

Notion sur les accumulateurs au plomb-acide

Un accumulateur électrochimique est un système capable de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique et réciproquement. On appelle respectivement charge et décharge ces opérations.

I. Historique

C'est à la fin du XVIII^e et début du XIX^e siècle qu'apparaissent les premières sources chimiques de courant électrique. En 1800, Volta en fait la première démonstration en réalisant un empilement d'éléments composés successivement d'une lame de zinc, d'une lame de feutre imbibée d'eau vinaigrée et d'une lame de cuivre. Il crée ainsi le premier dispositif de production électrochimique d'énergie électrique, la dénomination «pile» qui lui est attribuée trouve son origine dans la structure de ce générateur : un empilement de générateurs élémentaires

Mais, c'est en 1859 que l'histoire des accumulateurs commence réellement avec la fabrication du premier accumulateur rechargeable par Gaston Planté. Elle comporte deux feuilles de plomb roulées en spirale, séparées par une toile de lin et plongées dans un bac contenant une solution d'acide sulfurique. Ces électrodes, constituées initialement de plomb pur devaient être formées par balayages de potentiels successifs.

En 1880, Camille Faure met au point une technique facilitant la formation de l'accumulateur au plomb : une pâte à base d'oxydes de plomb et d'acide sulfurique est appliquée directement sur les lames de plomb qui sont maintenues en place en enroulant-le tout dans un feutre. Depuis, les progrès techniques n'ont pas cessé de progresser (propriétés des alliages, additifs des matières actives, composition des pâtes, etc.).



Figure 1 : Première batterie d'accumulateurs conçue par Gaston Planté

Aujourd'hui, plus du tiers de la production mondiale de plomb est utilisée par la fabrication d'accumulateurs (60 % à 65 % du marché des batteries concernent la vente d'accumulateurs au plomb).

Ce qui a fait la force de l'accumulateur au plomb est la disponibilité des matériaux employés, leur coût relativement faible, une bonne recyclabilité et des caractéristiques électrochimiques favorables.

II. Éléments constitutifs des accumulateurs plomb-acide

Dans ce paragraphe, nous allons définir les principaux termes appliqués à la constitution des accumulateurs au plomb.

- Cellule élémentaire ou élément : association d'électrodes positives, négatives et d'électrolyte dont l'ensemble a une différence de potentiel entre les bornes positives et négatives d'environ deux volts.

- Électrode ou plaque.
 - L'électrode positive est cathode durant la décharge et anode lorsque le sens du courant s'inverse, c'est-à-dire durant la charge. Elle est constituée d'une couche poreuse de dioxyde de plomb (PbO_2) déposée sur un support en alliage de plomb qui assure à la fois la collection des charges et la tenue mécanique de la plaque.
 - L'électrode négative, de façon complémentaire, est anode durant la décharge et cathode durant la charge. La matière active est en plomb spongieux. Comme pour l'électrode positive, elle est rapportée sur un support en alliage rigide de plomb.
- Électrolyte : il s'agit d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Cet électrolyte participe à la décharge en tant que réactif en fournissant les ions sulfates nécessaires à la production de sulfate de plomb, insoluble, qui précipite au sein des matériaux actifs poreux. Cette participation du soluté de l'électrolyte constitue une spécificité de l'accumulateur au plomb-acide. En effet, dans la plupart des autres accumulateurs, le soluté de l'électrolyte ne participe pas aux réactions et limite son action au transport de charges entre les électrodes. Les phénomènes physiques associés à cette participation des ions sulfates, tels que variations de concentration et diffusion, jouent un rôle déterminant vis à vis du comportement de l'accumulateur au plomb en décharge comme en charge.
- Séparateurs poreux : pour des raisons d'encombrement et de réduction de la résistance interne, les plaques positives et négatives d'un accumulateur au plomb sont proches les unes des autres. Dans ces conditions, un contact direct entre deux électrodes de polarités opposées serait possible et provoquerait un court-circuit interne. Afin d'éviter cette éventualité, on dispose entre les électrodes un élément, appelé séparateur, constitué d'une matière poreuse et isolante électrique. Cette dernière doit présenter une bonne résistance chimique à l'acide sulfurique.

- **Expandeurs** : les premiers accumulateurs au plomb industriels ont utilisé des séparateurs en bois. Le passage aux matières plastiques s'est accompagné d'une dégradation des performances des accumulateurs concernés. L'analyse a révélé un compactage du matériau négatif avec perte de capacité. Il est apparu après analyse du problème, que la matière active négative des accumulateurs au plomb tire bénéfice de macromolécules organiques libérées par le bois. En milieu sulfurique, ces composés sont appelés ligno-sulfonates. Sous-produits de l'industrie du papier, ils sont aujourd'hui commercialisés sous le nom d'expandeurs. Cette appellation vient de l'effet qu'ils produisent sur le matériau actif négatif, à savoir le maintien dans le temps de leur surface spécifique et de leur porosité.

III. Notions de base relative au transport des ions au sein de l'électrolyte

Les espèces présentes dans un électrolyte peuvent se déplacer par migration électrique, diffusion chimique et par convection forcée ou naturelle. Le flux de transport d'une espèce est le nombre de moles qui traversent une surface unitaire du milieu considéré, parallèle à la surface de l'électrode, par unité de temps. Il est égal à la somme des flux de migration, diffusion et convection.

III.1. Migration électrique

La migration électrique est un déplacement de particules chargées sous gradient de potentiel électrique. Le flux de migration électrique d'espèces non chargées est nul.

L'équation du flux de migration pour l'espèce i s'écrit :

$$J_i(x) = -\frac{z_i F}{RT} \cdot D_i \cdot C_i \cdot \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \quad \text{Équation 1}$$

Z_i est la charge

D_i est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C_i est la concentration ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$)

$\phi(x)$ est le potentiel électrique à la distance x de la surface (V)

J_i est le flux ($\text{mole} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

F est la constante de Faraday, 96500 C mol^{-1}

R constante des gaz parfaits, $8,32 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T est la température en degré Kelvin

III.2. Diffusion

La diffusion est un déplacement d'espèces chargées ou non, provoquée par un gradient de potentiel chimique. Lorsqu'une hétérogénéité est produite dans un milieu, alors ce déplacement tend à restituer l'homogénéité. Les espèces se déplacent en sens inverse de leur gradient de potentiel chimique. L'équation du flux de diffusion pour l'espèce i s'écrit :

$$J_i(x) = -D_i \cdot \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \quad \text{Équation 2}$$

III.3. Convection

La convection est un déplacement d'espèces créé par le mouvement du milieu dans lequel elles sont présentes. Ce mouvement peut être provoqué par un gradient thermique ou mécanique.

Les lois de la dynamique des fluides s'appliquent pour déterminer la vitesse $V(x)$ de l'écoulement qui peut être laminaire ou turbulent, naturel ou forcé.

Le flux est donné par :

$$J_i(x) = C_i \cdot V(x) \quad \text{Équation 3}$$

$V(x)$ est la vitesse de l'écoulement ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

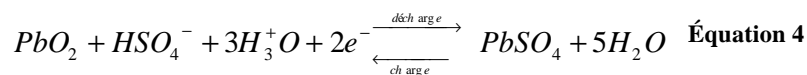
IV. Caractéristiques électrochimiques

Le fonctionnement de l'accumulateur au plomb réside dans le couplage de deux électrodes : une positive ($PbO_2/PbSO_4$) et une négative ($Pb/PbSO_4$) qui sont immergées dans une solution d'acide sulfurique.

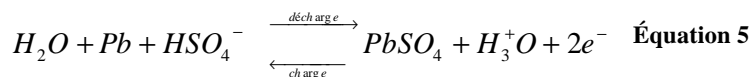
IV.1. Réactions électrochimiques

Les réactions de charge/décharge aux électrodes sont les suivantes :

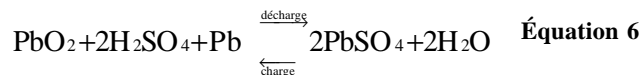
À l'électrode positive :



À l'électrode négative :



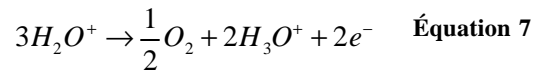
Soit pour la réaction globale appelée « double sulfatation »



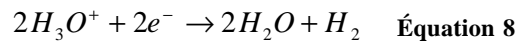
L'électrolyte participe aux réactions de charge/décharge. Sa concentration à l'état chargé (par exemple 5,5M) diminue au cours de la décharge pour atteindre par exemple 2M.

IV.2. Électrolyse de l'eau lors de la surcharge

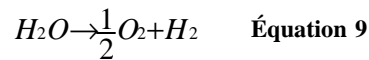
En fin de charge d'un accumulateur au plomb, on observe à l'électrode positive une électrolyse de l'eau avec dégagement d'oxygène.



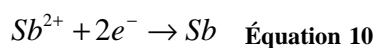
À l'électrode négative, on observe un dégagement de dihydrogène :



D'où la réaction globale :



Compte tenu des potentiels d'équilibre de ces réactions de dégagement gazeux et des intervalles dans lesquels varient les potentiels des électrodes d'un accumulateur au plomb, ces réactions se produisent à tout moment : repos, charge et décharge. Cependant, leur cinétique faible en décharge, au repos et en début de charge les rendent inappréciables. Un dégagement gazeux sensible est observé, en fin de charge, lorsque la tension d'une cellule élémentaire dépasse un seuil de l'ordre de 2,35 à 2,40 V. La valeur précise de ce seuil dépend de plusieurs paramètres, notamment le régime de charge, la température et le niveau de pureté de l'interface matière active négative/électrolyte. Des éléments tels que l'antimoine ou le fer, peuvent en effet se disposer à cette interface et faciliter la réaction de dégagement d'hydrogène, abaissant ainsi le seuil de dégagement gazeux sensible. L'antimoine favorisant la formation d'hydrogène gazeux peut être celui de la grille négative, lorsqu'elle a été réalisée en alliage plomb/antimoine ou être issu de la grille positive. En effet, lorsque cette dernière est en plomb/antimoine, le phénomène inéluctable de corrosion libre l'antimoine dans l'électrolyte sous forme d'ions Sb^{2+} qui migrent jusqu'à l'interface matière active négative/électrolyte où ils se déposent à l'état d'atomes d'antimoine, après réduction selon la réaction :



Les atomes d'antimoine en contact avec l'électrolyte constituent alors des sites catalytiques pour la réduction de l'hydrogène. D'autres éléments, initialement présents dans les matières actives ou, plus souvent, apportés dans l'eau utilisée pour la remise à niveau de l'électrolyte, peuvent également provoquer des effets de catalyse de la production d'hydrogène gazeux. On parle «d'empoisement» de l'électrode négative lorsque l'état de l'interface matière active négative/électrolyte favorise la réduction de l'hydrogène au point de gêner, par compétition, la réaction de charge, voire de provoquer un dégagement gazeux sensible alors que l'élément est en circuit ouvert.

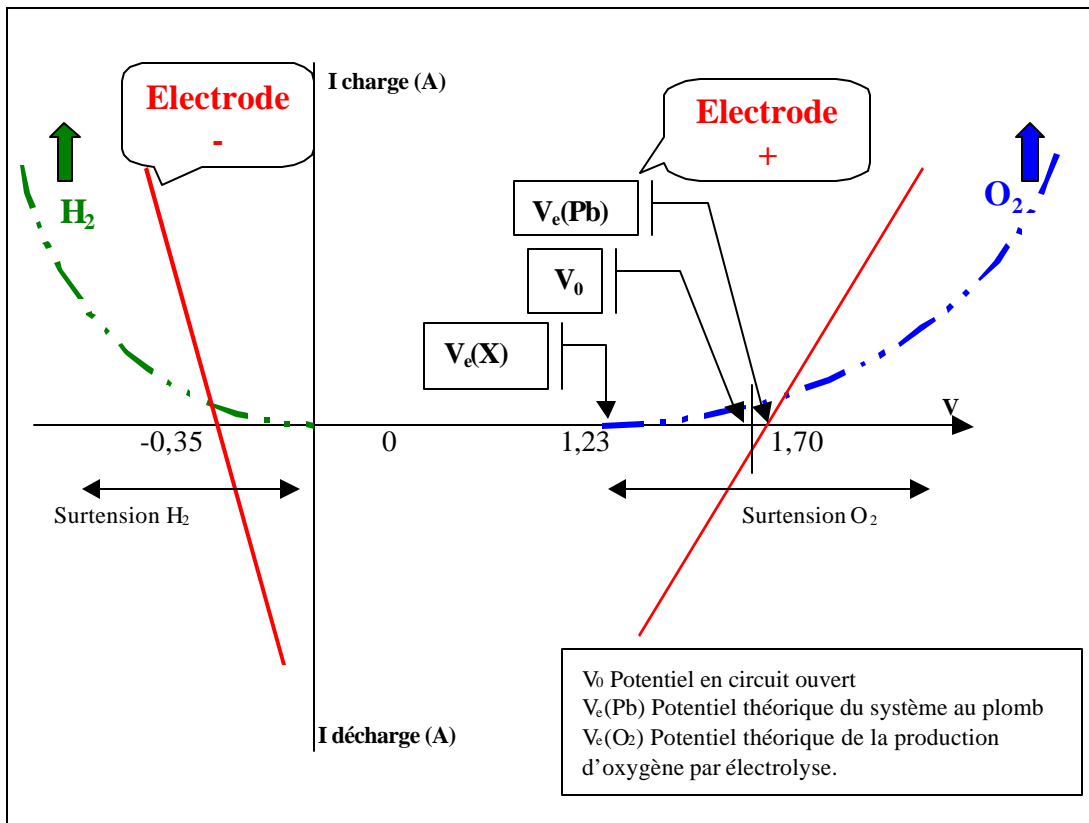


Figure 2 : Schéma de principe des courbes intensité potentiel associées aux réactions de charge/décharge et aux dégagements gazeux pour les électrodes négatives et positives de l'accumulateur au plomb.

Les «surtensions» sont, pour chacun des gaz H₂ et O₂, l'écart arithmétique entre le potentiel théorique de dégagement gazeux et celui pour lequel ce dernier devient appréciable (Figure 2).

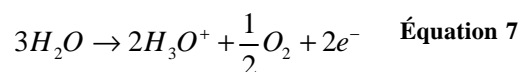
En fait, la charge de l'accumulateur au plomb serait impossible sous ces phénomènes de surtension qui retardent les réactions de décomposition de l'eau et autorisent ainsi les réactions d'oxydation et de réduction des matières actives.

IV.3. Phénomènes d'autodécharge

Les batteries au plomb sont soumises à des phénomènes d'autodécharge. Ceux-ci, indépendamment à chaque électrode, sont associés à des réactions s'effectuant à régime faible mais non nul. Ces réactions d'oxydation ou de réduction sont alimentées par les réactions de décharge aux électrodes.

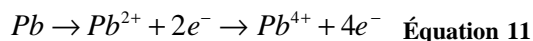
À l'électrode positive, il s'agit de réactions d'oxydation :

- Production d'oxygène :



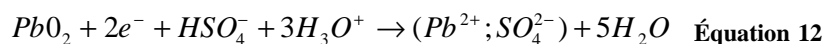
dans cette réaction, l'oxygène est oxydé de l'état (-2) à l'état (0).

- Corrosion du collecteur positif en plomb :



dans cette réaction, le plomb métal, à l'état (0), est oxydé à l'état (+2) puis à l'état (+4).

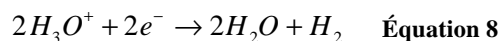
Les électrons libérés par ces réactions alimentent la réaction de décharge de l'électrode positive :



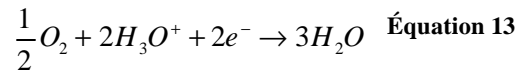
qui est une réaction de réduction du plomb, de l'état (+4) à l'état (+2).

À l'électrode négative, les réactions responsables de l'autodécharge sont des réductions, on peut principalement citer :

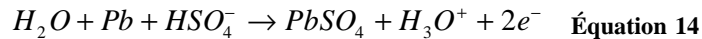
- Production d'hydrogène :



- Recombinaison d'oxygène (d'origine électrode positive ou air)



Les électrons nécessaires à ces réactions sont produits par la réaction de décharge de l'électrode négative.



Contrairement à ce qui se passe au cours d'une décharge normale, les échanges d'électrons dans ce cas ont lieu directement entre oxydant et réducteur à la même électrode, sans transport de charge à travers l'électrolyte et donc sans génération de courant. Ces réactions de décharge s'effectuant en circuit ouvert, c'est-à-dire sans opération de décharge, sont qualifiées « d'autodécharge ».

Les réactions de décharge aux électrodes sont dans ce cas couplées en série avec les réactions secondaires d'oxydation ou réduction. En effet, les électrodes produites ou consommées par les réactions de charge, selon qu'il s'agisse des électrodes négatives ou positives, sont respectivement consommées ou fournies par les autres réactions aux électrodes.

On sait que la cinétique d'un processus série est imposée par l'étape la plus lente. Cette étape la plus lente n'est pas la réaction de décharge, puisqu'on la sait capable de s'effectuer à des régimes de l'ordre de 10^5 fois supérieurs à celui de l'autodécharge.

C'est donc les réactions de production ou recombinaison de gaz, ainsi que la corrosion du collecteur positif qui provoquent l'autodécharge et non l'inverse.

Précisons que la réaction de production d'hydrogène (Équation 10) est la plus rapide. Le dégagement gazeux dû à l'autodécharge est donc essentiellement composé d'hydrogène.

En conclusion, la charge de l'accumulateur au plomb et la bonne conservation de l'état chargé dans le temps ne sont rendues possibles que par l'existence de ces phénomènes de surtension au niveau des électrodes.

V. Caractéristiques électriques

V.1. Capacité, tension d'arrêt, régime

On appelle capacité d'un accumulateur au plomb la quantité d'électricité que celui-ci restitue au cours d'une décharge complète précédée d'une charge complète. On entend par :

- Décharge complète, une décharge poursuivie jusqu'à ce que la tension aux bornes de l'accumulateur atteigne une valeur définie en fonction du régime de décharge, par exemple 80 % de sa valeur initiale.
- Charge complète, une charge lente (par exemple en 10 h) poursuivie jusqu'à ce que la densité de l'électrolyte reste stable pendant au moins une heure.

La capacité s'exprime usuellement en ampères-heures (Ah).

La capacité dépend du régime de décharge. Aussi définit-on la capacité C_t dans les conditions de décharge suivantes : le courant, imposé, est constant. L'indice t désigne la durée de la décharge complète, fonction de ce courant. Usuellement t est exprimé en heures. Un accumulateur « vieillit », c'est-à-dire que ses performances se dégradent au cours du temps. Nous introduisons plus bas la notion de durée de vie. Une capacité C_t mesurée à diverses époques n'est donc pas constante, ce qui implique, dans la mesure où la durée de la décharge t est maintenue, que les courants de décharge pratiqués soient différents. Aussi introduit-on la notion de capacité nominale. La capacité nominale est une grandeur contractuelle, indicative de la capacité que doit avoir un accumulateur en début de vie pour un régime de décharge donné.

La fin de décharge est déterminée par une tension d'arrêt fixée de la façon suivante : sur la courbe de tension en fonction du temps lors d'une décharge (Figure I-3), une chute brutale de la tension vers la fin de décharge est observée. La tension d'arrêt est une valeur choisie avant cette chute. Cette valeur dépend du régime de décharge.

Pour comprendre la relation entre la capacité, le courant de décharge et le régime, prenons un exemple. La quantité d'électricité qui peut-être fournie par la batterie au cours d'une décharge

complète en dix heures est appelée capacité en dix heures et notée C_{10} . Le courant correspondant est noté I_{10} . Si une batterie a une capacité de $C_{10} = 100 \text{ Ah}$ alors $I_{10} = 100/10 = 10 \text{ A}$ ou écrit couramment, de façon impropre, $I_{10} = 0,1 C_{10}$ (Norme IEC 254-1) ou $I_{10} = C_{10}/10$. I_{10} étant exprimé en ampères et C_{10} en ampères-heures, le respect d'homogénéité des deux membres imposerait d'écrire, par exemple : $I_{10} = C_{10}/10\text{h}$.

La capacité dépend du régime auquel est effectuée la décharge. Plus le temps de la décharge est court, donc le régime élevé, plus la capacité est faible.

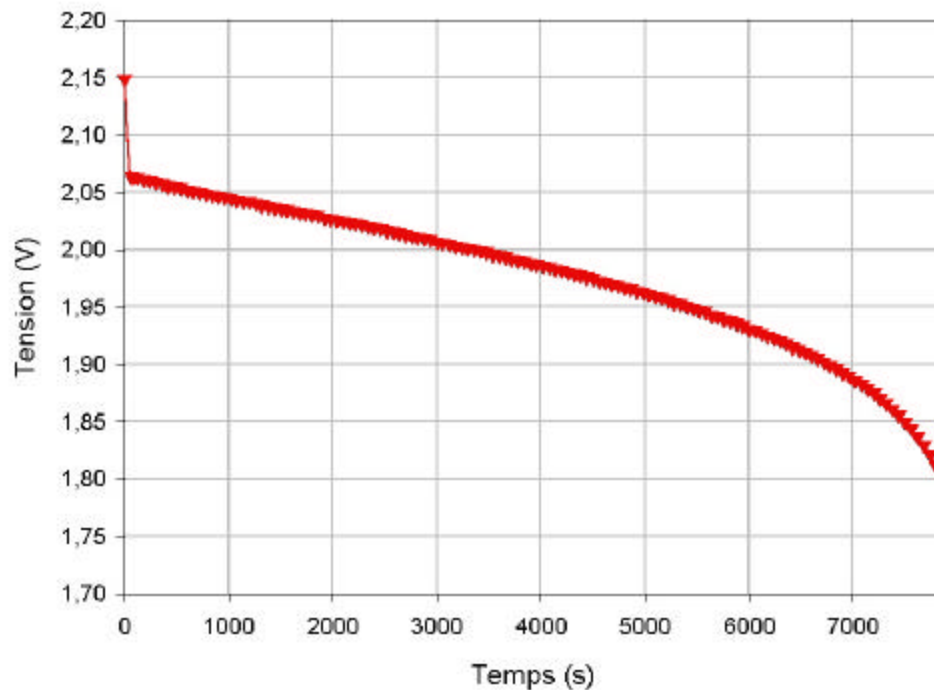


Figure I-3 : Évolution de la tension durant la décharge d'un élément.

V.2. Résistance interne

Durant la décharge, la résistance de la batterie, globalement, augmente après une période initiale de stabilité, voire de légère décroissance. Cette variation de la résistance s'explique par plusieurs phénomènes, notamment :

- La transformation des matières actives initialement conductrices (constituées de PbO_2 et de Pb) en composé isolant (PbSO_4).
- La variation de conductance de l'électrolyte qui présente un maximum, selon les cas, entre 20% et 40% de la décharge.
- La diffusion des ions HSO_4^- depuis le sein de l'électrolyte jusqu'à l'interface réactionnelle : la chute de tension associée à la diffusion dite polarisation de diffusion, augmente au cours de la décharge du fait, d'une part, de l'allongement progressif des parcours de diffusion, d'autre part, de la baisse globale de concentration de l'électrolyte et, enfin, de la réduction de section des chemins de diffusion, associée à une diminution de la porosité des matériaux d'électrodes en cours de décharge. La porosité des matériaux actifs est en effet de l'ordre de 50% à l'état chargé et le sulfate, produit de la réaction de décharge, occupe un volume plus important que les réactifs solides dont il en résulte.

VI. Différentes technologies d'accumulateur plomb-acide

Depuis le premier accumulateur de Gaston Planté construit à partir de deux feuilles de plomb pur, la technologie des électrodes s'est considérablement améliorée.

VI.1. Conception des électrodes

VI.1.1. Géométrie

Les électrodes ou plaques, de l'accumulateur au plomb peuvent être planes ou tubulaires. Les plaques planes comportent une grille en alliage de plomb dont les fenêtres sont garnies, par « empâtage », de matériau actif. La grille assure un rôle de collecteur électronique mais aussi de support mécanique de la matière active.

Les électrodes tubulaires se composent d'une série de tubes juxtaposés. Chaque tube comporte axialement une tige en alliage de plomb, dite « épine ». Les épines, verticales, sont reliées entre elles par une barre horizontale située à la partie supérieure de l'électrode. Elles assurent ainsi la collection du courant. La tenue mécanique de la matière active est assurée par des enveloppes poreuses, tissées ou non-tissées, enserrant chaque tube de matière active.

Les plaques négatives sont de géométrie plane, tandis que les grilles positives peuvent être de géométrie plane ou tubulaire.

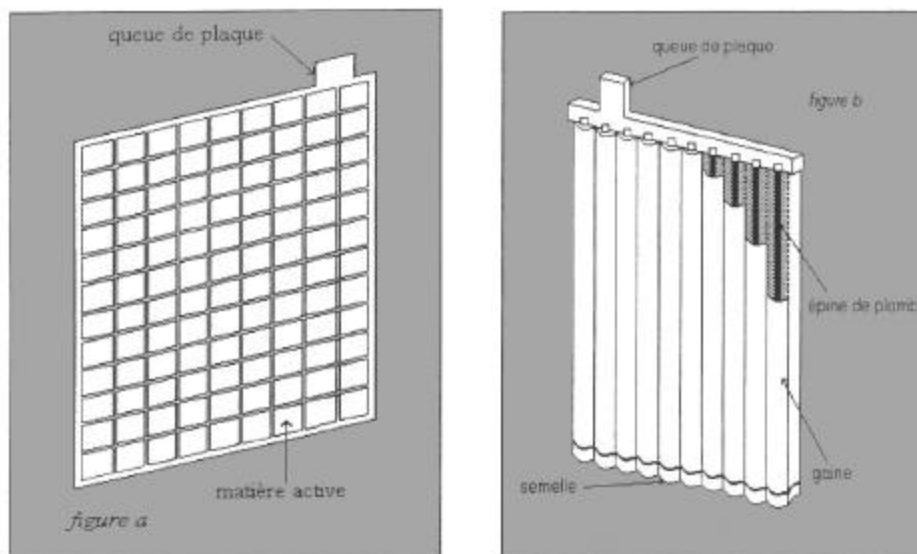


Figure 4 : Plaque plane (figure a) et plaque tubulaire (figure b).

Une batterie plomb-acide est constituée d'une alternance de plaques positives et de plaques négatives (Figure 4), comportant des séparateurs intercalés. Cet ensemble constitue un « faisceau ».

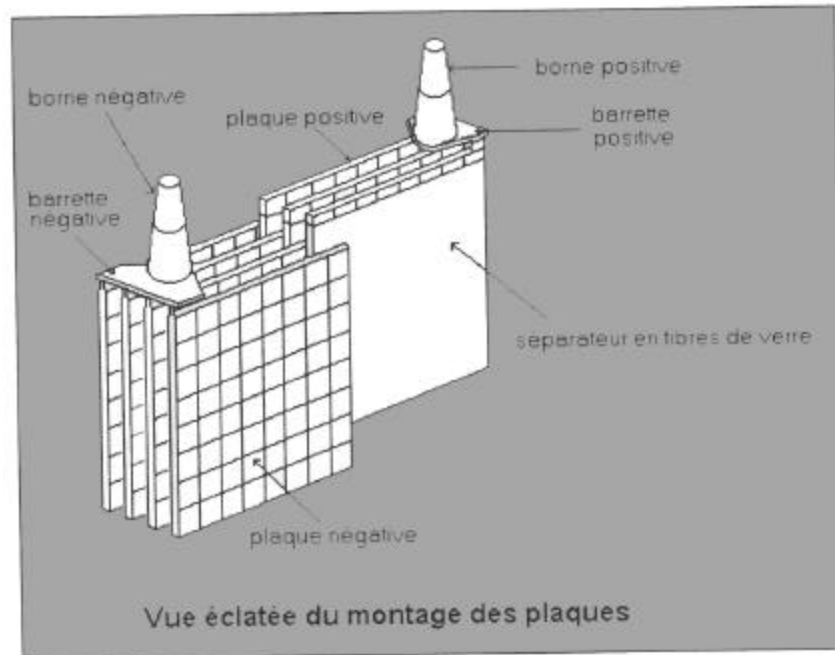


Figure 5 : Groupe de plaques négatives et positives alternées pour former un faisceau

VI.1.2. Composition des collecteurs

Les grilles et les épines sont constituées d'alliages de plomb. Les éléments ajoutés au plomb sont destinés à modifier les performances mécaniques et électrochimiques et faciliter la fabrication des grilles. On rencontre deux grandes familles d'alliage : les alliages plomb-antimoine (PbSb) et les alliages plomb-calcium (PbCa).

VI.1.2.1. Alliage PbSb

L'antimoine a été l'élément d'ajout le plus utilisé dans le passé. En effet, les alliages PbSb avaient auparavant été étudiés et utilisés dans le cadre de la fabrication des lettres d'imprimerie.

Leurs qualités métallurgiques étaient reconnues :

- température de fusion inférieure à celle du plomb pur,
- augmentation de la dureté du matériau,
- coulabilité aisée.

Initialement, proche de celle de l'eutectique (13% Sb) la composition des alliages Plomb-Antimoine a évolué dans le sens d'une réduction du taux d'antimoine.

Cette tendance trouve son origine dans le constat que l'antimoine libéré dans l'électrolyte par corrosion des collecteurs positifs, migre jusqu'à l'interface réactionnelle des électrodes négatives, s'y dépose, et réduit alors la surtension hydrogène. Il en résulte une dégradation du rendement faradique de charge des électrodes négatives qui peut aller jusqu'à une impossibilité pratique de recharge. Les constructeurs ont cherché des substituts à l'antimoine. Le calcium en est le principal représentant.

VI.1.2.2. Alliage PbCa

La part de calcium allié au plomb est de l'ordre de 0,1 %. Cette faible teneur permet d'atteindre des qualités métallurgiques acceptables pour la fabrication des grilles. Les alliages plomb-calcium destinés à des applications mettant en jeu des décharges régulières contiennent également de l'étain, à des teneurs de l'ordre de 1%. En l'absence d'étain, en effet, les alliages de PbCa sont le siège de phénomènes de passivation de l'interface collecteur/matière active positive menant à des défaillances prématurées, par exemple après 200 cycles charge/décharge.

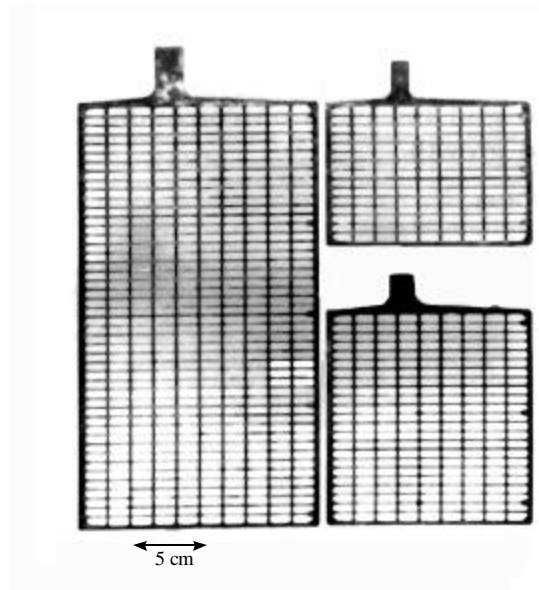


Figure 6 : Exemples de grilles

VI.2. Exemple de process de fabrication

Pour cet exemple, nous prendrons comme batterie, une batterie à plaques positives et négatives planes et un électrolyte emprisonné dans un séparateur en fibres de verre.

Principales étapes de fabrication :

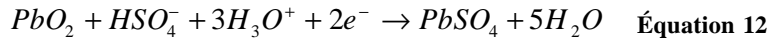
- Fabrication des grilles : elles sont coulées et moulées par gravité.
- Fabrication de la pâte ou matière active : une pâte positive est obtenue en mélangeant de l'oxyde de plomb, du plomb et de l'acide sulfurique. La pâte utilisée pour les plaques négatives contient des additifs tels que du noir de fumée, du sulfate de baryum et des ligno-sulfonates, appelés expandeurs qui servent à maintenir dans le temps la porosité et la surface spécifique de la matière active.
- L'empâtage : c'est l'étape qui consiste à appliquer les pâtes sur les grilles à l'aide d'une presse mécanique.
- Flash-dry : après l'empâtage des plaques, celles-ci passent dans un four un très court instant. Cette étape a pour but de sécher la surface des plaques de façon à ce qu'elles ne se collent pas les unes aux autres lors de l'empilage.

- Le mûrissage ou «*curing* » selon le terme anglo-saxon : les plaques sont empilées les unes sur les autres et placées pendant 72 heures, dans une étuve, dont la température est régulée avec un taux d'humidité important.
- Elles sont ensuite séchées dans un four pendant plusieurs jours.
- Assemblage : n plaques positives, n séparateurs et n+1 plaques négatives sont assemblées en alternance. Les séparateurs enveloppent les plaques positives. L'ensemble est installé dans un bac.
- Soudure des queues de plaques : les queues de plaques positives sont solidarisiées entre elles par l'intermédiaire d'une barrette de plomb, elle-même reliée à la borne positive. La manipulation est réalisée à l'identique pour les queues des plaques négatives.
- Mise en électrolyte : après la soudure du couvercle, la batterie est remplie d'un mélange acide sulfurique/eau.
- Formation : cette étape permet aux plaques positives et négatives ainsi montées de « former » leurs matières actives. Elle consiste en une charge de l'ordre de 300% de leur capacité nominale. Cette étape provoque une oxydation des PbO_2 (PbO et PbSO_4) en Pb^{4+} aux plaques positives et une réduction des Pb^{2+} en plomb métal spongieux aux plaques négatives. À l'issue de la formation chaque couple ou cellule a une f.e.m. d'environ 2V.

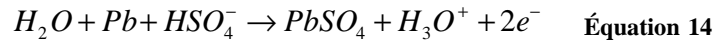
VII. Comportement en décharge

VII.1. Rappel des équations aux électrodes

À l'électrode positive, les ions Pb^{4+} du dioxyde de plomb sont réduits à l'état Pb^{2+} qui réagit avec l'acide sulfurique pour former du sulfate de plomb insoluble et de l'eau :



À l'électrode négative, lors de la décharge, le plomb est porté au degré d'oxydation (II) et précipite également sous forme de sulfate :



La formation de sulfate, en décharge, conjointement aux électrodes des deux polarités, porte le nom de théorie de la double sulfatation.

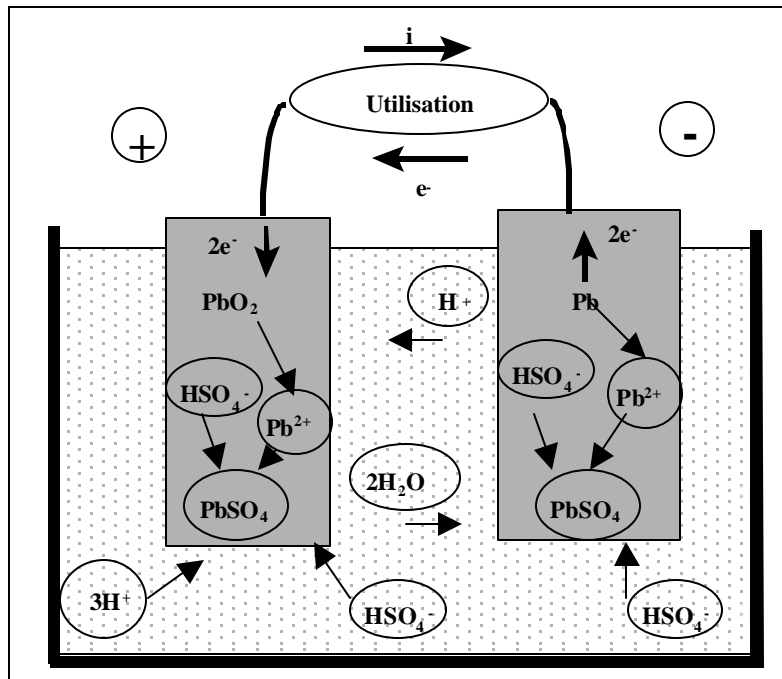


Figure 7 : Schématisation du principe de fonctionnement de l'accumulateur au plomb pendant la décharge.

VII.2. Diffusion des ions sulfates

Les ions sulfates HSO_4^- consommés aux deux électrodes par les réactions de décharge sont renouvelés par diffusion depuis le réservoir d'électrolyte, constitué par l'espace inter-électrode, jusqu'à l'interface réactionnelle.

Les concentrations locales diminuent au cours de la décharge. Sur un chemin de diffusion donné, la plus faible concentration se rencontre au niveau de l'interface réactionnelle. La chute de tension qui marque la fin de cette opération traduit le fait que la concentration en ions sulfates tend vers zéro au voisinage d'une des deux interfaces, c'est-à-dire que la diffusion n'est plus en mesure d'apporter les ions sulfates nécessaires pour alimenter la réaction au rythme du régime de décharge demandé.

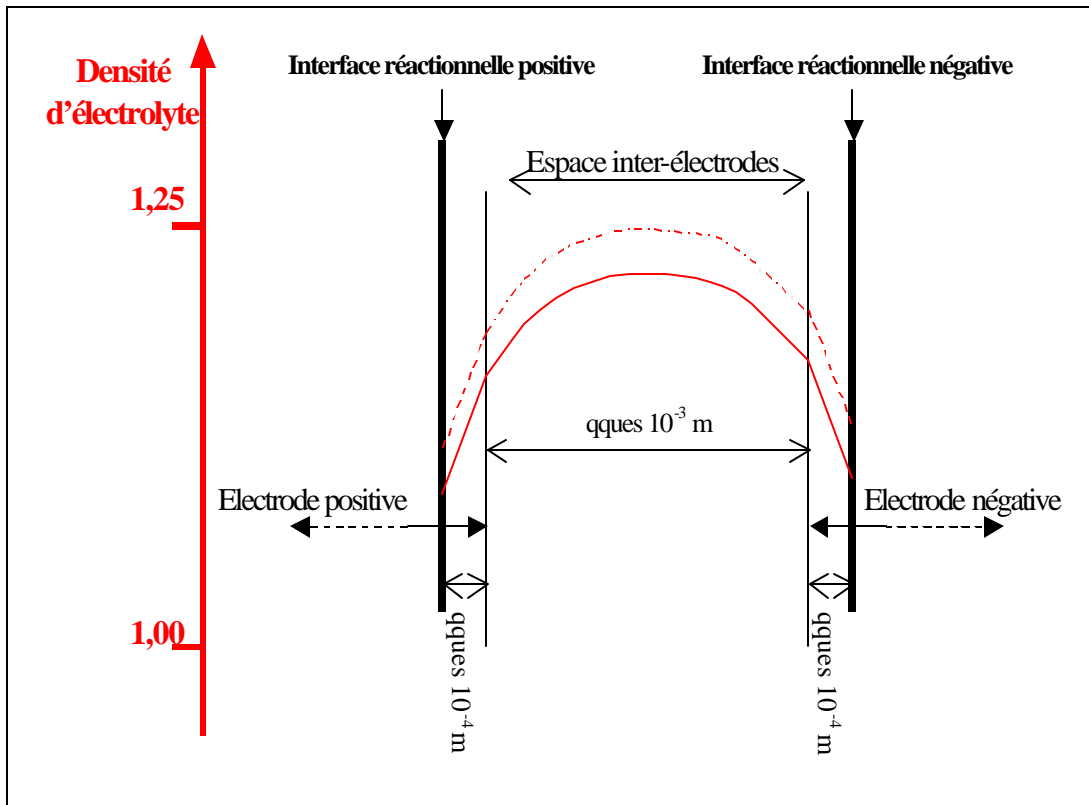


Figure 18 : Schéma de principe de la répartition de concentration de l'électrolyte, entre deux interfaces réactionnelles de polarités opposées, au cours d'une décharge.

Loi de Peuckert

Plus le régime de décharge est élevé, plus les gradients de concentration sont accentués, et plus faible est la profondeur sur laquelle la diffusion peut s'exercer au sein des électrodes. Les gradients de concentration en HSO_4^- , en effet, traduisent, en décharge, la baisse de concentration au sein du matériau actif, à partir de l'espace inter-électrodes. Plus la valeur arithmétique du gradient de concentration est élevé, plus courte est la distance pour atteindre une concentration nulle, au-delà de laquelle la réaction de décharge ne peut plus s'effectuer,

faute de réactif HSO_4^- . Il en résulte que la quantité d'électricité ou capacité restituable au cours d'une décharge diminue lorsque le courant de décharge augmente.

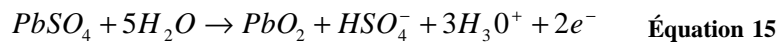
La dépendance entre régime de décharge (I_d) et quantité d'électricité restituable (Q), constatée expérimentalement, a été décrite en 1897 par Peuckert et Liebenow, respectivement sous forme des fonctions : $Q = \frac{a}{I_d^n}$ et $Q = \frac{b}{c + I_d^n}$

avec a, b, c et n : Coefficients empiriques.

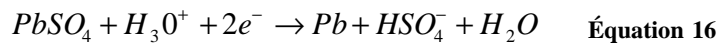
VIII. Comportement en charge

VIII.1. Augmentation de la concentration de l'électrolyte

À l'électrode positive, en charge, les ions Pb^{2+} (sulfate de plomb) sont oxydés en ions Pb^{4+} (dioxyde de plomb) :



À l'électrode négative, dans le même temps, le Pb^{2+} du sulfate de plomb est réduit en plomb métal :



Pendant la charge, les ions sulfates, du sulfate de plomb, sont progressivement libérés sous forme d'ions HSO_4^- dans l'électrolyte. Il en résulte une augmentation de la concentration d'acide sulfurique dans l'électrolyte.

La concentration d'acide croît rapidement à proximité de l'interface réactionnelle. Ce phénomène est amplifié, coté positif, par une consommation d'eau.

VIII.2. Charge typique d'un accumulateur au plomb : principales étapes

En début de charge des accumulateurs au plomb, la résistance interne est très faible. En pratique, dans cette première phase, le courant est limité par le chargeur (phase 1, Figure 9).

Pendant la charge, les phénomènes de diffusion associés à la libération des ions HSO_4^- dans l'électrolyte développent des surtensions de polarisation qui s'ajoutent aux surtensions d'origine ohmiques. Ces phénomènes de diffusion deviennent en fin d'opération les processus limitant la cinétique de façon prépondérante. On observe alors une augmentation de la tension, associée à un début de dégagement gazeux. Pour conserver un rendement faradique acceptable, c'est-à-dire limiter ce dégagement gazeux à une valeur négligeable, on diminue progressivement le régime de charge. En pratique, pour ce faire, on impose généralement une phase à tension constante (phase 2, Figure 9). Pour décrire l'évolution du courant obtenu au cours de cette deuxième phase, on introduit parfois la notion de «courant d'acceptance », défini comme le courant maximum de charge effective d'une batterie au-delà duquel se produit la réaction d'électrolyse de l'eau. Ce courant d'acceptance décroît avec l'état de recharge. Remarquons cependant que l'électrolyse de l'eau de l'électrolyte est une réaction qui a lieu en permanence et que les accumulateurs au plomb sont donc en permanence le siège d'un dégagement gazeux, même si ce dernier est, en dehors des périodes de fin de charge, suffisamment faible pour être pratiquement inappréciable. En conséquence, lorsqu'on définit le courant d'acceptance comme frontière entre charge effective et dégagement gazeux par électrolyse de l'eau, on doit considérer qu'il s'agit d'un dégagement gazeux «sensible » et que l'appréciation de cette frontière est subjective et peut dépendre de l'opérateur. La phase trois, au cours de laquelle est imposé un courant constant (phase 3, Figure 9), sans limitation de tension, a pour but d'homogénéiser la concentration de l'électrolyte dans les volumes inter-électrodes.

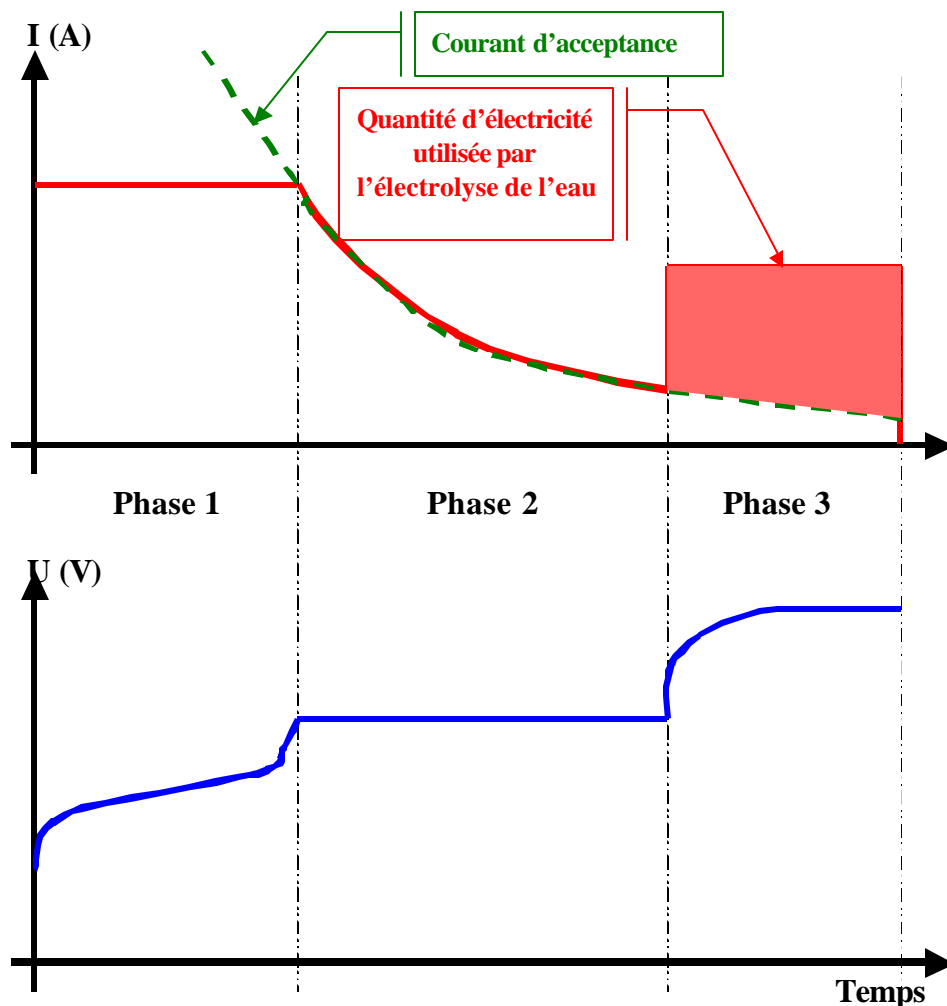


Figure 9 : Profils types courant et tension au cours d'une charge IU. Phase 1: charge à courant (I) constant. Phase 2: charge à tension (U) constante. Phase 3 : charge à courant imposé (i) sans limitation de tension permettant le dégagement gazeux.

VIII.3. Charges complètes théoriques et pratiques

Les précautions à prendre vis à vis de la notion de courant d'acceptance ayant été exposées, il n'en reste pas moins que la représentation de la cinétique de charge effective sous la forme d'une fonction décroissante tendant asymptotiquement vers zéro est qualitativement juste. Elle entraîne que la notion de « charge complète » est --stricto sensu-- un état asymptotique, c'est-à-dire que l'on n'atteint jamais.

La définition de la charge complète pratique résulte d'un compromis entre temps qu'on accepte d'y consacrer et proximité de l'asymptote définissant la charge complète théorique. Les normes évoquent généralement pour définir une charge complète, une période de l'ordre de une à deux heures, en fin de charge, pendant laquelle les paramètres de surveillance de la batterie, tels que sa tension et la densité de son électrolyte n'évoluent plus. Ce critère de fin de charge est flou dans la mesure où la constatation d'une non-évolution dépend de la sensibilité des appareils de mesure utilisés. Qui plus est, en fin de charge, l'élévation de la température résultant des pertes inéluctables entraîne une baisse progressive de la résistance de l'électrolyte et par conséquent de la tension de la batterie. Cette baisse peut masquer la hausse de tension associée à la recharge effective, de plus en plus faible mais jamais nulle. L'association de ces deux processus se traduit au niveau de l'évolution de la tension de la batterie par l'apparition d'un maximum qui peut être très plat, mais qui est, généralement détectable avec un effort raisonnable sur les mesures. Un phénomène analogue se produit au niveau de l'évolution de la densité de l'électrolyte. La zone du maximum ainsi que ce qui suit sont alors classés, en pratique, comme période de non-évolution des paramètres de surveillance, autorisant la validation du critère de fin de charge. Il apparaît donc, comme on ne peut se permettre de rester indéfiniment en charge, que les critères de fin de charge complète pratique constituent des compromis entre durées acceptables et qualité de l'état de charge final, l'état de charge complète réel n'étant jamais atteint. On sait d'ailleurs qu'une analyse des matériaux actifs, après charge complète au sens des normes, fait apparaître une teneur en sulfate de plomb toujours sensible, par exemple de l'ordre de 2 %, traduisant ainsi, indirectement et sous forme chimique, l'écart à l'état théorique de charge complète.

VIII.4. Homogénéisation de l'électrolyte en fin de charge

Dans les accumulateurs au plomb, on sait que l'électrolyte participe aux réactions de charge/décharge. Sa concentration baisse en décharge et augmente durant la charge. Si l'on excepte les zones proches des interfaces réactionnelles qui sont soumises à des variations transitoires de concentration, parfois importantes mais concernant une faible part du volume de l'électrolyte, la baisse de concentration en décharge est relativement homogène sur l'ensemble de l'électrolyte. En charge, par contre, l'électrolyte est soumis, jusqu'à l'apparition de la phase finale de surcharge, à un phénomène d'hétérogénéisation de sa concentration appelé en jargon de métier « stratification ». La phase finale dite de surcharge, pendant

laquelle le courant total se partage en un courant de charge proprement dit et un courant d'électrolyse produisant de l'oxygène aux électrodes positives et de l'hydrogène aux négatives a dans ce cas deux fonctions : continuer à se rapprocher de l'état de charge complète et, grâce au dégagement gazeux, réhomogénéiser la concentration de l'électrolyte.

Cette réhomogénéisation de l'électrolyte est la principale fonction à assurer en fin de charge. Elle est nécessaire à chaque charge, sous peine d'entraîner un fonctionnement hétérogène des électrodes menant à une réduction importante de leur durée de vie.