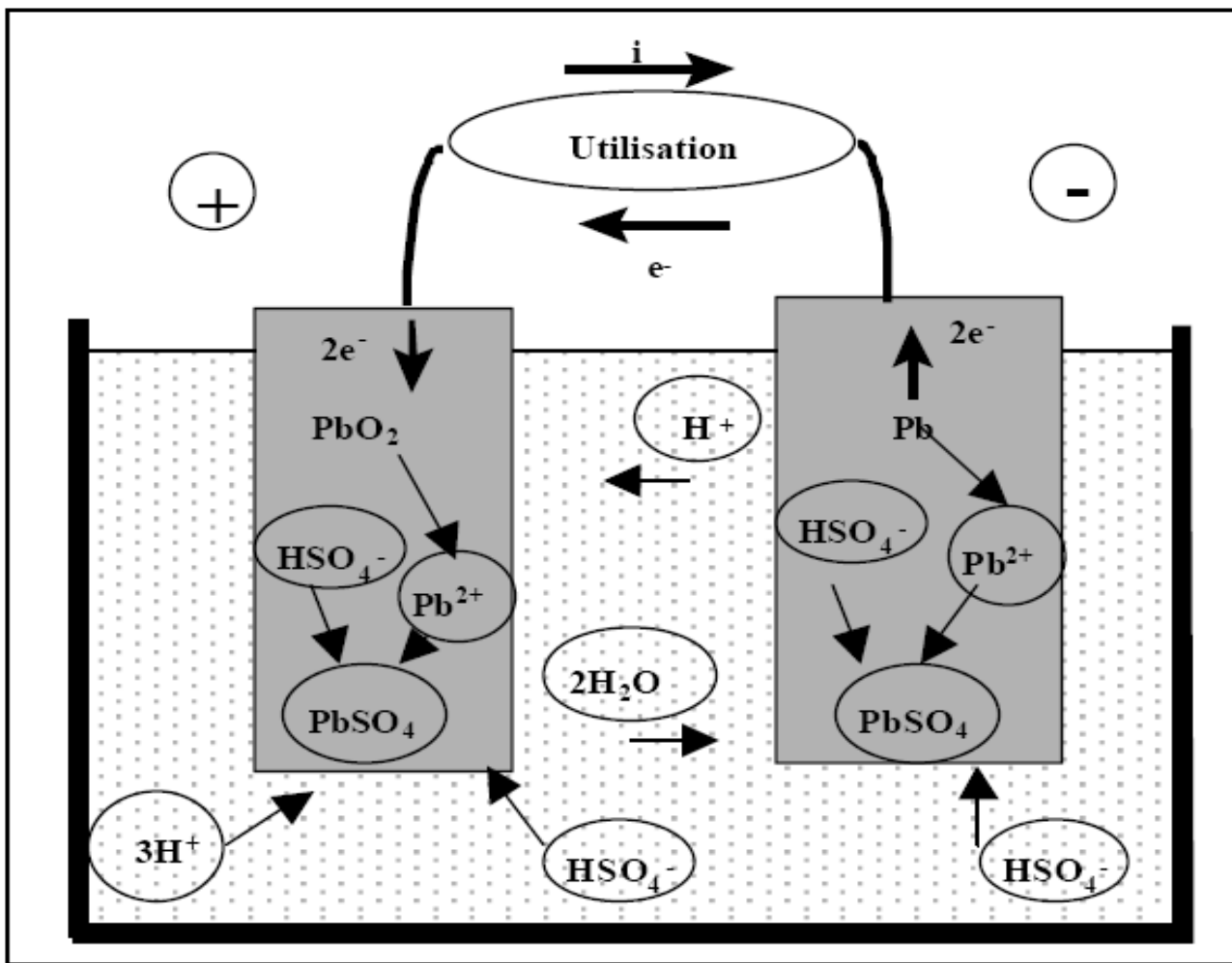
A l'électrode négative:

Oxydation de Pb en Pb^{2+}

Formation d'un sulfate de Pb insoluble dans l'eau.



COMPORTEMENT EN DECHARGE



COMPORTEMENT EN DECHARGE

Diffusion des ions sulfates

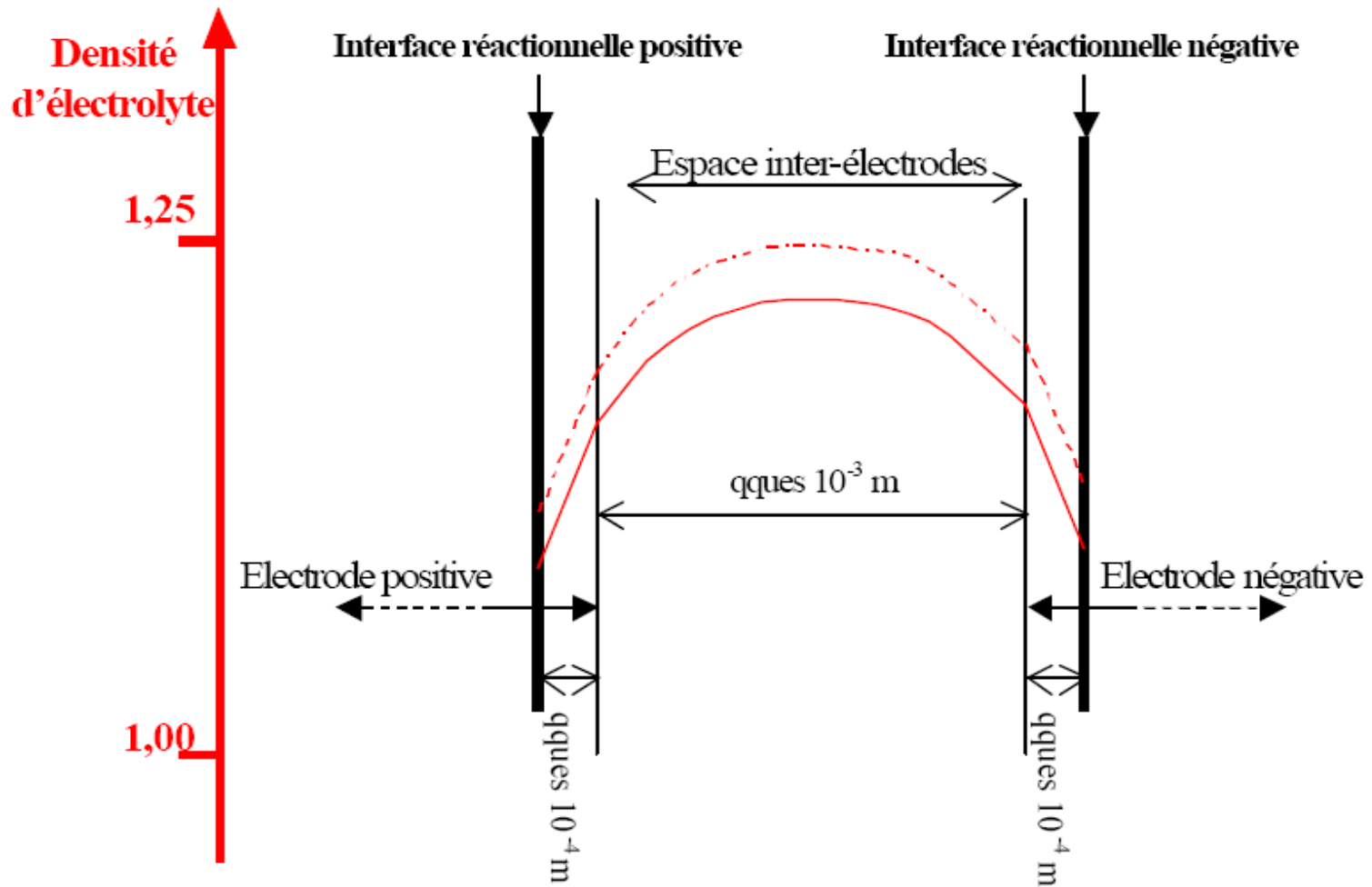
Consommation des ions HSO_4^- aux deux électrodes et renouvellement par diffusion jusqu'à l'interface réactionnelle

- Les concentrations locales diminuent au cours de la décharge. A la fin de la décharge la concentration en ions sulfates tend vers 0
- Plus le régime de décharge est élevé, plus les gradients de concentration le sont et plus faible est la profondeur sur laquelle la diffusion peut s'exercer au sein des électrodes (plus courte est la distance pour atteindre une concentration nulle)



Capacité restituable diminue lorsque le courant de décharge augmente

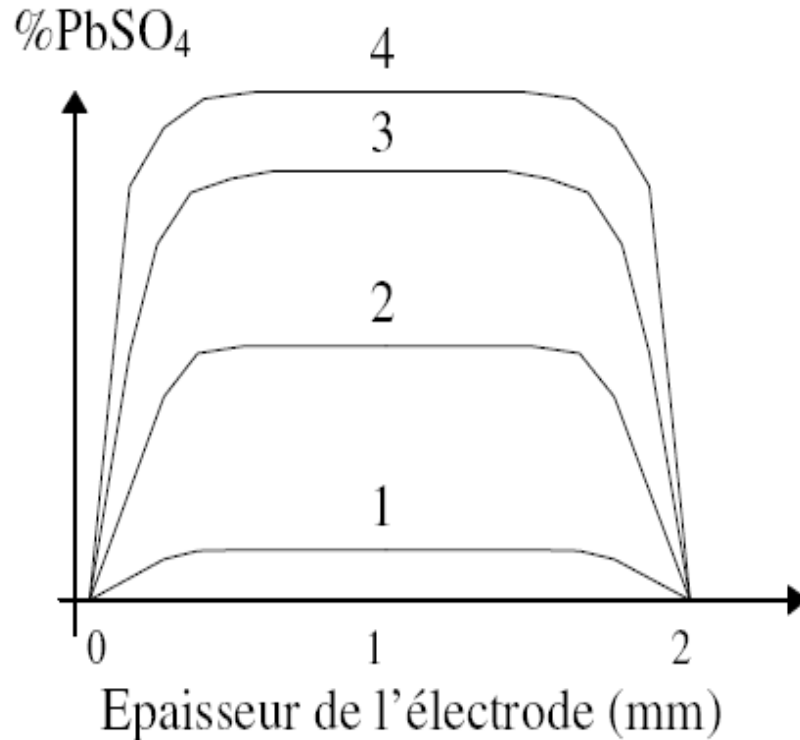
COMPORTEMENT EN DECHARGE



COMPORTEMENT EN DECHARGE

Influence de la densité de courant sur la répartition de PbSO_4 à l'intérieur de l'électrode :

Distribution de PbSO_4 pour différents régimes de charge.

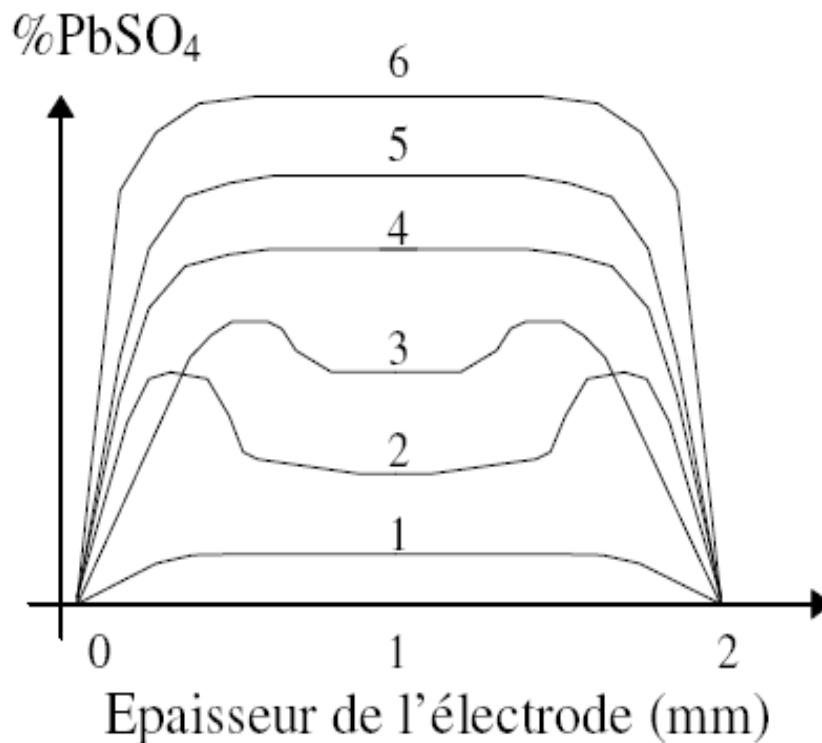


1. chargée
2. 50% déchargée
3. 75% déchargée
4. 100% déchargée

COMPORTEMENT EN DECHARGE

Influence de la densité de courant sur la répartition de PbSO_4 à l'intérieur de l'électrode :

Distribution de PbSO_4 pour différents régimes de charge.



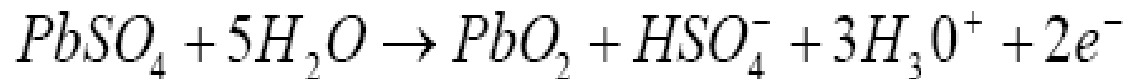
1. Chargée
2. Déchargée à 180 mA/cm²
3. Déchargée à 60 mA/cm²
4. Déchargée à 30 mA/cm²
5. Déchargée à 6 mA/cm²
6. Déchargée à 1,5 mA/cm²

COMPORTEMENT EN CHARGE

Rappel des équations aux électrodes

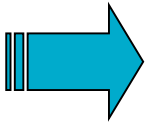
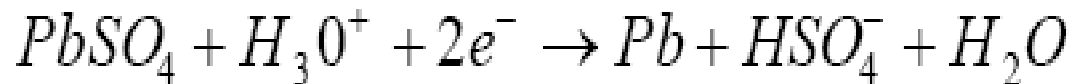
A l'électrode positive:

Oxydation des ions Pb^{2+} (sulfate de Pb) en Pb^{4+} (PbO_2)



A l'électrode négative:

Réduction de Pb^{2+} (sulfate de Pb) en Pb.



Augmentation $[H_2SO_4]$ de l'électrolyte – croissance rapide à proximité de l'interface réactionnelle.

COMPORTEMENT EN CHARGE

Principales étapes

Phase 1: Début de charge:

Courant constant

Limitation par le chargeur

Phase 2: Charge :

Phénomène de diffusion des ions HSO_4^-

Chute ohmique + surtensions de polarisation (diffusion = étape limitante en fin d'opération) et dégagement gazeux sensible.

Diminution du régime de charge : phase à tension constante.



«**Courant d'acceptance** » = courant maximum de charge effective d'une batterie au-delà duquel se produit l'électrolyse de l'eau. Il décroît avec l'état de recharge.

COMPORTEMENT EN CHARGE

Principales étapes

Phase 3: I constant:

Homogénéisation la concentration de l'électrolyte dans les volumes inter-électrodes

COMPORTEMENT EN CHARGE

