

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : SCIENCES

DEPARTEMENT : CHIMIE

N° :.....



DOMAINE : SCIENCE DE LA  
MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: ZERGANE Rahma

BECHACHE AYA IMENE

**Intitulé**

**Etudes des performances des générateurs Pb/PbO<sub>2</sub>  
à électrolyte hydrogel : PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

**Soutenu devant le jury composé de:**

A. Marrouche	Pr.	Université de M'sila	Président
L. Telli	Pr.	Université de M'sila	Rapporteur
Z. Gharnout	MCB	Université de M'sila	Examinatrice

**Année universitaire : 2019 /2020**

## *Je dédie ce travail*

*A ma chère maman Bakhti Rabia, je la remercie pour tous les efforts qu'elle a faits pour moi et je lui dis que je t'aime beaucoup ma vie.*

*A mon cher frère Bechache Aymen Houssam.*

*A ma très chère mère Malika.*

*A l'enseignant Pr. Laid TELLI.*

*A tout la famille.*

*Aya*

## *Je dédie ce travail*

*A ma chère maman Zergane Salîha pour son amour, ses sacrifices et ses Encouragements, ma mère ma vie qui m'ont insufflée l'amour de la vie En attendant qu'ils trouvent les fruits de ces efforts et la source de bonheur, et je lui dis que je t'aime beaucoup.*

*A ma chère sœur Zergane Imene et mes petites bébé d'amours Donia et Yacine, ceux qui je porte dans mon cœur et je le souhaite Une vie pleine de joie.*

*Je remercie ma chère ami et ma cousine Lamia pour tout les beaux moments qui passe ensemble et je dis je t'aime Lamia.*

*A tata Habiba et les deux petites princesses Djomana et Malek.*

*A mes très chers amis Kenza, Amina.*

*A mes cousines Hana et Asma.*

*A l'enseignant Pr. Laid TELLI.*

*A tout la famille.*

*Rahma*

## **Remerciements**

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le Tout Puissant et Miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail et qui nous a conduit toutes les années d'étude et nous a voir donné la volonté, et le courage pour achever ce travail.*

*La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **Pr. Laid TELLI**, pour avoir accepté de nous encadrer et de nous diriger le long de la préparation de ce mémoire, ainsi pour ses conseils qu'il a bien voulu de nous fournir, son soutien et ses encouragements très bénéfiques.*

*Nous souhaitons remercier les membres du jury : Pr. Abdallah MERROUCHE (président du jury) et Dr. Zahia GHARNOUT (examinatrice,) pour avoir accepté de juger ce travail et d'être venu assister à la soutenance de notre mémoire de Master.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les enseignants qui nous ont enseignés et qui par leurs compétences nous ont soutenus dans la poursuite de nos études.*

*Un merci sans bornes à nous très chères parents.*

*Enfin, nous remercions tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

# Sommaire

## Introduction

Introduction .....	1
<b>Chapitre I</b>	
I.1. Définition.....	3
I.2. Terminologie .....	3
I.3. Eléments constitutifs des accumulateurs au plomb.....	4
I.3.1. Electrode ou plaque .....	4
I.3.1.1. Electrode positive.....	4
a). Les plaques planes .....	4
b). Les plaques tubulaires .....	4
I.3.1.2. Electrode négative.....	5
I.3.2. Electrolyte.....	5
I.3.3. Séparateur.....	6
I.3.4. Le collecteur de courant (grille).....	6
I.4. Le plomb.....	8
I.4.1. Propriétés physico-chimiques du plomb.....	8
I.4.2. Considérations thermodynamiques .....	10
I.4.3. Considérations cinétiques .....	11
I.5. Les caractéristiques électrique d'une cellule électrochimique .....	13
I.6. Les mécanismes de fonctionnement et d'usure des batteries au plomb.....	17
I.6.1. Décharge.....	17
I.6.2. Charge.....	19
I.6.3. Réactions parasites .....	19
I.6.3.1. Electrolyse de l'eau.....	19
I.6.3.2. Autodécharge.....	20
I.7. Processus de fabrication des accumulateurs au plomb .....	21

I.7.1. La fabrication des électrodes .....	21
I.7.2. Préparation de la grille .....	21
I.7.3. Préparation de l'oxyde de plomb .....	22
I.7.4. Préparation de la pâte .....	22
I.7.5. Empattage des grilles .....	22
I.7.6. Mûrissage des plaques et séchage .....	22
I.7.7. L'assemblage.....	23
I.7.8. L'imbibition ou imprégnation des plaques.....	23
I.7.9.La formation.....	24
I.8. Application .....	24
I.8.1. Source d'énergie auxiliaire pour les véhicules à moteur à combustion interne.....	24
I.8.2. Source d'énergie pour véhicules électriques .....	24
I.8.3. Alimentation de secours .....	24
I.8.4. Stockage d'énergie.....	25
Références du chapitre 1.....	26

## **Chapitre II**

II.1. Définition de la batterie au plomb ouvert .....	28
II.2. éléments constitutifs .....	29
II.2.1. Electrolyte.....	29
II.2.1.1. Propriétés de l'électrolyte .....	31
II.2.1.2. Réserve possible d'électrolyte en dehors des plaques .....	32
II.2.1.3. Sensibilités a la stratification de l'électrolyte .....	32
II.2.1.4. Convection spontanée de l'électrolyte (convection naturelle).....	33
II.2.2. Support de la masse active .....	33
II.2.2.1. Alliages plomb antimoine .....	34
II.2.2.2. Alliages plomb calcium .....	34

II.2.2.3. Alliages Pb—Sn.....	35
II.2.3. La matière active négative .....	36
II.2.3.1. Les expandeurs .....	36
II.2.3.2. Méthodes d'ajout d'un expandeur aux plaques négatives .....	37
II.2.4. La masse active positive .....	38
II.2.4.1. Le bioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) .....	38
II.2.4.2. Propriétés physico-chimiques de $PbO_2$ .....	39
II.2.4.3. Porosité de la masse active.....	40
II.2.4.4. Les additifs de porosité.....	40
II.2.5. Les géométrie des plaques .....	40
II.2.5.1. La géométrie de plaque négative .....	40
II.2.5.2. La géométrie de plaque positive .....	41
II.2.6. Séparateur.....	43
II.3. Les caractéristiques électrochimiques .....	43
II.3.1. Potentiel standard.....	43
II.3.2. Force électromotrice.....	43
II.3.3. Capacité d'une batterie .....	44
II.3.4. Etat de charge.....	45
II.3.5. Energie.....	45
II.3.6. Puissance.....	46
II.4. Applications .....	47
II.4.1. Batteries de démarrage.....	47
II.4.2. Batteries de traction.....	47
II.4.3. Batteries stationnaires.....	47
II.4.4. Batteries à usage solaire.....	47
II.5. Avantages et inconvénients .....	48
II.5.1. Avantages .....	48

II.5.2. Inconvénients.....	48
Références du chapitre 2 .....	49

## **Chapitre III**

III.1. Batterie VRLA.....	52
III.1.1. Différence entre VRLA et traditionnel batteries inondées.....	53
III.1.2. Similitudes entre la technologie Gel et AGM.....	54
III.1.3. Différence majeure entre les performances des batteries Gel et AGM.....	54
III.2. Batterie AGM .....	55
III.2.1. Electrolyte.....	56
III.2.2. Collecteurs du courant (grille).....	57
III.2.3. Masses actives négative et positive.....	57
III.2.3.1. Sulfate d'étain.....	57
III.2.3.2. Bismuth.....	58
III.2.3.3. Carbone.....	58
III.2.4. Géométrie.....	59
III.2.5. Décharge profonde .....	59
III.2.6. Application.....	60
III.2.6.1. Batterie AGM stationnaire.....	60
III.2.6.2. Batterie AGM de démarrage.....	60
III.2.6.3. Batterie AGM à décharge profonde .....	60
III.2.7. Avantages.....	60
III.2.8. Inconvénients.....	61
III.3. Batterie Gel.....	61
III.3.1. Electrolyte.....	62
III.3.2. Masse active positive et négative.....	62
III.3.3. Collecteurs de courant (grille).....	62
III.3.4. Décharge profonde.....	62

III.3.5. Application.....	62
III.3.6. Avantages.....	63
III.3.7. Inconvénients.....	64
III.3.8. Hydrogel à base de PVA .....	64
Références du chapitre 3.....	67

## **Conclusion**

Conclusion .....	70
------------------	----

# Introduction

## ***INTRODUCTION***

Sans énergie, le monde n'aurait pas pu atteindre le niveau de développement actuel. En effet, l'homme, les machines et la nature en ont tous besoin ; donc la production de cette énergie est un défi de grande importance pour le présent et l'avenir. L'électricité est un vecteur énergétique très demandé, mais l'un de ses inconvénients majeurs est sa difficulté à être stockée. Une bonne partie des activités humaines a besoin de s'affranchir de cette contrainte. De même, la sécurité d'approvisionnement en énergie électrique ainsi que sa continuité sont indispensables, surtout pour des périodes très courtes, car un bon nombre d'équipements ne supportent pas de microcoupures d'alimentation. Ces différents besoins peuvent être assurés par les accumulateurs, dispositifs de stockage d'électricité. Parmi les choix possibles, la batterie d'accumulateurs au plomb peut constituer une solution de stockage particulièrement séduisante. Recyclable, de faible coût et d'une grande maturité, elle s'impose sur le marché des batteries de démarrage et stationnaires de secours malgré qu'elle n'est pas aussi performante que les batteries de la nouvelle technologie. En effet, bientôt 150 ans d'études sur l'accumulateur au plomb, ce dernier 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, la maturité de cette technologie et son aptitude à être recyclé à plus de 97% [26].

La batterie au plomb s'est améliorée au fil des années et continuera de l'être, pour répondre aux différentes applications dans le domaine de stockage et de conversion de l'énergie. Aujourd'hui, il existe plusieurs technologies qui ont été développées pour satisfaire les domaines de démarrage, de traction et du stationnaire. Ces technologies peuvent être classées selon : la géométrie de l'électrode positive, la composition de l'alliage des grilles et l'état de l'électrolyte de la batterie. Pour la dernière classification, la batterie de Faure [] constitue l'accumulateur classique "plomb acide" à électrolyte liquide. Cette technologie domine le domaine de démarrage des véhicules. La version à électrolyte adsorbé sur des fibres de verre (technologie AGM) apporte à l'accumulateur au plomb d'autres avantages pour lui rendre plus compétitif. Cependant la toute nouvelle technologie qui utilise un électrolyte gélifié permet d'élargir le domaine d'application de la batterie au plomb malgré l'émergence d'autres technologies telle que Li-ion. En effet, ces deux technologies (AGM et Gel) constituent un bon choix pour le solaire et le stationnaire. Cependant, les travaux de recherches réalisées sur la dernière technologie sont prometteurs.

C'est dans ce cadre que s'inscrit initialement notre travail de mémoire de fin d'étude afin de contribuer à la préparation d'un hydrogel à base d'alcool polyvinylique. Néanmoins, la situation sanitaire due à la pandémie de Covid-19 rend impossible la réalisation des travaux de recherches expérimentaux. Ceci nous a obligés d'orienter le sujet vers un mémoire de "compilation" pour s'affranchir des limitations causées par le confinement. Notre nouvel objectif est de mettre le point sur les différentes technologies relatives à l'accumulateur au plomb afin de contribuer à l'amélioration de ses performances.

Le présent mémoire est réparti, en plus d' une introduction et une conclusion, en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à l' étude bibliographique dans laquelle nous allons présenter les notions de base nécessaires à la compréhension de l' accumulateur au plomb indépendamment des technologies citées auparavant.

Dans le second chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique permettant de mieux comprendre les batteries au plomb ouvert à électrolyte acide à l'état liquide.

En fin, dans le troisième chapitre nous abordons tout ce qui concerne les batteries au plomb dites VRLA (Valve Regulated Lead Acide) qui regroupe les batteries au plomb AGM (Absorbed Glass Mat) et la batterie Gel.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

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

Ce chapitre présente des notions de base sur la batterie au plomb. Nous allons détailler surtout les éléments constitutifs, le mécanisme de son fonctionnement, le processus de fabrication et les domaines d'application de ces batteries quelque soit leur technologie.

### **I.1. Définition**

Un générateur électrochimique est une source d'énergie électrique obtenue par transformation directe d'énergie chimique. Les générateurs électrochimiques sont destinés à la production ou au stockage de l'énergie électrique. Ils permettent de disposer d'une source d'énergie autonome indispensable pour les applications portables, pour les véhicules ou en cas d'absence ou de défaillance du réseau électrique [1]. Un accumulateur au plomb acide est un accumulateur dont les électrodes sont à base de plomb (plomb spongieux à l'électrode négative et bioxyde de plomb à l'électrode positive) et dont le soluté de l'électrolyte acide ( $H_2SO_4$ ) participe à la réaction globale.

### **I.2. terminologie**

Le terme "accumulateur" est employé pour un élément d'un générateur électrochimique rechargeable, à l'inverse d'une pile qui ne peut pas être rechargée. Un accumulateur est donc un générateur réversible ; il peut stocker (accumuler) de l'énergie, en convertissant l'énergie électriques en forme chimique, puis la restituer à tout moment sur demande.

La tension nominale d'un élément d'accumulateur au plomb est de 2 Volts environ. Cependant, on n'utilise que très rarement un seul élément d'accumulateur. En général, une mise en série et/ou en parallèle est effectuée pour obtenir des tensions et des capacités d'utilisation désirées, ce qui constitue une batterie d'accumulateurs. Par exemple, la batterie de démarrage d'un véhicule thermique est annoncée de "12 V" pour signifier qu'elle comprend six (06) accumulateurs branchés en série. Notons cette valeur de la force électromotrice (f.é.m) réelle est peu différente de cette valeur approximative, elle se situe plutôt dans l'intervalle {12,5 ; 13V}. Pour d'autres applications, plusieurs éléments sont associées en série pour permettent ainsi d'atteindre des tensions nominales appropriées de : 6, 12, 24, 48 V [2].

### I.3. Éléments constitutifs des accumulateurs plomb-acide

#### I.3.1. Électrodes ou plaques

##### 1.3.1.1. L'électrode positive

Les électrodes positives sont des grilles, en alliage binaire ou ternaire de plomb (Pb-Sb, Pb-Sn, Pb-Ca, Pb-Sb-As, ...) dont les alvéoles sont remplis d'une pâte poreuse de peroxyde de plomb  $PbO_2$  (matériau actif de l'électrode positive). Les éléments alliés au plomb dans chaque alliage permettant d'améliorer les propriétés mécaniques des grilles mais ils s'affectent les performances des batteries. Les plaques de l'électrode positive peuvent être réalisées selon deux techniques : les plaques planes et les plaques tubulaires [3].

##### *a)-Les plaques planes*

Elles sont constituées d'une grille en alliage de plomb qui assure la tenue mécanique de la plaque et la collecte du courant. Cette grille est garnie d'une pâte préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Lors de la formation de la plaque positive, la matière active est oxydée en dioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) de couleur brun foncé **figure I.1(a)**. La granulométrie de la poudre est très importante car elle détermine la surface spécifique de la matière active, c'est-à-dire la surface réactionnelle : en moyenne la taille des pores est le micron. Pour les plaques positives, la surface réactionnelle est d'environ  $2m^2/g$  [4,5].

##### *b)-Les plaques tubulaires*

L'élaboration des épines comporte l'opération dite « de pickling ». Ces dernières sont plongées dans de l'acide sulfurique, afin de favoriser l'adhérence de la matière active. Cette dernière est contenue dans une gaine poreuse, chimiquement inerte et mécaniquement capable de résister à l'augmentation de volume associée au processus électrochimique **figure I.1(b)**. Une gaine est généralement constituée de fibres polyester non tissées, imprégnées de résine acrylique ou d'un tissu de polypropylène non imprégné. La matière active est introduite dans l'espace annulaire ménagé entre la gaine et l'épîne, sous forme d'une pâte identique à celle utilisée dans le cas des plaques planes, ou d'une poudre. Cette dernière, mélange d'oxyde de plomb et de minium, améliore les performances initiales de l'accumulateur.

Les plaques tubulaires, une fois montées, sont trempées dans de l'acide sulfurique pour permettre le mûrissage. Cette opération et celle de formation qui lui succède sont comparables à celles effectuées dans le cas des plaques planes [6].

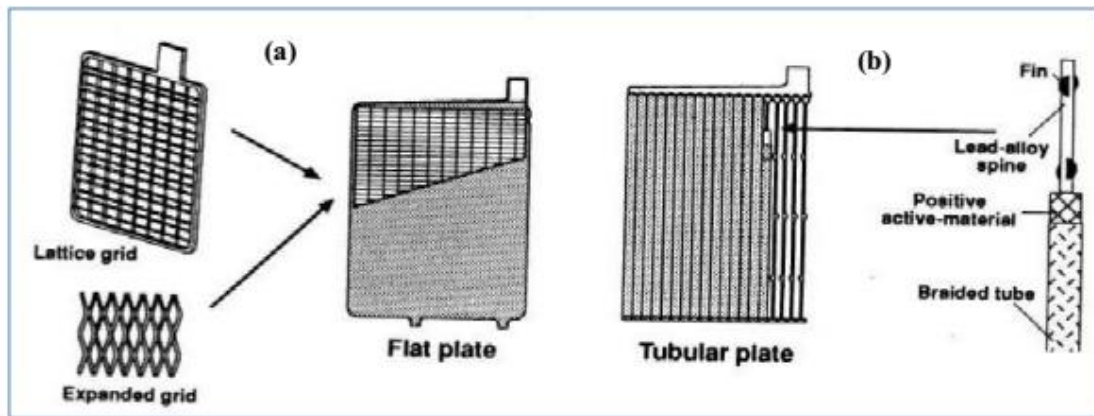


Figure 1.1 : L'électrode positive : plaque planes et plaque tubulaire [6].

### 1.3.1.2. L'électrode négative

Ses plaques sont toujours réalisées selon la technologie "plaques planes". Comme précédemment, elles sont constituées de grilles empâtées. Comme pour le cas de l'électrode positive, la masse active négative est rapportée sur un support en alliage rigide à base de plomb [7]. La matière active en plomb spongieux (Pb) est également préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Pour ralentir la réduction de la porosité de la matière active, d'autres produits, qualifiés d'expandeurs, lui sont ajoutés en faible quantité. La surface réactionnelle de la matière active négative est de l'ordre de 0,2-0,4 m<sup>2</sup>/g.

### 1.3.2. Électrolyte

Il s'agit d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée. Le soluté de cet électrolyte participe à la réaction de 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 son action est limitée au transport de charges entre les électrodes. Les phénomènes physiques associés à cette participation des ions sulfates, tels que la variation de la concentration et la diffusion, jouent un rôle déterminant vis à vis du comportement de l'accumulateur au plomb en décharge comme en charge [7].

### 1.3.3. Séparateurs

Afin d'éviter le contact entre les électrodes positives et négative et donc empêcher tout court-circuit éventuel, les plaques de signes opposées sont isolées entre elles par un séparateur. Les séparateurs sont le plus souvent constitués d'un feutre de fibres cellulosique protégées par une résine ou encore par du chlorure de polyvinyle fritté ou des feutres en fibre de verre [7]. Ces séparateurs sont généralement sous formes de feuilles rectangulaires ou de pochettes également rectangulaires intercalées entre les plaques positives et les plaques négatives. Ainsi, ils possèdent des qualités appropriées à leur utilisation tels qu'ils:

- sont des isolants électrique parfaits,
- ont une très grande perméabilité aux ions porteurs de charges électriques,
- présentent une porosité élevée et
- une excellente inertie chimique vis-à-vis l'acide sulfurique [7].

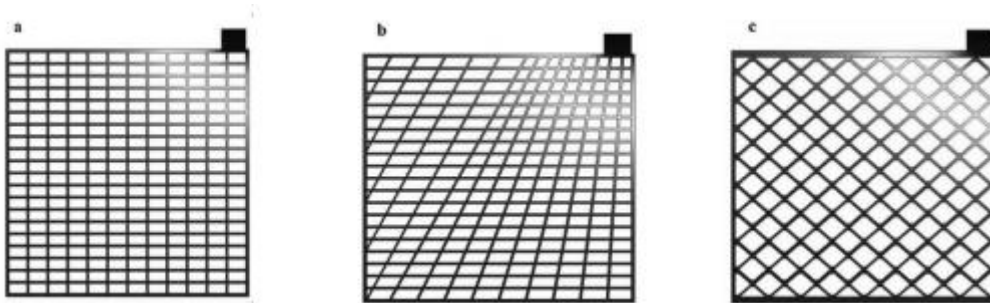
### 1.3.4. Collecteur de courant (grille)

Les grilles, maillon fondamental de l'accumulateur, sont constituées d'alliages de plomb. Elles servent à la fois à la collecte du courant et à la tenue mécanique de la matière active. De nombreuses recherches leur sont consacrées [] et beaucoup de soins sont apportés à leurs alliages, car c'est souvent la corrosion des grilles qui limite la durée de vie des batteries au plomb. Le choix du métal des grilles reste limité. Le plomb est à presque le seul métal qui, ne constitue pas un poison pour la batterie puisqu'il résiste convenablement aux conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement ; d'autres métaux (étain, antimoine, calcium, argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'en améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion. Que ce soit pour les accumulateurs de démarrage ou les accumulateurs industriels, les alliages traditionnels composés de (plomb-antimoine) tendent à être délaissés. Aujourd'hui, la plupart des alliages sont à base de (plomb-calcium) : on en trouve d'innombrables grilles dans l'industrie, dites au plomb-calcium, avec différentes teneurs en étain, argent, etc... selon les utilisations [8,9].

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'alliages 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 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 figure. I.2 représente les formes des grilles souvent utilisées.



*Figure. I. 2 : Différentes formes de grilles pour accumulateurs au plomb.*

Une grille se compose d'un cadre rectangulaire, sous formes de barreaux de carrés horizontaux fins et nombreux (ou sous formes de losanges) selon les exigences et besoins du client car ce deuxième type assure une résistance meilleure, entrecroisés avec des barreaux verticaux plus épais et solides .La grille est un support mécanique pour la masse active et un conducteur électrique pendant la charge et la décharge doivent présenter un certain nombre de propriétés mécaniques et électrochimiques dont :

- Une bonne résistance mécanique au fluage et à la rupture,
- une bonne tenue à la corrosion dans le milieu électrolytique ( $H_2SO_4$ ),
- une bonne conductivité électrique,
- une bonne compatibilité chimique avec la matière active,
- une importante surtension par rapport à l'hydrogène et à l'oxygène et
- un faible coût.

La grille se fabrique principalement de deux types d'alliage : (a) Pb-Sb avec addition d'As, Sn, Se, Ag et d'autres et (b) Pb-Ca-Sn.

Il a été établi [10], qu'avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille, la vitesse de la corrosion augmente et la surtension de dégagement de l'oxygène diminue. Ruetschi [10,11] et Krivolapova [12] ont affirmé que lors d'une polarisation à courant constant, la vitesse de corrosion augmente lentement avec le temps de polarisation et avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille. La vitesse de corrosion augmente fortement lors de la polarisation à potentiel constant et avec augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille.

## I.4. Le plomb

### I.4.1. Propriétés physico-chimiques du plomb

Le plomb est un métal gris bleuté et matériau connu depuis les romains, est encore de nos jours utilisé dans un grand nombre d'applications. Il est employé dans des secteurs tels que la mécanique, le nucléaire, les télécommunications, le stockage et le transport de l'énergie électrique. Les atouts de ce matériau sont sa température de fusion peu élevée (environ 327°C), sa stabilité sous irradiation, sa plasticité ainsi que son excellente résistance à la corrosion. Le plomb possède une bonne conductivité thermique et électrique (sa résistivité est de 20,65  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  à (20°C) par contre ses faibles caractéristiques mécaniques peuvent être un obstacle à son utilisation. Il devient alors nécessaire de lui ajouter certains éléments pour produire un durcissement structural. Le **tableau I.1** représente les Principales propriétés physico-chimiques du plomb [13].

**Tableau I. 1** : Principales propriétés physico-chimiques du plomb [13].

Propriété	Pb
Numéro atomique	82
Masse atomique (g/mol)	207.2
Structure électronique	$[X] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Nombre d'isotopes naturels	4
L'énergie d'ionisation (KJ/mol)	
I	715.4
II	1450
III	3080.7
IV	4082.3
$r_{II}$ (rayon ionique, 6-coordonnées) (pm)	119
$r_{IV}$ (rayon covalente) (pm)	146
$r_{IV}$ (rayon ionique, 6-coordonnées) (pm)	78
Électronégativité	1.9
Point de fusion (°C)	327
Point d'ébullition (°C)	1757
Densité (20°C)(g/cm <sup>3</sup> )	11.34
Résistivité électrique ( $\mu\Omega.cm$ )	20.65
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Paramètre cristallin (nm)	$a=0.4950$
Coefficient de dilatation linéique (0-100°C) ( $K^{-1}$ )	$29.3 \times 10^{-6}$

### I.4.2. Considérations Thermodynamiques

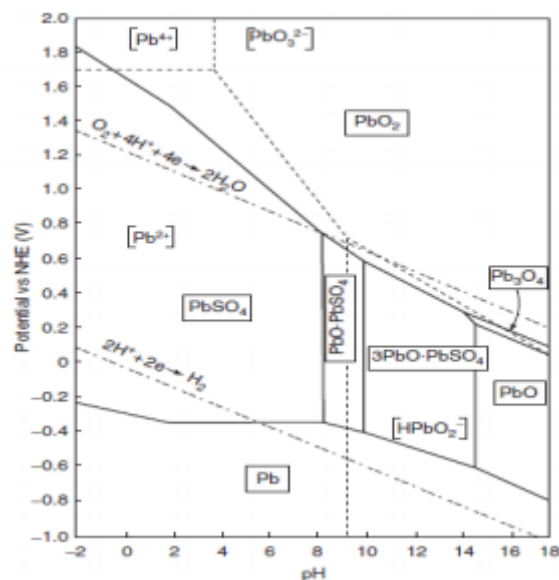
Le plomb métallique est thermodynamiquement stable en présence des solutions aqueuses neutres ou alcalines. Dans les solutions acides, plomb doit décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène, mais ce processus est très lent en raison de surtension.

En règle générale, les équilibres de réaction de l'électrode dans le système Pb (II) / Pb sont atteints rapidement ; par conséquent, les valeurs des potentiels pour les systèmes de plomb, mesurée dans des conditions bien choisies, devraient apporter des résultats précis. Les potentiels obtenus pour différents systèmes de plomb dans des solutions aqueuses rapportés par la littérature sont listés dans **les tableaux I.2 et I.3 [14]**.

**Tableau I.2** : Potentiel standard des systèmes Pb (II) / Pb et Pb (IV) / Pb (II) donnés par rapport à ENH [14].

Réaction	$E^\circ(V)$
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	-0.125
$Pb + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$	0.277
$Pb + H_2O \rightarrow PbO_{red} + 2H^+ + 2e^-$	0.248
$Pb + 2OH^- \rightarrow PbO_{red} + H_2O + 2e^-$	-0.580
$Pb + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2 + 2e^-$	-0.268
$Pb + HPO_4^{2-} \rightarrow PbHPO_4 + 2e^-$	-0.465
$Pb + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3 + 2e^-$	-0.509
$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow \alpha PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	1.698
$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow \beta PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	1.69
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow \alpha PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	1.468
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow \beta PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	1.460
$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e^-$	1.69
$3Pb^{2+} + 4H_2O \rightarrow Pb_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$	2.094

Les réactions indiquées dans les **tableaux. I. 2 et I.3** et plusieurs autres ont été utilisés pour construire les diagrammes de Pourbaix «diagramme potentiel / pH » (**voir figure I.3**) [15]. Ces diagrammes pour le plomb dans des solutions contenant des ions de sulfate sont présentés dans la **figure I.3** [16]. Dans ce dernier cas, à  $2 < \text{pH} < 8$  la couche de passivation de  $\text{PbSO}_4$  est formée sur la surface Pb, et à pH plus élevé dans cette couche les composés  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  et  $\text{PbO}$  étaient également présents. Le produit final de l'oxydation de toutes ces phases est  $\text{PbO}_2$  ( $\alpha\text{-PbO}_2$  et  $\beta\text{-PbO}_2$ ). La ligne montrant  $\text{Pb(II)/PbO}_2$  le potentiel a été construit pour la forme  $\beta\text{-PbO}_2$ .



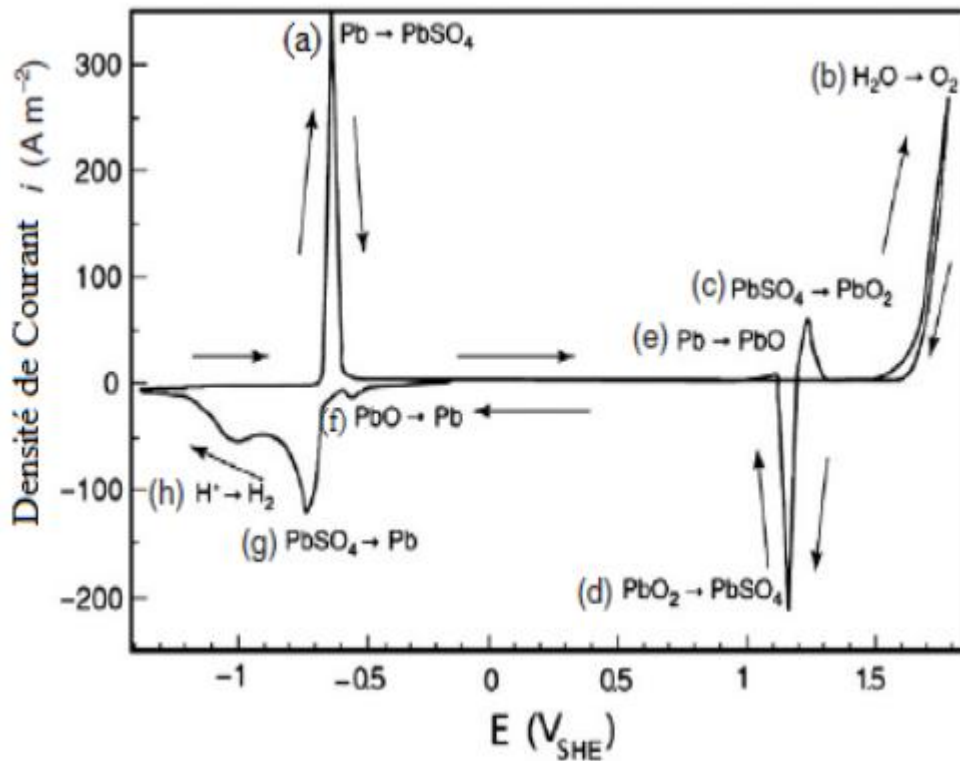
**Figure I.3 :** Diagramme Potentiel-pH du plomb en présence des ions de sulfate à 25 °C [26].

Le potentiel des couples  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ , qui existe dans l'accumulateur au plomb, est d'environ 0.47V plus positif que le potentiel de la réaction de l'oxygène,  $\text{PbO}_2$  doit être instable dans l'eau. Cependant, la décomposition de l'eau est très lente à cause de surtension d'oxygène élevée sur  $\text{PbO}_2$  et protection du  $\text{PbO}_2$  par les ions ou les films adsorbés de sulfate. En fait, la stabilité de  $\text{PbO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est très élevée. Plomb (II) forme divers complexes dans des solutions aqueuses [17].

### I.4.3. Considérations cinétiques

Grâce à des applications évidentes dans les batteries au plomb-acide, caractéristiques voltamétriques de plomb dans des solutions d'acide sulfurique sont très importants.

Typiquement, courbes voltammétriques de plomb, limité par des processus d'évolution hydrogène et d'oxygène, présentent plusieurs pics; un exemple est présenté sur la figure I.4 avec les pics suivants: (a)oxydation de Pb à PbSO<sub>4</sub>, (b) le dégagement d'oxygène, (c) oxydation de PbSO<sub>4</sub> à PbO<sub>2</sub>(habituellement la forme β), (d) réduction de PbO<sub>2</sub> à PbSO<sub>4</sub>, (e) oxydation de Pb à PbO, (f)réduction de PbO en Pb, (g) réduction de PbSO<sub>4</sub> à Pb, et (h) dégagement d'hydrogène [18].



**Figure I.4 :** Voltammogramme pour l'électrode de Pb dans 4.5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C, [18].

La couche interne PbO est formée à cause de l'imperméabilité de la couche PbSO<sub>4</sub> pour les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Les ions Pb<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup> Seulement peut se déplacer à travers ce film, par balayage anodique, les ions H<sup>+</sup> peuvent s'écouler à partir du site réactionnel en solution, résultant en l'augmentation de pH proche de la surface d'électrode. Avec l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la couche de sulfate de plomb est plus compacte et l'accès des ions de l'électrolyte de la couche interne est gêné. Un trait caractéristique, qui n'est pas très clair, est la présence d'un petit pic anodique situé à proximité de la pointe (d). L'explication la plus probable est basée sur une large augmentation du volume molaire accompagnant le pic de réduction (d) : à partir de 25 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> pour β-PbO<sub>2</sub> à 48 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> pour PbSO<sub>4</sub>. Résultant dans les fissures du film sur la surface de l'électrode [18].

Tenant compte des considérations thermodynamiques et cinétiques, la figure ci-dessous (figure I-5) illustre les éventuelles transformations électrochimiques impliquées dans le fonctionnement de l'accumulateur au plomb acide. Elle met en évidence les tensions à ses bornes dues aux transferts de charge en fonction du courant ou de la tension imposée ainsi que les couples redox intervenants. En revanche, il ce graphique ne permet pas de rendre compte de l'évolution de la force électromotrice (ou tension en circuit ouvert) avec l'état de charge, ni de la surtension ohmique ou encore de la surtension de diffusion lorsqu'elle se manifeste [19]. Pour faire apparaître ces évolutions, on doit faire appel à d'autres techniques telle que la chronopotentiométrie.

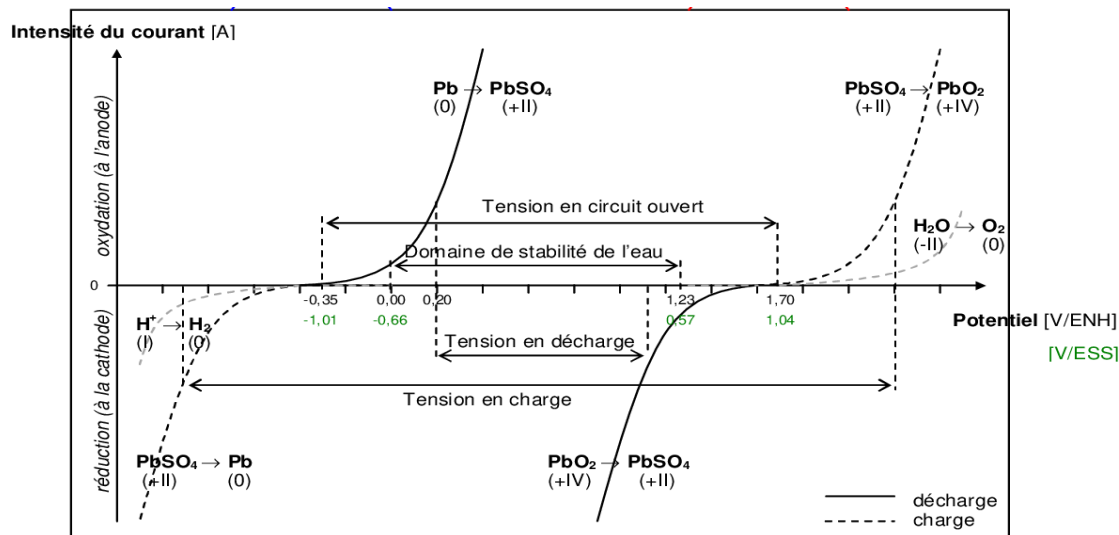


Figure I.5. Courbe intensité - potentiel d'une batterie plomb-acide [19].

### I.5. Les caractéristiques électriques d'une cellule électrochimique [20, 21, 22-23]

- **La capacité:**

C'est la charge électrique (exprimée en Ah) délivrée par un accumulateur au cours d'une décharge complète. Elle est donnée par l'équation (1.1)

$$Q = \int_0^t I(t) \cdot dt \quad (1.1)$$

Avec : t la durée de passage de courant en seconde, I l'intensité de courant en Ampère traversant la batterie et Q la quantité de charges exprimée en Coulomb ou Ampère-heure (1Ah = 3600 C).

Pour un régime de courant de décharges données, une tension d'arrêt et une température définie La capacité est donnée par la loi de Faraday (1.2)

$$C = z.F = I.t \quad (1.2)$$

Avec :

$z$  : nombre de charges électriques échangées et  $F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C. mol}^{-1}$ ).

La capacité théorique  $C_{th}$ , régie par la loi de Faraday et par la supposition d'une matière active utilisée à 100 %, la quantité d'électricité maximale disponible. 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 et limitant la réaction de décharge. Elle s'exprime généralement en Ah.  $\text{Kg}^{-1}$  et elle déterminée par la loi de Faraday (Eq.3) :

$$C_{th} = (z.F) / M_{Ma} = (z.26.8) / M_{Ma} \quad (1.3)$$

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

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 sera porte donc uniquement à celle-ci. La capacité théorique de la cellule est exprimée par l'équation 4.

$$C_{th} = (2.26,8 . 1000)/239.2 \text{ Ah. kg}^{-1} \quad (1.4)$$

Il convient de souligner qu'en réalité seule une partie de la matière active est réellement active. On définit alors une capacité effective notée  $C_{eff}$ , (Eq. 5) comme la capacité réellement délivrée lors d'une décharge complète à un courant de décharge constante.

$$C_{eff} = I . t \quad (1.5)$$

Cette capacité dépend de la tension minimale acceptée, que l'on choisit comme tension de fin de charge, de courant de décharge et de la température. Les conditions de décharge doivent être définies avant toute évaluation d'une capacité effective.

On définit aussi  $C_n$ , la capacité nominale. C'est la capacité effective qui apparait aux catalogues des constructeurs. Elle est mesurée pour une durée de décharge fixée par des normes. Cette durée de références est différente selon la technologie de la batterie plomb acide.

5h pour les batteries de traction de capacité définie au « régime C5 ».

10h pour les batteries stationnaires de capacité définie au « régime C10 ».

20h pour les batteries de démarrage de capacité définie au « régime C20 ».

En pratique, la capacité dépend des nombreux paramètres de fabrication et des conditions d'utilisation ; elle augmente, par exemple, avec une élévation de la température de la décharge (augmentation de la mobilité des ions  $\text{HSO}_4^-$ , diffusion améliorée au sein de la matière active...etc.).

- **Le rendement d'un accumulateur**

Le rendement d'un accumulateur est le rapport de la quantité d'électricité ou de l'énergie obtenue pendant la décharge à la quantité d'électricité ou à l'énergie dépensée pendant la charge. Il faut distinguer le rendement en quantité qui est un rapport d'Ampère-heure (Eq.6) et le rendement en énergie qui est un rapport en Watt heures (Eq.7).

$$\frac{\text{Ah décharge}}{\text{Ah charge}} \quad (1.6)$$

$$\frac{\text{Wh décharge}}{\text{Wh charge}} \quad (1.7)$$

Le rendement en énergie s'obtient en multipliant le rendement en quantité par rapport des tensions moyennes de décharge et de charge.

- **La tension nominale**

La tension nominale, exprimée en volt, est fixée par le potentiel de la réaction chimique de chaque élément du couple d'oxydoréduction utilisé. Par exemple, dans le cas d'un accumulateur au plomb, la tension nominale (tension opérationnelle) par cellule est de 2,1volts.

- **Tension en circuit ouvert**

Tension électrique aux bornes d'un élément ou d'une batterie quand le courant de décharge est nul, et elle est presque égale à la tension théorique quand l'accumulateur est complètement chargé.

- **Tension de fin de décharge**

A cette tension, l'accumulateur est considéré comme étant déchargé. Généralement, on ne doit pas descendre en dessous de cette tension pour éviter la détérioration de l'accumulateur. Si on prend le cas d'une cellule au plomb (2,1 volt) la tension de fin de décharge est environ 1,75 volt.

- **La résistance interne**

L'impédance interne de l'accumulateur est reliée à l'ensemble des éléments qui constituent l'accumulateur, elle comprend alors :

- La résistance de l'électrolyte
- La résistance des matériaux actifs de chaque électrode,
- La résistance de contact entre les électrodes et les cellules.

- **Le taux C**

Le courant de charge ou de décharge de la batterie d'accumulateurs est mesuré à un taux noté « C », c'est-à-dire, une batterie d'accumulateurs de capacité 1 Ah peut fournir un courant de 1 A pendant une heure de décharge à un taux 1 C. La même batterie d'accumulateurs déchargée à un taux de 0.5 C fournira un courant de 0.5 A pour deux heures.

- **Effet mémoire**

L'effet mémoire se définit comme étant la perte de capacité après un certain nombre de cycles de charge et décharge. En réalité, pour remédier à ce problème, il faut décharger la batterie d'accumulateurs complètement avant de la recharger [24].

- **Cyclabilité ou durée de vie**

C'est le nombre de fois que la batterie est chargée et déchargée sans qu'elle perde plus de la mobilité de sa capacité initiale. Cette grandeur est intimement liée à la réversibilité des processus électrochimiques mis en place et elle est très importante du point de vue des applications.

- **Puissance spécifique**

C'est une grandeur instantanée ( $P = E \cdot I$ ) qui est utilisée pour caractériser soit un régime continu de décharge, soit un régime intermittent (puissance de pointe) lorsque l'aptitude d'un générateur délivre des densités de courant élevées. A l'échelle industrielle elle est exprimée en kW/kg.

Sachant que, les paramètres théoriques de la puissance spécifique sont qu'un simple critère des grandeurs limite caractéristiques d'un générateur. Généralement, ils ne donnent pas lacées aux valeurs obtenues expérimentalement.

- **énergie électrique**

Le produit de la capacité théorique et de la tension réversible de la cellule donne l'énergie électrique stockée qu'est exprimée en Wh, supposée aucune pertes d'énergie dues à la chute ohmique et aux réactions parasites. L'apport de l'énergie électrique est proportionnel à la quantité.

$$W = x (-\Delta G) = x n F E \quad (1.8)$$

On évalue parallèlement l'énergie pratique que l'on peut récupérer d'un générateur électrochimique par :

$$W_p = \int_0^q E dq = I \int_0^{t_c} E dt \quad (1.9)$$

Suivant que l'on envisage d'exprimer la masse ou le volume de la cellule, on définit respectivement, l'énergie massique ou volumique, théorique ou pratique.

- **Conservation**

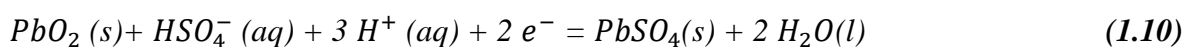
Un générateur électrochimique doit pouvoir être stocké pendant de longues périodes sans perte notable de capacité.

L'autodécharge peut être due à des réactions électrochimiques entre les matériaux d'électrodes et l'électrolyte ou à un flux d'électrons à travers l'électrolyte solide. L'existence de conduction électronique de l'électrolyte provoque une autodécharge par « courant-circuit interne »

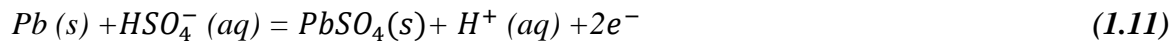
## I.6. Les mécanismes de fonctionnement et d'usure des batteries au plomb

### I.6.1. Décharge

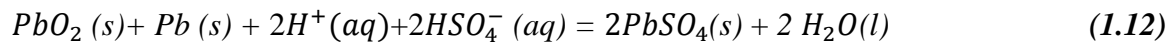
À la surface de l'électrode positive, qui constitue la cathode lors de la décharge, l'oxyde de plomb(IV) est réduit en sulfate de plomb(II), le nombre d'oxydation de Pb passant de IV à II :



À la surface de l'électrode négative, qui forme l'anode lors de la décharge, le plomb est oxydé en sulfate de plomb(II), le nombre d'oxydation de Pb passant de 0 à II :



La réaction globale est ainsi :

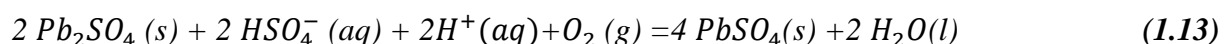


Du sulfate de plomb(II) se forme à la fois sur l'électrode positive et sur l'électrode négative. Dans les deux cas, un solide conducteur, l'oxyde de plomb(IV) ou le plomb, est transformé en un solide isolant, le sulfate de plomb(II). Ces réactions sont accompagnées par une augmentation importante du volume des électrodes, de 92 % pour le passage de PbO à  $PbSO_4$  et de 164 % pour le passage de Pb à  $PbSO_4$ . L'électrolyte participe aux réactions et sa concentration diminue au cours de la décharge puisque l'ion hydrogènesulfate(VI) est consommé et que de l'eau est produite.

La réalité est plus complexe puisque après décharge, l'électrode positive présente une teinte brune et que l'électrode positive prend une couleur noire alors que le sulfate de plomb(II) est blanc. L'analyse d'une électrode montre que, suivant les conditions, les composés de plomb suivants peuvent apparaître :

- oxyde de plomb (II) à structure orthorhombique  $\alpha$ -PbO
- oxyde de plomb (II) à structure tétragonale  $\beta$ -PbO
- oxyde de plomb (IV) à structure orthorhombique  $\alpha$ - $PbO_2$
- oxyde de plomb (IV) à structure tétragonale  $\beta$ - $PbO_2$
- sulfate de plomb (II)  $PbSO_4$
- sulfate de plomb (I)  $Pb_2SO_4$
- oxyde de plomb (II, IV)  $Pb_3SO_4$

La couleur noire de l'électrode négative serait due à la présence de sulfate de plomb(I) qui se transformerait rapidement à l'air en sulfate de plomb(II) selon la réaction :



D'autres réactions se produisent à la surface de l'électrode positive :



Et à la surface de l'électrode négative :

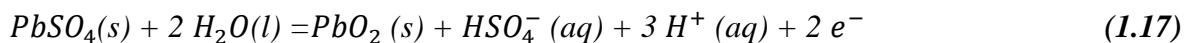




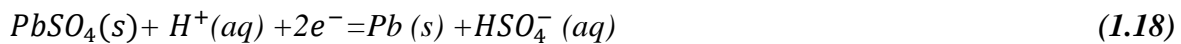
Cependant, lors de la décharge, la cinétique lente de ces réactions secondaires permet d'en limiter les conséquences [1].

### I.6.2. Charge

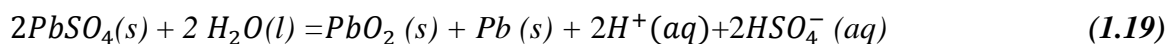
Lors de la charge de l'accumulateur au plomb, les réactions précédentes sont inversées. À la surface de l'électrode positive, qui forme l'anode lors de la charge, le sulfate de plomb(II) est oxydé en oxyde de plomb(IV) :



À la surface de l'électrode négative, qui est la cathode lors de la charge, le sulfate de plomb(II) est réduit en plomb :



La réaction globale est donc :



La concentration de l'électrolyte augmente au cours de la charge puisque l'eau est consommée et l'ion hydrogènesulfate (VI) est produit. Comme lors de la décharge, d'autres réactions se produisent à la surface de l'électrode positive :



Et à la surface de l'électrode négative :



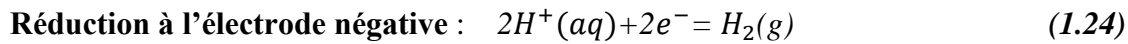
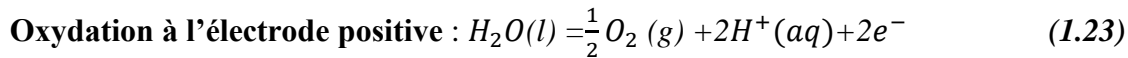
Cependant, lors de la charge normale, la cinétique lente de ces réactions secondaires permet d'en limiter les conséquences [1].

### I.6.3. Réactions parasites

#### I.6.3.1. Electrolyse de l'eau

En fin de charge, le fonctionnement des batteries plomb-acide s'accompagne d'une seconde réaction d'oxydoréduction, celle de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'électrolyte, et qui constitue une réaction parasite puisqu'elle entraîne une consommation de l'électrolyte. On

assiste alors à des dégagements importants d'oxygène sur l'électrode positive et d'hydrogène sur l'électrode négative, suivant les réactions :



Donnant l'équation de la réaction globale de décomposition de l'eau :

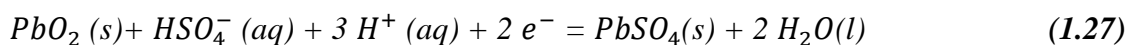
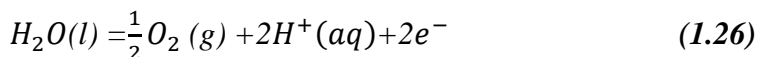


En se basant sur des considérations purement thermodynamiques, l'électrolyse de l'eau interviendrait dès qu'une différence de potentiel de 1,23 V est atteinte, c'est-à-dire à tout moment dans le cas d'une batterie plomb-acide, qu'elle soit en fonctionnement ou au repos. Fort heureusement, la cinétique des réactions de dégagement d'oxygène et d'hydrogène est très lente, si bien que l'électrolyse ne devient réellement significative qu'au-delà d'une tension aux bornes proche de 2,3 V/élément (Figure I.5). On notera ici que les surtensions de dégagement gazeux varient notamment avec la composition du matériau utilisé pour la fabrication des grilles (collecteurs de courant).

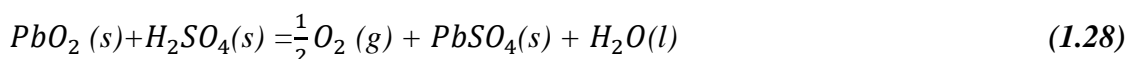
### I.6.3.2. Autodécharge

Lorsqu'une batterie est en circuit ouvert, aucun courant ne circule. Pour autant, sa tension étant supérieure à 1,23 V/élément, la décomposition de l'eau par électrolyse a lieu comme il vient d'être souligné (avec une cinétique très faible). Cette dernière provoque alors la transformation du Pb et du  $PbO_2$  en  $PbSO_4$  (pour récupérer les électrons dont elle a besoin : c'est l'autodécharge de la batterie. Elle s'effectue suivant les réactions suivantes :

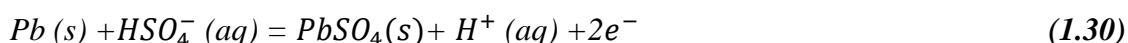
**A l'électrode positive :**



Soit la réaction globale d'autodécharge à l'électrode positive :



**A l'électrode négative :**



Soit la réaction globale d'autodécharge à l'électrode négative :



Les potentiels d'équilibre des électrodes d'une batterie plomb-acide se situent dans un domaine où l'autodécharge reste relativement faible, de l'ordre de 5% par mois à 25 °C. La vitesse d'évolution de ce phénomène dépend toutefois d'autres paramètres extérieurs. Elle augmente par exemple avec une élévation de température, diminue avec l'augmentation de la quantité de  $PbSO_4$  sur les électrodes, ou peut encore être modifiée par une pollution des électrodes affectant les surtensions des dégagements gazeux (cas de l'antimoine qui diminue la surtension du dégagement d'hydrogène aux électrodes négatives par exemple, et qui favorise ainsi les phénomènes d'autodécharge comme de dégagement d'hydrogène en surcharge) [19].

### **I.7. Processus de fabrication des accumulateurs au plomb**

Pour cet exemple, nous prendrons comme batterie, une batterie à plaques positives et négatives planes et un électrolyte liquide.

Les principales étapes de fabrication sont :

#### **I.7.1. La fabrication des électrodes**

Plusieurs étapes sont nécessaires à l'élaboration des électrodes d'accumulateur au plomb acide. Une électrode est composée d'un collecteur de courant sur lequel on dépose la matière active qui participe aux réactions électrochimiques. 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 [25].

#### **I.7.2. Préparation de la grille**

La grille est l'élément de base de la batterie, elle sont coulées et moulées par gravité, elle joue le rôle de support pour la masse active et assure la conduction électrique. Pour sa préparation, on utilise généralement un alliage plomb-antimoine (Pb-Sb) ou plomb-calcium (PbCa). L'alliage Pb-Sb (3-5 % en Sb) a fait l'objet de plusieurs travaux. Le but de ces études est d'améliorer les propriétés électriques et surtout mécaniques des grilles. La plus part des grilles fabriquées de nos jours sont des alliages Pb-Sb, Pb- Ca ou Pb-Ca-Sn. Plusieurs travaux ont montré que l'addition d'étain dans la grille diminue la vitesse de corrosion. Les batteries qui utilisent des grilles à base d'alliage Pb-Sb souffrent généralement du problème d'auto

décharge. Ce phénomène a été vaincu en utilisant des grilles Pb Ca néanmoins la fabrication de ce type de grilles nécessite une technologie poussée et une atmosphère contrôlée [25].

### **I.7.3. Préparation de l'oxyde de plomb**

L'oxyde de plomb est obtenu par deux méthodes, soit par pulvérisation du plomb fondu, ou par la méthode dite «Ball-milling » qui consiste en une friction à l'air des billes de plomb métallique qui s'oxyde en PbO [26]. On obtient généralement un mélange de 75 % d'oxyde et 25 % de plomb métallique, cette réaction est exothermique ce qui nécessite donc un refroidissement pour maintenir la température à 110°C [27].

### **I.7.4. Préparation de la pâte**

La pâte est préparée en mélangeant d'abord l'oxyde à l'eau déminéralisée. Une solution d'acide sulfurique de densité 1,40 g/cm<sup>3</sup> est ensuite ajoutée progressivement au cours de la réaction. Au cours du mélange, plusieurs réactions ont lieu donnant naissance à l'apparition de différentes phases telles que *Pb*, *PbO*, *PbSO<sub>4</sub>*, *PbO.PbSO<sub>4</sub>*, *3PbO.PbSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O*. Les différents auteurs ayant traité ce sujet ont montré que la composition finale de la pâte dépend de la qualité de l'oxyde, de la densité de l'acide sulfurique, du temps de mélange, et de la température [26].

### **I.7.5. Empattages des grilles**

La pâte obtenue est appliquée par pression sur les grilles en alliage de plomb. Les plaques sont ensuite séchées sous air à une température de 240 °C.

L'opération d'empattage 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, brosse ou autres dispositifs [27].

### **I.7.6. Mûrissage des plaques et séchage**

Après l'opération d'empattage, les plaques subissent un mûrissage. Cette étape consiste à laisser les plaques dans une atmosphère humide pendant 24h suivie d'un séchage pendant une autre période de 24h. Le rôle de cette opération est d'oxyder le reste de Pb en PbO, rendre la masse plus consistante, oxyder la surface de la grille qui se recouvre d'une fine pellicule d'oxyde, réduire la teneur en plomb métallique et augmenter la porosité pour faciliter la diffusion de l'acide dans la plaque. La qualité et la quantité des sulfates présents dans la pâte dépendent du mode de curing. Certains ont montré qu'à une température de curing supérieure

à 70 °C et en présence d'humidité, le sulfate tétra basique prédomine. En utilisant trois types de curing différents ; la porosité et la capacité de décharge de la plaque positive dépendent beaucoup du mode de curing utilisé [27].

Cette étape a pour but :

- Obtenir une masse plus consistante qu'elle l'était auparavant.
- Réduire la teneur en Pb métallique par conversion en PbO, cette réaction exothermique est catalysée par la vapeur d'eau.
- Oxyder superficiellement la grille qui se couvre d'une couche de PbO jouant le rôle de liant entre la grille et la masse non formée.
- Augmenter la porosité de la masse pour faciliter la diffusion de l'acide. L'humidité résiduelle joue un rôle capital dans la détermination de la vitesse d'oxydation du plomb libre contenu dans la masse [27].

#### **I.7.7. L'assemblage**

A l'issue et du séchage, les plaques vont être assemblé en éléments. Chaque élément est constitué par la mise en parallèle d'électrodes positives et d'électrodes négatives qui forment un faisceau d'électrodes positives et négatives. Les deux faisceaux d'électrodes sont disposés de façon à avoir une alternance entre les électrodes de polarité différentes espacées par des séparateurs microporeux pour garantir l'isolation électrique entre elles. Enfin l'ensemble est placé dans un bac en polypropylène et immergé dans une solution d'acide sulfurique concentrée.

Les batteries au plomb acide sont constituées de 6 éléments mis en série pour obtenir une tension voisine de 12 V [28].

#### **I.7.8. L'imbibition ou imprégnation des plaques**

Avant de former les plaques, c'est-à-dire avant de leur faire subir leur première charge, celles-ci sont immergées dans l'acide sulfurique concentré. L'électrolyte va pénétrer dans les pores des plaques et transformer les sulfates basiques de plomb en sulfate de plomb neutre [29].

### **I.7.9. La formation**

La formation consiste à faire passer un courant entre les bornes d'une cellule afin de transformer les matériaux actifs en dioxyde de plomb à l'électrode positive et en plomb spongieux à l'électrode négative.

Une fois formées, les plaques sont lavées à grande eau déminéralisée, puis séchées. Notons que les plaques négatives sont séchées sous vide pour éviter toute oxydation du plomb. L'ensemble est monté dans un bac en polypropylène et constitue l'accumulateur au plomb. La durée de vie de l'accumulateur au plomb est essentiellement liée fortement à la qualité de la plaque positive dont la capacité électrique diminue graduellement au cours des cycles charge-décharge. Pour récapituler les différentes étapes de la fabrication d'une batterie au plomb-acide [30].

### **I.8. Applications**

#### **I.8.1. Source d'énergie auxiliaire pour les véhicules à moteur à combustion interne**

L'application traditionnelle des accumulateurs au plomb se trouve dans les voitures et les autres véhicules à moteur thermique. La batterie automobile sert d'une part au démarrage du moteur à combustion interne, mais également à l'alimentation de l'éclairage et des autres équipements électriques. Ces derniers se sont multipliés ces dernières années. Aux dispositifs classiques (essuie-glace, dégivrage, autoradio, allume-cigare...) se sont progressivement ajoutés de nombreux équipements électriques et électroniques qui ont accru le besoin d'énergie électrique : ordinateur de bord, climatisation, vitres électriques, direction assistée, airbags, aide au freinage, etc [1].

#### **I.8.2. Source d'énergie pour véhicules électriques**

L'accumulateur au plomb équipe depuis longtemps un certain nombre de véhicules électriques : voitures, véhicules utilitaires, chariots élévateurs, porteurs de bagages dans les aéroports, chariots de golf, etc. Cependant, ses performances sont insuffisantes pour assurer une autonomie satisfaisante pour les véhicules routiers. La durée élevée de la charge a conduit à privilégier d'autres technologies pour ce type d'applications [1].

#### **I.8.3. Alimentations de secours**

Il est possible d'utiliser des accumulateurs au plomb dans des alimentations de secours susceptibles de se substituer à un réseau défaillant pour assurer des fonctions de sécurité (éclairage de secours, transmission d'alarmes, etc.). En fonctionnement normal, le

système maintient le niveau de charge de la batterie en compensant les petites pertes inévitables (charge d'entretien). En cas de défaut, la batterie fournit l'énergie nécessaire aux éléments à alimenter [1].

#### **I.8.4. Stockage d'énergie**

L'accumulateur au plomb peut également servir à stocker de l'énergie pour un réseau électrique afin de la restituer aux périodes de forte consommation. Il existe quelques installations de puissance élevée, mais également des équipements de taille modeste associés à des systèmes producteurs d'énergie renouvelable (panneaux solaires, éoliennes) [1].

**Références**

- [1] P. Mayé, Générateurs électrochimiques : piles, accumulateurs et piles à combustibles, Dunod, Paris, 2010, p199.
- [2] G. Dillenseger, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2004.
- [3] <http://www.batterie-solaire.com/batterie-plomb-historique-description.htm>
- [4] M. Jacquier, Accumulateurs, SAFT, Techniques de l'Ingénieur, D 940.
- [5] R. Jack, A.J. Lzieu, Accumulateurs au plomb, Techniques de l'Ingénieur, D 3352.
- [6] R. Dell, Solid State Ionics, 134 (2000) 139.
- [7] P. Izzo, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2002.
- [8] P. Rüetschi, J. Sklarchuk, R.T. Angstadt, Electrochim. Acta, 8(5) (1963)333.
- [9] N.E. Bagshaw, R.L. Clarke, B.Halliwell, *J.Aplied chemistry* 16 (1966) 180.
- [10] P. Rüetschi, B.D. Cahan, *J.Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 406.
- [11] P. Riletschi, B.D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 369.
- [12] E.V. Krivapolova, B.N. Kabanov, Trudy Soy. Elektrokhim. Akad. NaukSSSR, OtdelKhimNauk 1950, 539 (1953).
- [13] K. Maksymiuk, J. Stroka, Z. Galus, Chemistry of Lead, University of Warsaw, Warsaw, Poland, vol.46 (2009) 762–771.
- [14] P.C. Frost, E. Littauer, H.C. Wesson, Corros. Lead Alloys, 1 (2010) 2053.
- [15] M. Pourbaix, N.D. Zoubov, C. Vanleughenaghe, P.V. Rysselberge, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, New York:PergamonPress; figure from p. 489. (1966), pp. 485–492.
- [16] A.J. Bard, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Chapter I-5 Lead, 1 (1973) 235.
- [17] L. Perry, T.J. Wilkinson, Appl.Phys.A, 80 (2007) 77.
- [18] M. Taguchi, H. Sugita, *J. Power Sources*, 109 (2002) 294.
- [19] A. Delaille, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI(France), 2006.
- [20] G. Dillenseger, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2004.
- [21] F. Storck-Gantois, Thèse de doctorat, Université de Paris 6-Paris (France), 2008.
- [22] J. Marchildon, Thèse de doctorat. Université du Québecà Trois-Rivières, 2014.
- [23] G. Horowitz, A. Bourrasse, Rev.Phys. Appl., 15 (3) (1980) 463.
- [24] A. Li, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [25] M. Sakai, Y. Kondo, S. Minoura, T. Sakamoto, T. Hirasawa, *J. power sources*, 1(2008) 185.

- [26] N. Saadallah, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2018.
- [27] K. Ellis, A. Hill, J. Hill, A. Loyns, T. Partington, *J. Power Sources*, 2 (2004) 136.
- [28] Y.J. Seo, *Microelectron. Eng.*, 84 (12) (2007) 2769.
- [29] D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.*, 540 (2003) 35.
- [30] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, 49(1991) 489.

# Chapitre II

## Les accumulateurs au plomb ouvert

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique de l'accumulateur au plomb à électrolyte acide liquide. Nous allons présenter l'essentiel des travaux publiés dans ce domaine pour mieux comprendre cette ancienne technologie avant de passer aux nouvelles technologies. Les caractéristiques, les avantages et les inconvénients de ce type de batteries seront abordés plus ou moins en détail.

### II.1. Définition de la batterie au plomb ouvert

La batterie au plomb acide est d'un certain nombre (3, 6, 12...) d'éléments de tension nominale de 2 volts connectés en série pour obtenir la tension d'utilisation désirée (6, 12, 24, 48 V...) [1]. Ces éléments sont constitués de plaques positives et négatives, assemblées en alternance. Ces plaques sont recouvertes de matières actives : bioxyde de plomb pour la positive et de plomb spongieux pour la négative. Ces électrodes plongent dans une solution d'acide sulfurique dont les quantités de matières formées, des deux électrodes, fournissent la capacité désirée. Le nombre de plaques de chaque polarité, leur surface, ainsi que la quantité d'acide disponible dans l'électrolyte [2].

Une batterie ouverte peut être soit:

- Sèche, une batterie sèche ne contient pas encore de liquide, il faudra la remplir d'acide sulfurique avant de pouvoir l'utiliser. Les batteries sèches présentent l'avantage de pouvoir être transportée sans danger. En particulier les batteries sèches sont acceptées dans les avions.
- Humide, une batterie humide contient déjà le liquide. On trouve rarement des batteries humides dans le commerce parce qu'elles sont dangereuses à transporter et ne peuvent pas être stockées longtemps [3].

Lors du fonctionnement de ce type de batteries, des réactions secondaires relatives à la décomposition du solvant (l'eau) engendrent un dégagement gazeux : le dioxygène et le dihydrogène. Afin de maîtriser la pression à l'intérieur de la batterie, des orifices sont d'orifices doivent être existées au niveau des bouchons, montés sur le bac, pour l'échappement naturel des gaz. Cependant, le dégagement de dihydrogène dans un lieu non parfaitement aéré peut constituer une source de danger, puisque son mélange avec l'air ambiant est potentiellement explosif à partir de 4% en volume [4] De ce fait, ces batteries sont souvent dites : batteries au plomb acide ouvertes [].

Par ailleurs, l'électrolyte de ce type de batteries doit d'être typiquement constitué de 65% (wt.) d'eau et 35% d'acide sulfurique. Les réactions parasites, associées à l'évaporation naturelle, provoquent une diminution du niveau de l'électrolyte et l'augmentation de la concentration de l'acide. Ceci rend indispensable l'entretien (ou maintenance) de ces batteries en ajoutant des quantités d'eau déionisée équivalentes à celles consommées par électrolyse. Pour cette raison, ces batteries sont également connues sous le nom de batteries avec entretien ou avec maintenance [5].

Pour ce type de batteries, la cellule n'est pas fermée. La quantité d'électrolyte (composé typiquement de 65 % d'eau et 35 % d'acide sulfurique) peut diminuer en raison des occurrences successives du phénomène de gassing ainsi que de l'évaporation naturelle. La batterie nécessite donc une maintenance au cours de laquelle le niveau de l'électrolyte doit être réajusté avec de l'eau déionisée pour le bon fonctionnement de l'accumulateur.

Cette technologie est la plus ancienne, elle est associée aujourd'hui essentiellement aux batteries de démarrage des véhicules vu qu'elle est considérée comme fiable et durable.

Ainsi, les batteries ouvertes produites aujourd'hui, constituées de grilles à fortes surtensions d'oxygène et d'hydrogène (cf. I.3.5), sont parfois qualifiées de batteries "sans maintenance" ou "sans entretien". Ces appellations plutôt trompeuses ont été employées car la consommation d'électrolyte est si faible que la réserve d'électrolyte d'origine est suffisante pour assurer le bon fonctionnement de la batterie pendant toute sa durée de vie [6].

## II.2. Eléments constitutifs

### II.2.1. Electrolyte

L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . Son rôle est d'assurer la conductivité ionique entre les électrodes. Ainsi, comme dans toutes les autres technologies de l'accumulateur au plomb, le soluté de l'électrolyte participe aux réactions de charge et de décharge. De ce fait, l'électrolyte doit être considéré comme une matière active ; sa concentration varie donc durant les processus de cyclage charge/décharge [7]. En effet, l'électrolyte participe dans la réaction de 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 [8].

-**L'acide sulfurique pur** est un liquide huileux incolore, inodore, hygroscopique qui se colore en jaune brun en présence d'impuretés. Il est miscible à l'eau. La dissolution dans l'eau ou dans un mélange eau-alcool s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur et d'une contraction du liquide. On trouve, dans le commerce, l'acide sulfurique à diverses concentrations ; l'acide sulfurique concentré est aux environs de 98 %, l'acide sulfurique pour les batteries a une concentration de 33 à 34 % [8].

**Tableau II.1** : Les propriétés de l'acide sulfurique [8].

Nom Substance	Détails	
Acide sulfurique	Formule	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
	N° CAS	<b>7664-93-9</b>
	Etat Physique	<b>Liquide</b>
	Masse molaire	<b>98,08</b>
	Point de fusion	<b>10,5 °C (acide pur) 3 à 5 °C (acide à 98 %) -38 °C (acide à 78 %) -64 °C (acide à 65 %)</b>
	Point d'ébullition	<b>290 °C (acide pur) 335 °C (acide à 98 %)</b>
	Densité	<b>1,830 (acide pur) 1,836 (acide à 98 %) 1,704 (acide à 78 %)</b>
	Pression de vapeur	<b>&lt; 0,001 hPa à 20 °C 0,004 hPa à 50 °C 1,3 hPa à 145,8 °C</b>

L'électrolyte, à base de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pour toute technologie, joue un double rôle: il assure le transport d'électricité par conduction ionique et participe en tant que réactif aux réactions de charge-décharge. Il fournit donc 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 [9]. Dans l'électrolyte, les déplacements ioniques sont

dus à deux phénomènes de migration et de diffusion. Pour cette première technologie, l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique de densité 1,28 dont la proportion massique est de 33%. Les molécules de l'acide sulfurique se dissocient majoritairement en ions hydronium  $H_3O^+$  et en ions hydrogènesulfate  $HSO_4^-$  solvatés. Le volume d'électrolyte et sa densité sont définis par le fabricant en fonction du type et de l'usage de la batterie, sa capacité, sa durée de vie, l'intensité des courants à fournir et la température de fonctionnement [9]. La concentration d'acide, et par conséquent sa densité, varie pendant le fonctionnement de l'accumulateur. La densité évolue entre 1,20 à l'état déchargé et 1,28 pour l'état complètement chargé de la batterie [3]. Ceci correspond à une concentration fluctuant entre 4,5 et 5,6 mol L<sup>-1</sup> [11]. La valeur de densité ne doit pas descendre au-dessous de 1,12 afin de ne pas faire fonctionner les plaques dans des conditions défectueuses [3].

Notons ici que l'accumulateur au plomb ouvert perd de l'électrolyte puisque une partie de son eau est consommée lors des dégagements gazeux, ce qui nécessite une surveillance et une maintenance régulière [12].

### II.2.1.1. Propriétés de l'électrolyte

La densité de l'électrolyte est fonction de la concentration d'acide sulfurique, et par conséquent de l'état de charge et de l'état de santé de ces batteries. Ainsi, la mesure de la densité de l'électrolyte est fréquemment utilisée pour évaluer chacun de ces deux paramètres [13]. Afin de disposer d'un moyen de contrôle continu reliant la concentration d'acide sulfurique à l'état de charge, un certain nombre de techniques par mesures indirectes ont été développées, notamment en utilisant les propriétés optiques de l'électrolyte : par hydromètre optique [14, Kim et al., 1997], par interférométrie laser [15, Chao et al., 1995], ou encore par fibre optique [16, Weiss et al., 1998], [17, Cortazar et al., 2006]. Un certain nombre de brevets ont été déposés dans ce domaine, exemples cités dans cette dernière référence [17]. Néanmoins, ce type de mesures présentes des relations non linéaires entre les propriétés optiques et la concentration d'acide sulfurique, ajoutant une difficulté supplémentaire au diagnostic d'état de charge ou d'état de santé recherché. On citera enfin ici la mise au point par l'ISET (Institut pour l'énergie solaire allemand) d'une sonde permettant de disposer d'une relation linéaire entre une mesure électrique et la densité [18, Rothert, 1996].

On soulignera ainsi que si la densité de l'électrolyte est d'apparence facilement accessible, diverses sources d'erreurs peuvent en pratique venir entacher le diagnostic d'état de charge :

- une première source d'erreurs est due à la stratification de l'acide. Ce problème peut être surmonté par l'emploi d'une convection forcée, ou plus simplement par l'effet convectif du dégagement gazeux produit lors de l'électrolyse de l'eau en surcharge ;
- la mesure des propriétés physiques de l'acide ne peut se faire dans les pores des électrodes, là où l'acide est réellement produit et consommé. La stabilité et la fiabilité de la mesure sont donc une nouvelle fois dépendantes de l'homogénéisation de l'électrolyte, en particulier des gradients de concentration horizontaux, notables dans le cas de régimes de courant élevés. Dans ce cas, la fiabilité de la mesure exige qu'elle soit réalisée à l'équilibre, c'est-à-dire après une certaine période de relaxation (de l'ordre de l'heure à la journée suivant les conditions qui précèdent le repos) ;
- la densité de l'électrolyte est fonction de la température. Une mesure correcte de la densité nécessite donc une mesure de la température au sein même de l'électrolyte ;
- enfin, la densité varie également avec l'usure de la batterie, par exemple suite à l'électrolyse de l'eau en fin de charge ou encore à la sulfatation dure.

#### II.2.1.2. Réserve possible d'électrolyte en dehors des plaques

Dans la batterie au plomb, l'électrolyte est consommé en cours de décharge : il en faut une quantité correspondant à la capacité de la matière active des plaques. S'il est entièrement entre les électrodes, ceci conduit à une valeur élevée de la distance inter-électrodes (supérieure au cm), donc notamment à une valeur élevée de la résistance série de la batterie.

Dans les batteries à électrolyte liquide, on peut « déporter » une partie de l'électrolyte dans le bac, en dehors des plaques, cette réserve étant mobilisée par diffusion ou convection lors de la décharge. Cette possibilité n'existe évidemment pas pour l'électrolyte immobilisé. D'autre part, pour améliorer les performances en puissance, on utilise systématiquement une quantité réduite d'électrolyte pour réduire la distance entre plaques et la résistance ohmique : c'est l'électrolyte qui limite la capacité [11].

#### II.2.1.3. Sensibilité à la stratification de l'électrolyte

*Pour une batterie à électrolyte libre*, lors de la charge, la libération d'acide sulfurique conduit à la formation entre les plaques d'acide concentré, plus dense, qui coule vers le fond du bac. Au contraire, lors de la décharge, l'acide est consommé et l'électrolyte restant, plus léger, monte vers la surface. Ces deux phénomènes concourent à la « stratification de l'électrolyte » en créant un profil de concentration décroissant de bas en haut.

Théoriquement, les inhomogénéités de concentration se dissipent progressivement par convection et diffusion. En pratique, le profil stratifié avec un fort gradient de densité crée une configuration « hyperstable » du point de vue convectif, qui gèle l'effet de la turbulence naturelle thermique. La diffusion seule n'agit que très lentement, si bien qu'il ne reste que la convection forcée si l'on souhaite arriver à rétablir l'homogénéité. Ceci peut être obtenu par agitation, ou de façon très courante en utilisant l'entraînement de l'électrolyte par « gazage », en maintenant volontairement la batterie en surcharge pendant un certain temps.

Le gros inconvénient de la stratification est que l'on obtient une réaction de sulfatation plus rapide dans les zones à forte concentration, donc vers le bas des plaques, ce qui constitue une cause de défaillance importante [11].

#### II.2.1.4. Convection spontanée de l'électrolyte (convection naturelle)

Les différences de concentration, donc de densité, sont le moteur de la convection naturelle par les forces différentielles d'Archimède qu'elles engendrent. Pour la batterie au plomb, on observe une forme « perverse » de convection, non turbulente, conduisant au phénomène bien connu et abondamment décrit [19] de « **stratification de l'électrolyte** », avec instauration d'un gradient vertical de concentration décroissant du bas vers le haut.

La variation de concentration entraîne une variation de la tension de Nernst, au regard de plaques équipotentielles. D'où inhomogénéité du courant et de la sulfatation : on observe un phénomène de sulfatation systématique et cumulative du bas des plaques.

Une autre manifestation, mais cette fois bénéfique, de la convection naturelle est le phénomène de gazage, permettant l'élimination rapide des gaz d'hydrolyse à partir du moment où l'on atteint la concentration critique, correspondant à la formation de bulles.

La stratification constitue un réel problème pour les batteries à électrolyte libre. Il devient quasi impossible de modéliser et suivre précisément l'évolution d'une part de la concentration, d'autre part du niveau de sulfatation du bas des plaques, pouvant conduire à la défaillance de la batterie. La seule solution pratique est de procéder périodiquement à une « réinitialisation » par une surcharge prolongée de la batterie [19] ; simultanément la convection par gazage pendant la surcharge permet d'uniformiser la concentration de l'électrolyte.

#### II.2.2. Support de la masse active

Les collecteurs de courant sont les éléments support de la matière active sur les électrodes. Comme leur nom l'indique, c'est par leur intermédiaire que les électrons sont

collectés/distribués aux différentes régions de l'électrode et à plus petite échelle, aux différentes particules de matière active.

La composition des grilles, leur forme, leurs propriétés et leur fabrication sont indépendantes de la technologie utilisée et elles sont détaillées dans le premier chapitre.

La grille doit avoir les caractéristiques suivantes : la grille doit présenter une bonne tenue à la corrosion, dans le milieu acide où elle se trouve qui est l'une des causes les plus fréquentes susceptible de limiter la durée de vie de la batterie, une bonne conductivité électrique et des surtension de dégagement d'hydrogène et d'oxygène élevé afin de limiter la consommation de l'électrolyte. Le métal le plus résistant aux conditions corrosives de l'électrolyte est le plomb pur mais il présente des lacunes du point de vue de tenue mécanique car il est très mou. Afin d'améliorer sa rigidité et sa résistance à la corrosion, le plomb est utilisé sous forme d'alliages dans la composition de la grille [20-22].

#### II.2.2.1. Alliages plomb antimoine

La présence d'antimoine dans une matrice de plomb permet de diminuer la température de fusion de l'alliage et d'améliorer les propriétés mécaniques par précipitation d'une phase riche en antimoine aux joints de grains. Cet élément d'addition a été peu à peu abandonné [23]. En effet, la présence d'antimoine dans une matrice de plomb diminue la surtension du dégagement gazeux de l'électrolyte, entraînant une corrosion accrue des électrodes, en particulier au niveau de l'électrode positive, et une consommation de l'électrolyte. Ainsi, un gaz toxique (stibine,  $SbH_3$ ) est produit pendant la charge. Lors de l'utilisation d'alliages Pb-Sb dans les grilles, on qualifie les batteries correspondantes des batteries avec entretien (avec contrôle de la quantité d'eau) [24]. Pour ces raisons, les constructeurs ont cherché des substituts à l'antimoine. Le calcium en est le principal représentant [9].

#### II.2.2.2. Alliages plomb calcium

L'utilisation de nouveaux alliages à base de plomb calcium a donc été envisagée. Ces alliages présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes résultant d'un processus de durcissement structural [25]. La découverte du durcissement du plomb par le calcium remonte à 1930, suite aux travaux de Schumacher et Bouton [26]. Les études de ce système se sont ensuite multipliées avec l'utilisation des alliages de plomb-calcium comme plaque négative des batteries au plomb [26].

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 Pb-Ca 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 [9].

La connaissance du diagramme binaire du plomb-calcium est indispensable pour comprendre et interpréter ces transformations métallurgiques. Le plomb et le calcium ont des températures de fusion respectives de 327.5°C et 842°C. Ils peuvent former plusieurs composés intermétalliques :  $PbCa_2$ , PbCa et  $Pb_3Ca$ . Le calcium forme avec le plomb une solution solide. Toutefois, il présente une faible solubilité dans celui-ci (environ 0,08% à 327°C et 0,001% à la température ambiante). Le composé intermétallique formé ( $Pb_3Ca$ ) et le plomb possèdent respectivement une structure de type  $AuCu_3$  (groupe d'espace  $Pm\ 3m$ ) et Cu (groupe d'espace  $Pm\ 3m$ ). Ils cristallisent dans des réseaux cubiques à faces centrées. L'alliage à 0,08% en calcium est principalement utilisé dans certaines applications industrielles nécessitant un durcissement structural et une bonne coulabilité. En effet, cette composition correspond à la composition péritectique de l'alliage binaire [26].

De nombreuses études thermodynamiques ont été menées pour déterminer la nature exacte de l'équilibre invariant correspondant à la formation de  $Pb_3Ca$ . Sa nature est d'autant plus importante qu'elle va influencer sur le type de ségrégation produite lors de la solidification de l'alliage. Deux hypothèses sont envisagées. Pour décrire l'équilibre invariant du côté riche en plomb [27].

D'après les travaux [28, 29], l'ajout d'étain permet d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques de l'alliage plomb-calcium en augmentant la conductivité électronique de la couche de passivation.

### II.2.2.3. Alliage Pb –Sn

Ces deux métaux peuvent s'allier en toutes proportions et le système, dont la courbe du liquide, présente un eutectique à 183°C avec une teneur de 62 % Sn. À 183°C, le plomb dissout environ 20 % Sn ; donc, quand l'alliage en contient moins, le processus de refroidissement jusqu'à cette température provoque la séparation de cristaux de Pb et le liquide restant s'enrichit en étain jusqu'à ce qu'il atteigne la composition eutectique pour commencer sa solidification à 183 °C. À noter que la solubilité de Pb dans Sn à 183 °C ne dépasse pas 2,5 %. La différence des températures du liquides et du solides, correspondant à

la zone dite zone pâteuse, est maximale du côté Pb, nulle à l'eutectique, et remonte légèrement du côté Sn. Il ne faut donc pas mentionner une température de fusion de ces alliages, car, en pratique, on ne prend en considération que la température du liquide. En raison de la diminution importante de la solubilité à l'état solide de Sn dans Pb au refroidissement (1,5 % à 15 °C), on constate un adoucissement et une diminution de la résistance des alliages coulés sous refroidissement rapide, résultant de la précipitation d'une phase riche en Sn à partir des dendrites primaires. On a remarqué une diminution de la contraction linéaire en fonction de la composition quand on passe de 0 à 30 % Sn. Ensuite, la courbe de variation s'aplatit en pente très légère jusqu'à 90 % Sn et, dès lors, la contraction augmente [30].

### II.2.3. La matière active négative

Les plaques négatives sont réalisées selon la technologie "plaques planes", elles sont constituées de grilles empâtées. La matière active en plomb spongieux (Pb) est également préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Pour que la porosité de la matière active se dégrade moins rapidement, d'autres produits, qualifiés d'expandeurs, lui sont ajoutés en faible quantité. La surface réactionnelle de la matière active négative est de l'ordre de 0,5 m<sup>2</sup>/g [4].

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 [9].

Les électrodes négatives comparables aux positives sont remplies de plomb métalliques très poreux [31].

#### II.2.3.1. Les expandeurs

Les expandeurs sont un composant essentiel des plaques négatives des batteries au plomb. Ils augmentent la surface et stabilisent la structure du matériau actif négatif. Ils peuvent être ajoutés au mélange de pâte négatif de plusieurs façons et chacun présente des avantages et des inconvénients. Les expandeurs sont des lignosulfonates ajoutés aux plaques négatives des batteries au plomb pour améliorer leurs performances et leur durée de vie. Ils sont généralement associés au sulfate de baryum et au noir de carbone ; chacun ayant une fonction spécifique dans la plaque négative []. Le lignosulfonate est fortement adsorbé à la surface de matériau actif et induit une structure cristalline fine et poreuse. Le lignosulfonate augmente la

surface spécifique de  $\sim 0,2-0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ce qui réduit la densité de courant effective pendant la décharge et, par conséquent, augmente l'utilisation du matériau actif. Cet effet est particulièrement important à basses températures et à des taux de décharge élevés et est la principale raison pour laquelle les extenseurs de batteries automobiles utilisent une forte dose de lignosulfonate [1]. Le sulfate de baryum agit, de son côté, pour fournir des sites de nucléation du sulfate de plomb pendant la décharge de la batterie. Le sulfate de baryum a des dimensions cellulaires unitaires similaires à celles du sulfate de plomb, cette similitude des structures facilite la formation de petits cristaux de sulfate de plomb dans la matière active négative au détriment de la formation de gros cristaux difficiles à recharger [1]. Le noir de carbone est ajouté pour augmenter la conductivité électrique du matériau actif négatif afin de réduire la résistance de l'électrode. Jusqu'à récemment, on pensait qu'une fois la matière active chargée (sulfate de plomb converti en plomb), le carbone a peu d'influence sur son comportement. Cette croyance a récemment été remise en cause par la découverte que des niveaux élevés de carbone et / ou le graphite dans la plaque négative a un effet bénéfique sur la durée de vie de la batterie [32].

Historiquement, l'effet positif des ligno-sulfates, présents dans les anciens séparateurs en bois, s'est révélé quand on a remplacé ceux-ci par des séparateurs en matériaux polymères : il est apparu que, lors de la décharge, les ligno-sulfates favorisaient la formation de  $\text{PbSO}_4$  poreux plutôt qu'une couche superficielle de passivation isolante. Les études ultérieures ont montré que, par contre, ils retardaient les réactions de charge et décharge, conduisant à préférer d'autres solutions notamment pour les batteries soumises à des micro-cyclages à fort courant.

### II.2.3.2. Méthodes d'ajout d'un extenseur aux plaques négatives :

Les extenseurs sont toujours introduits dans la négative matière active pendant le processus de mélange de la pâte. Ils étaient développés pour la première fois dans les années 1940 et à cette époque, les composants séparés étaient pesés et ajoutés à la pâte à la main à la station de mélange de pâte. Des variantes de cela étaient parfois utilisées lorsque les composants ont été placés dans un seau et mis en suspension avec de l'eau avant d'être ajouté à la pâte. Là sont encore des fabricants de batteries utilisant ces procédures aujourd'hui. Dans certaines usines, des systèmes ont été installés qui mélangent automatiquement les composants avec de l'eau et les ajoutent au mélangeur de pâte. Ceux-ci peuvent être aussi simples que des réservoirs agités en continu dans lesquels les solides et l'eau sont ajoutés et à partir desquels le contenu est distribué, ou un mélange à sec soit par des broyeurs à boulets ou des mélangeurs à ruban,

Après quoi le matériau est emballé dans des sacs pour une utilisation dans le mélange de pâte.

Processus

Les fabricants de batteries utilisent un certain nombre de méthodes pour ajouter un expansateur aux mélanges de pâte négatifs. L'ajout de matériaux directement dans le mélangeur de pâte ou le mélange des ingrédients dans l'usine de batteries avant l'ajout entraîne des coûts et des risques inutiles. L'achat d'extensions pré-mélangées auprès d'un fournisseur spécialisé est l'option la plus simple, la plus rentable et la plus sûre [32].

#### II.2.4. La masse active positive

##### II.2.4.1. Le bioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) :

C'est un oxyde de plomb dont la valence est +IV, il se trouve sous deux formes allotropiques : orthorhombique ( $\alpha-PbO_2$ ) et quadratique ( $\beta-PbO_2$ ). Le  $PbO_2$  est un semiconducteur de type-n. La concentration des porteurs de charges pour  $\alpha-PbO_2$  est plus grande que celle pour  $\beta-PbO_2$ . La conductivité spécifique de  $\alpha-PbO_2$  possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase  $\beta$ . La résistivité de  $\beta-PbO_2$  mesurée par électrolyse est de  $0,91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$  à  $20^\circ C$  soit une conductivité électrique de  $1,1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} cm^{-1}$ . Le  $PbO_2$  est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du  $PbO_2$ . La préparation de l'une ou de l'autre de ces variétés de bioxydes avec les proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport  $\alpha/\beta$  de  $PbO_2$  existant dans cette plaque. Cependant, il est à noter que  $\alpha-PbO_2$ , est un bon conducteur électronique et que  $\beta-PbO_2$  l'est beaucoup moins, par contre, il a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à celle de la phase  $\alpha$ . Les deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$  du dioxyde de plomb présentent des structures cristallographiques et des propriétés différentes. Les grains de  $\alpha-PbO_2$  sont plus grands par rapport à ceux de  $\beta-PbO_2$ , par contre, la surface de  $\beta-PbO_2$  est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase  $\alpha$ . Les deux variétés de bioxyde de plomb présentes dans la masse active des plaques positives de l'accumulateur au plomb sont identifiées par les méthodes de DRX ou diffraction des neutrons [33].

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

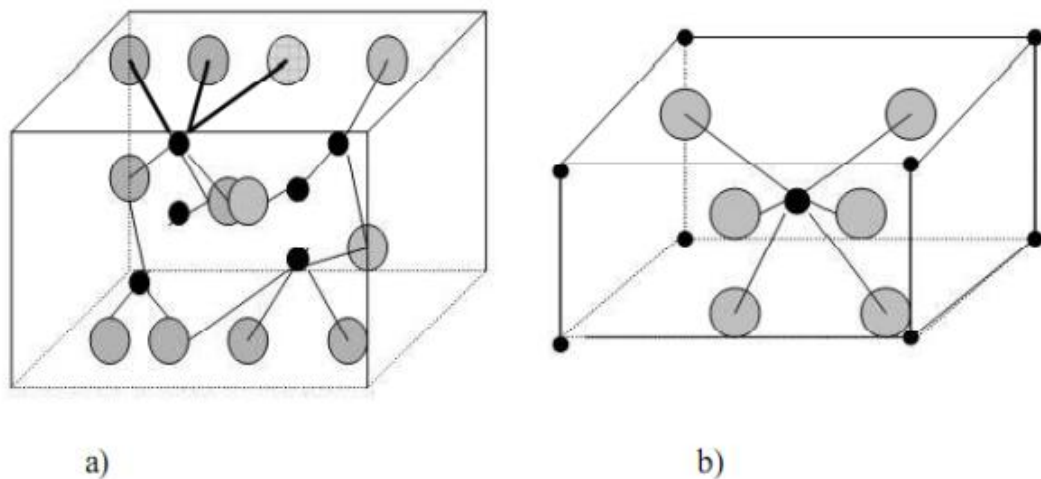
oxydes de plomb ; le plus souvent le monoxyde PbO sous sa forme orthorhombique jaune ou tétragonale rouge (massicot ou litharge), et parfois le tétra oxyde de plomb  $Pb_3O_4$ .

La masse positive est un mélange constitué essentiellement 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 [34].

#### II.2.4.2. Propriétés physico-chimiques de $PbO_2$ :

Kameyama et Fukumoto [51] ont trouvé qu'en plus de  $\beta$ -  $PbO_2$ , il existe une variété cristalline appelée  $\alpha$ -  $PbO_2$ . Zaslavskii et ses collaborateurs [56] ont déterminé la maille élémentaire de  $\alpha$ -  $PbO_2$  formée par déposition anodique à partir des solutions alcalines. Bode et Voss [52] ont établi la présence de  $\alpha$ -  $PbO_2$  dans la masse active des plaques positives des accumulateurs au plomb, tandis que Ruetschi et Cahanont [53] ont aussi observé cette modification dans la couche de corrosion formée par oxydation anodique du plomb dans l'acide sulfurique. Bagshaw et ses collaborateurs [54] ont développé des méthodes de préparation des deux variétés à l'état pur. Les diverses méthodes de préparation de ces deux variétés sont données dans l'article publié par Carr et Hampson [55]. La figure II.1 montre les structures respectives de  $\alpha$ -  $PbO_2$  et  $\beta$ -  $PbO_2$ .

Ainsi, la variété  $\alpha$ -  $PbO_2$  se cristallise dans un système orthorhombique avec une structure similaire à celle de la colombite avec les paramètres de maille:  $a = 4,938 \text{ \AA}$  ;  $b = 5,939 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,486 \text{ \AA}$ , alors que les cristaux de  $\beta$ -  $PbO_2$  ont une maille élémentaire tétragonale de type rutile avec les paramètres :  $a = 4,945 \text{ \AA}$  ;  $b = 3,378 \text{ \AA}$  [4].



**Figure II.1 :** Mailles unitaires de a)  $\alpha$ - $PbO_2$  et b)  $\beta$ - $PbO_2$  [4].

#### II.2.4.3. Porosité de la masse active

La porosité et la densité des matériaux actifs peuvent être contrôlées en ajustant les quantités d'acide sulfurique et d'eau lors de la fabrication de la pâte. Un matériau actif positif de porosité élevée permet de délivrer une capacité importante au début du cyclage du fait de sa large surface spécifique importante [35]. Cependant cet effet est de courte durée et la porosité décroît très rapidement, à cause d'une importante fragilité par manque de cohésion de matières actives [36]. Une autre alternative est d'utiliser des additifs de porosité directement dans la pâte [].

#### II.2.4.4. Les additifs de porosité

Dietz [37] et Baker [38] suggèrent de classer les additifs de porosité selon leurs modes de fonctionnement et proposent de distinguer les additifs selon qu'ils :

- peuvent modifier les propriétés physico-chimiques des matériaux actifs en modifiant leur texture initiale ou
- entraînent la diffusion de l'électrolyte par électro-osmose en cyclage.

### II.2.5. Géométrie des plaques

#### II.2.5.1. La géométrie de plaque négative

Parmi les trois types de plaques présentées, l'électrode négative est toujours réalisée selon le principe de la technologie plaque plane [11,9].

### II.2.5.2. La géométrie de plaque positive

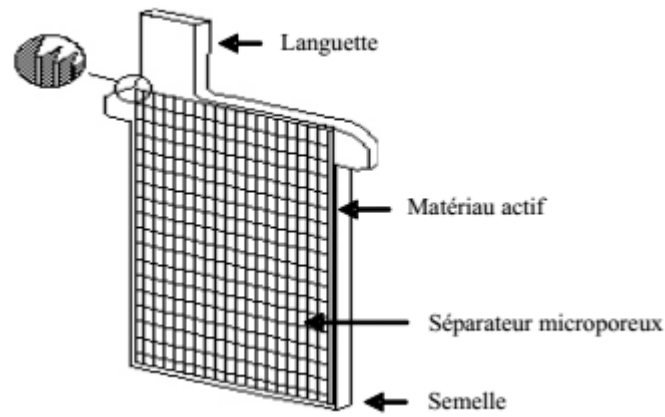
Il existe deux types d'électrodes positives [31,4]: les plaques tubulaires et les plaques planes. Les plaques planes sont fabriquées selon le procédé Faure [], sur une grille en alliage de plomb, Ce type de plaques est utilisé dans le domaine des batteries de démarrage [4].

Cependant, les plaques tubulaires sont constituées d'épines en alliage de plomb (collecteur de courant) enfilées dans un tube poreux qui reçoit, dans l'espace libre entre l'épingle et la gaine, la matière active. Ainsi, l'électrode positive est composée d'une rangée de tubes cylindriques qui sont placés verticalement []. La forme cylindrique permet à la matière active de se dilater et de se contracter au cours des cycles charge-décharge, tout en conservant une excellente cohésion et un bon contact électrique avec le conducteur central. Cette technologie plus robuste est utilisée dans les applications nécessitant des durées élevées en cyclage et durée de vie: la traction lourde, le stationnaire destiné pour le secours et le photovoltaïque et dans les sous-marins [4,39].

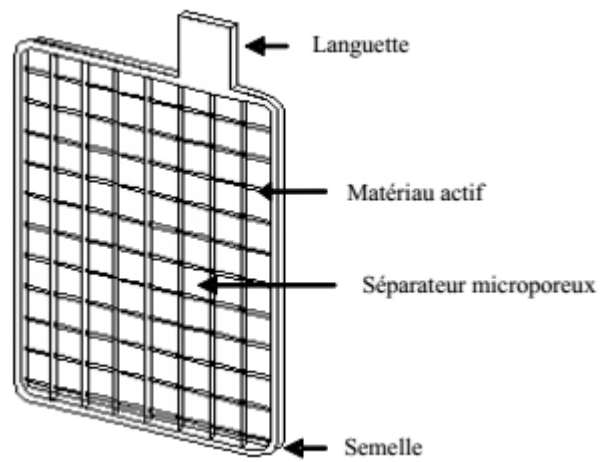
Les supports des électrodes positives sont des grilles, en alliage binaire ou ternaire de plomb (Pb-Sb, Pb-Sn, Pb-Ca, Pb-Sb-As, ...) dont les alvéoles sont remplies d'une pâte poreuse de peroxyde de plomb (matériau actif aux électrodes positive). Les éléments d'alliage permettant d'améliorer les propriétés mécaniques des grilles et ont une influence sur les performances des batteries.

Les plaques de l'électrode positive peuvent être réalisées selon deux techniques : les plaques planes et les plaques tubulaires [31].

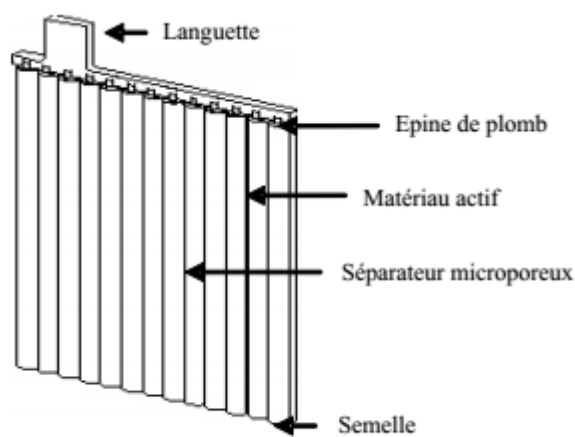
- **Les plaques dites de "Planté"** : les plaques de Planté entièrement en plomb sont rayées afin d'augmenter la surface d'échange avec l'électrolyte. La matière active est obtenue en surface de la plaque par formation électrolytique directe. Ce type de plaque présente un coût relativement élevé avec une faible énergie massique, d'où leur rare utilisation dans les domaines qui nécessitent une décharge profonde.



*Figure II.2 : Plaque du type Planté.*



*Figure II.3 : Plaque du type plane.*



*Figure II.4 : Plaque du type tubulaire.*

### II.2.6. Séparateur

Afin d'éviter le contact entre les électrodes positives et négative et donc des courts-circuits, les plaques sont isolées entre elles par un séparateur. Les formes et les caractéristiques des séparateurs sont données dans le premier chapitre.

Les séparateurs sont le plus souvent constitués par un feutre de fibres cellulosique protégées par une résine ou encore par du chlorure de polyvinyle fritté ou des feutres en fibre de verre [31,40]. Les séparateurs peuvent être également réalisés en polymères, de plus en plus en polyéthylène [40] ou en fibre de bois [4].

### II.3. Caractéristiques électrochimiques

#### II.3.1. Potentiels standard

Les potentiels standards associés aux couples électrochimiques mis en jeu, permettent de définir une valeur de force électromotrice standard de l'accumulateur égale à [41] :

$$E^0 = E_+^0 - E_-^0 = 1,6913 + 0,3588 = 2,051 \text{ V} \quad (\text{II.1})$$

#### II.3.2. Force électromotrice

La *force électromotrice*  $\Delta E$  est la différence entre le potentiel redox de chacune des deux électrodes d'une cellule électrochimique [13] :

$$\Delta E = E_2 - E_1, \text{ avec } E_2 > E_1 \text{ par convention.}$$

Dans les conditions standard, la force électromotrice mesurée est appelée force électromotrice standard et est notée  $\Delta E^\circ$ .

Cette grandeur mesure la spontanéité de la réaction d'oxydoréduction correspondante. Puisque la spontanéité d'une réaction chimique est généralement exprimée par l'enthalpie libre (fonction de Gibbs) notée  $\Delta G$ , les deux grandeurs sont reliées par une relation de proportionnalité :

$$\Delta G = -n.F.\Delta E \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$\Delta G$  : l'enthalpie libre en joule [J] ;

$n$  : le nombre de moles d'électrons échangés ;

$F$  : la constante de Faraday ( $F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$ ) ;

$\Delta E$  : la force électromotrice en Volt [ $V \text{ } \text{J.C}^{-1}$ ].

Soit encore, dans des conditions standard :

$$\Delta G^\circ = -n.F.\Delta E^\circ \quad (II.3)$$

### II.3.3. Capacité d'une batterie

De façon générale, la *capacité*  $C$  d'une batterie est la quantité de charges électriques pouvant, être délivrée lors d'une décharge complète. Dans le premier chapitre, une bonne partie (I.7) a été consacrée aux relations mathématiques permettant de déterminer la capacité et les autres grandeurs caractérisant les performances d'une batterie.

La capacité nominale,  $C_N$ , qui apparaît aux catalogues des constructeurs (voire est gravée sur la batterie), est mesurée pour une durée de décharge fixée par les normes. Cette durée de référence est notamment :

- 5h pour les batteries de traction capacité définie au "régime C5».
- 10h pour les batteries stationnaires capacité définie au "régime C10".
- 20h pour les batteries de démarrage capacité définie au "régime C20".

Cela signifie qu'une batterie de démarrage de capacité nominale 40Ah (indication constructeur) sera à même de fournir un courant de 2A (40/20) pendant 20h (régime C20), jusqu'au seuil d'arrêt de 1,75V par élément. La tension de seuil d'arrêt est ajustée en fonction de la durée de décharge et du nombre d'éléments en série [42].

En début de service (batterie neuve), on évalue la capacité de la batterie, en effectuant une décharge "totale", dite **test de décharge**. Cette mesure de capacité dépend notamment de la température de décharge et de la tension de seuil d'arrêt. En pratique, même pour une durée de décharge fixée, l'évaluation de  $C_N$  est plutôt approximative (mesures à  $\pm 5\%$ , nous l'observerons en expérimentations). Mesurer une capacité de 105% de la valeur nominale "prévue et définie à la durée de référence" peut arriver.

Dans le temps, l'âge et/ou l'histoire de la batterie influent aussi sur toute mesure de capacité. Donc en réalité, l'évaluation de la capacité en effectuant un test de décharge est une mesure très relative [6].

-La capacité d'une batterie est la quantité d'électricité qu'elle est capable de restituer après avoir reçu une charge complète, pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une température définies. Elle s'exprime usuellement en ampères-heures (Ah).

La capacité massique théorique, d'un matériau d'électrode, notée  $C_m$  (Ah.  $kg^{-1}$ ), est donnée par la formule :

$$C_m = \frac{1000nF}{3600M} \quad (II.4)$$

Dans laquelle  $n$  représente le nombre d'électrons échangés et  $M$  la masse molaire du matériau ( $g. mol^{-1}$ ). Dans le cas de l'accumulateur au plomb, la capacité massique théorique des matières actives (MA) positive et négative vaut respectivement  $224 Ah. kg^{-1}$  et  $259 Ah. kg^{-1}$ .

### II.3.4. Etat de charge

La batterie peut être vue comme un réservoir d'énergie dont la quantité évolue constamment. L'idée de pouvoir connaître la quantité disponible à tout moment a fait l'objet de nombreuses recherches, afin de trouver des jauges fiables et précises. Aujourd'hui, il existe différentes techniques pour estimer la quantité d'électricité que serait capable de fournir une batterie à un instant donné [43], appelée généralement "capacité résiduelle".

Une définition donnée est que l'état de charge maximal est atteint lorsque que le courant de recharge ne varie plus depuis 2h, pour une recharge à tension constante et température constante. Cette définition sera discutée à partir de nos études expérimentales [6].

L'état de charge instantané (SOC pour State Of Charge en anglais) ; exprimé en pourcentage (%) est la quantité de charge qui peut être restituée par rapport à la capacité à pleine charge, il vaut donc 100% dans le cas d'une batterie complètement chargée. L'estimation de l'état de charge d'une batterie est un problème qui intéresse au plus haut point l'utilisateur, et qui est malheureusement très difficile à obtenir [44].

### II.3.5. Energie

L'énergie spécifique  $W$  d'une batterie peut être définie en fonction de la masse ou du volume. L'énergie massique théorique de l'accumulateur au plomb ( $Wh. kg^{-1}$ .) peut être calculée en multipliant la capacité massique théorique calculée précédemment par la tension standard de l'accumulateur, ou à partir de la formule suivante [] :

$$W = \frac{2FE^0}{M_{PB} + M_{PbO_2} + 2M_{H_2SO_4}} \quad (II.5)$$

La relation (II.7) donne ainsi une valeur de l'énergie massique théorique de  $167 Wh. kg^{-1}$ . Là encore, la masse des autres constituants de la batterie diminuent de manière significative la

valeur de l'énergie massique. En prenant en compte les autres constituants de la batterie et la faible utilisation de la matière active, on observe dans la pratique une énergie massique des batteries au plomb de  $40 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  environ, ce qui équivaut à approximativement  $100 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$  [41].

### II.3.6. Puissance

Les batteries au plomb sont réputées pour être des batteries de puissance. Cependant, leur puissance dépend de facteurs tels que :

- *La conductivité ionique de l'acide sulfurique*

A l'état chargé, la concentration en acide sulfurique de l'électrolyte est environ de 5 M et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sa conductivité est de l'ordre de  $0,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Sous  $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , cela représente 250 mV par centimètre d'épaisseur d'électrolyte, soit typiquement 62 mV pour 0,25 cm d'épaisseur entre 2 plaques [45]. Cette conductivité est faible par rapport à celle des matières actives.

Lors de la décharge, la consommation des ions hydrogénosulfate entraîne une diminution de leur concentration. La conductivité ionique baisse, limitant ainsi la puissance disponible, sauf si la décharge est de courte durée (démarrage). Il est à noter que ce phénomène est accentué si la température est basse.

Notons que le fonctionnement à forte puissance provoque la consommation rapide de l'acide sulfurique contenu à la surface des électrodes, limitant ainsi la capacité disponible. Toutefois, cette dernière peut éventuellement être augmentée en régime intermittent (alternance de phases de forte puissance et de phases de repos). [41]

- *La conductivité électronique des collecteurs de courant*

Le fonctionnement de la plaque doit être le plus homogène possible sur toute sa surface. En général, la collecte du courant s'effectue dans le coin supérieur de la plaque où est située la languette. Si les courants sont élevés, la chute ohmique dans la grille devient significative (la conductivité du plomb est environ 10 fois inférieure à celles du cuivre et de l'aluminium). La surface des grilles n'est donc pas équipotentielle, ce qui nuit à l'uniformité de la décharge. Pour y remédier, des conceptions élaborées de grille ont été étudiées [46] et sont utilisées dans les batteries de puissance.

Dans la littérature [41], la puissance massique des batteries au plomb s'évalue entre 250 et 400  $W.kg^{-1}$ , et monte jusqu'à plus de 1  $kW.kg^{-1}$  pour les batteries spirales.

#### **II.4. Applications**

Les accumulateurs au plomb ouvert est notamment utilisée pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les alimentations de secours, le photovoltaïque [10].

##### ***II.4.1. Batteries de démarrage***

Ce sont les batteries destinées au démarrage des véhicules à moteur thermiques et sont très souvent désignées par l'abréviation SLI (pour Start, Light and Ignition). Avec le développement de l'électronique embarqué à bord des véhicules, les spécificités de ces batteries devraient néanmoins se rapprocher de plus en plus de celles des batteries de traction.

##### ***II.4.2. Batteries de traction***

Ce sont des batteries utilisées pour faire rouler les véhicules électriques et principalement des chariots élévateurs, des voitures de golf. Elles nécessitent de fournir la puissance au moteur mais exigent également une énergie suffisante pour procurer une certaine autonomie.

##### ***II.4.3. Batteries stationnaires***

Une batterie "stationnaire" est une batterie qui reste là où elle a été placée, en opposition aux batteries de traction et de démarrage, soumises à des déplacements. Les deux grands secteurs d'applications stationnaires sont les alimentations de secours (par abus de langage, "le secours") et le solaire photovoltaïque. Elles sont également utilisées pour les réseaux de communication, le marquage lumineux d'urgence, etc. Elles permettent de répondre à des besoins ponctuels et de fournir ainsi une puissance importante sur un temps limité [47].

##### ***II.4.4. Batteries à usage solaire***

Ces batteries ont été développées spécialement pour mieux répondre aux profils de cyclage des systèmes solaires de type SEI, c'est-à-dire à des besoins en termes d'énergie plutôt que de puissance. Ceci étant, par soucis de coût et/ou de disponibilité, des batteries de type démarrage sont parfois utilisées en pratique, ce qui se traduit alors par des durées de vie particulièrement limitées [13].

## II.5. Avantages et inconvénients

### II.5.1. Avantages

Le principal avantage de ces accumulateurs est (a) leur maturité ; leur fabrication est bien maîtrisée et leur coût par conséquent limité [13], (b) les matériaux utilisés sont très répandus, (c) leur coût est raisonnable [48], (d) les batteries ouvertes sèches présentent l'avantage de pouvoir être transportée sans danger [47], (e) leur durée de vie est relativement importante (de 5 à 15 ans) [49], présentent un bon rapport encombrement/capacité/poids, (f) capacité de décharge instantanée forte, (g) prix modique [50], bon marché, (h) pas d'effet mémoire, (i) robustesse, (k) production de masse et recyclage facile et (l) la tension au repos fournit un bon indicateur de l'état de charge [11].

### II.5.2. Inconvénients

Les batteries plomb-acide pèsent lourd, ne supportent pas les décharges profondes, sont peu énergétiques, et leur puissance décroît avec l'état de charge [13]. Ainsi, le plomb est toxique et l'acide sulfurique est corrosif. Une surcharge entraîne un fort dégagement de dihydrogène et de dioxygène avec un risque d'explosion. La durée de recharge peut être considérée comme un frein important dans des applications telles que les véhicules électriques [48]. Cependant, lors de décharges profondes ou de certaines charges trop rapides, l'électrolyte se met à bouillir et dégage un gaz toxique. Et enfin, ces batteries supportent très mal les températures élevées qui accélèrent le phénomène d'ébullition de l'électrolyte [50].

**Références**

- [1] A. Chibani, A. Gerzeu, Université Ahmed Draïa\_Adrar (Algérie) 2015 – 2016.
- [2] N. Achaïbou, « Introduction à l'Etude du Système de Stockage dans un Système Photovoltaïque » Rev. Energ. Ren. : Valorisation (1999) 1-6
- [3] H. Naim, amélioration des performances de la plaque négative de la batterie plomb-acide par la polyaniline, Université M'hamed Bougara–Boumerdès , (2015-2016).
- [4] N. Saadallah, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2018.
- [5] J. Labbé, L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, Sciences de l'ingénieur [physics], École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [6] G. Dillenseger, Thèse de doctorat, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004.
- [7] Z. Bakour, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf -M'sila, 2019.
- [8] [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) > dms > FICHETOX\_30-1 > FicheTox\_30.
- [9] P. Izzo, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2002.
- [10] N. Saadallah, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2018.
- [11] F. Coupan, Thèse de doctorat, Université de Guyane, 2017.
- [12] P. Mayé, *Générateurs électrochimiques : piles, accumulateurs et piles à combustibles*, Dunod, Paris, 2010, p199.
- [13] A. Delaille, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (France), 2006.
- [14] M. Kim, E. Hwang, J. Power Sources, 64 (1997) 193.
- [15] C.W. Chao, S.P. Lin, Y.Y. Wang, C.C. Wan, J.T. Yang, J. Power Sources, 55 (1995) 243.
- [16] J.D. Weiss, B.R. Stallard, M.J. Garcia, Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng., 12 (1998) 3254.
- [17] O.D. Cortazar, V. Feliu, J. Power Sources, Article in Press (2006).
- [18] M. Rothert, "The SOC-sensor: a new acid density sensor for lead acid batteries", ISETdocument (Institut für Solare Energie versorgungstechnik) (1996).

- [19] <https://www.batteriesexpert.com/fr/conseils-eclairs/stratification>., Consulté le: 19-oct-2016.
- [20] P. T. Moseley, *J. Power Sources*, 127 (2004) 27.
- [21] D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear, C.T.J. Low, F.C. Walsh, R.G. A. Wills, *J. Power Sources*, 180 (2008) 630.
- [22] H. Li , W.X. Guoa, H.Y. Chena, D.E. Finlow, H.W. Zhou, C.L. Dou, G.M. Xiao, S.G. Peng , W.W. Wei , H. Wang, *J. Power Sources*, 191(2009)111.
- [23] A. Pola, M. Gelfi, M. Modigell, R. Roberti, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20 (2010) 1774.
- [24] K. Marbouh, S. Saissi, M. Larouech, Y. Ait Yassine, M. Kaddami, L. Zerrouk, A. Ibnlfassi, E. Saad, *J. Sci. Arts.*, 3 (2015) 257.
- [25] Y. Cartigny, Thèse de doctorat, Université Henri Poincare, Nancy-1, 2004.
- [26] E.E. Schumacher, G. Bouton, Age hardening lead-calcium, *Alloys Metals and Alloys* 1. (1930) 405–409.
- [27] V.P. Itkin, C.B. Alcock, *J. Phase Equilib.*, 13 (1992) 162.
- [28] H. Li , W.X. Guoa, H.Y. Chena, D.E. Finlow, H.W. Zhou, C.L. Dou, G.M. Xiao, S.G. Peng , W.W. Wei , H. Wang, *J. Power Sources*, 191(2009) 111.
- [29] N. Bui, P. Mattesco, P. Simon, N. Pébère, *J. Power Sources*, 73(1998) 30.
- [30] A. Delwasse, Propriétés des alliages Étain et alliages d'étain, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques*. M 520 (n.d.) 1–15.
- [31] <http://www.batterie-solaire.com/batterie-plomb-historique-description.htm>.
- [32] D.P. Boden, *J. Power Sources*, 133 (2004) 47.
- [33] N. Boudaibnaima , Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2018).
- [34] <http://dspace.univ-msila.dz> Généralités sur les accumulateurs au plomb.
- [35] H. Ozgun, L.T. Lam, D.A.J. Rand, S.K. Bhargava, *J. Power Sources*, 52 (1994) 159.
- [36] D. Pavlov, *Essentials of lead-acid batteries*, SAEST, Karaikubi, 2006.
- [37] H. Dietz, J. Garche, K. Wiesener, *J. Power Sources*, 14 (1985) 305.

- [38] S.V. Baker, P.T. Moseley, A.D. Turner, *J. Power Sources*, 27 (1989) 127.
- [39] M.N. Jacquier, Accumulateurs, SAFT, Techniques de l'Ingénieur, D 940.
- [40] M.J. Weighall, *J. Power Sources*, 53 (1995) 273.
- [41] J. Lannelongue, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [42] D. Berndt, Maintenance-free batteries, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997.
- [43] S. Piller, M. Perrin, A. Jossen, *J. Power Sources*, 96 (2001) 113.
- [44] A. Labouret, P. Cumunel, J.P Braun, B. Faraggi, "Cellules solaires Les bases de l'énergie photovoltaïque " 5ème édition Dunod, Paris, 2010.
- [45] J.F. Fauvarque, *Rev. Electr. Electron*, 10 (2006) 58.
- [46] K. Yamada, K.I. Maeda, K. Sasaki, T. Hirasawa, *J. Power Sources*, 144 (2005) 352.
- [47] R. Kubis, "Market for lead (Pb) batteries in Europe – current situation and prospects", *Journal of Power Sources*, disponible en ligne [http : //www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), depuis le 15 avril 2003.
- [48] P. Ruetschi, *J. Power Sources*. 127 (2004) 33.
- [49] <http://www.urban-elec.com/conseils-pratiques/les-differents-types-de-batteries-et-leurs-avantages>.
- [50] <https://www.bateaux.com/article/29655/batteries-plomb-ouvertes>
- [51] S. Kameyama, H. Fukumoto, T. Kimura, S. Wadaka, *IEEE Ink Mist Jet Generation Using Low Frequency Focused Ultrasonic Waves and Nozzle*, Vol.4 (1999)3.
- [52] H. Bode, E. Voss, *Z. Elektrochem*, 60 (1956) 1053.
- [53] P. Riletschi, B.D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 369.
- [54] N.E. Bagshaw, R.L. Clarke, B.Halliwell, *J.Aplied chemistry* 16 (1966) 180.
- [55] N. Hampson, J. Lakeman, *J. Power Sources* 4 (1979) 21–32.
- [56] J. D. Kondrachov, A. J. Zaslavsci et S. S. Tolkatchev, *Dok. Akad. Nauk. SSSR* 75 (1950) 559.

# Chapitre III

## Les batteries au plomb sans entretien

Dans les batteries conventionnelles à électrolyte liquide, ce dernier doit être immergé entièrement les plaques. Ainsi, ce type de batteries nécessite une ventilation pour disperser les gaz libérés durant la charge. La conséquence de cette ventilation est qu'elle oblige l'utilisation de la batterie en position à plat, toute autre position menant à une fuite probable d'acide sulfurique. D'autre part, le gaz relâché transporte une fine brume d'acide sulfurique, qui est hautement corrosive. Cette dernière entraîne la corrosion des parties métalliques à proximité de la batterie. Enfin, le déversement de l'acide sur le haut de la batterie mène à des courants de fuite, ce qui augmente l'autodécharge et augmente les risques de court-circuit. Cette batterie doit également être rechargée peu de temps après la décharge pour atténuer la sulfatation accentuée qui cause une perte de capacité. La vérification régulière de la densité de l'électrolyte est nécessaire, de même que l'approvisionnement périodique en eau pour maintenir les plaques immergées. Les batteries dites « sans entretien » sont soit des batteries ayant un bouchon permettant la condensation des gaz, soit des batteries scellées qui ne nécessitent pas d'entretien. Elles possèdent un volume d'électrolyte ayant été calculé afin de satisfaire la durée de vie annoncée [1-2].

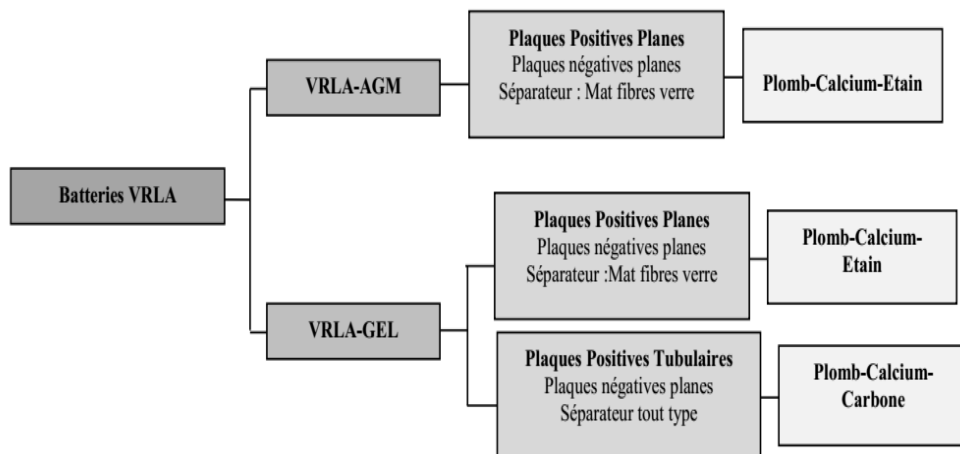
### III.1. Batteries VRLA

Pour surmonter les problèmes cités précédemment, les batteries au plomb acide étanches désignées par l'abréviation VRLA (pour Valve Regulated Lead acide batteries) basées sur le cycle de la recombinaison, des gaz dioxygène et dihydrogène, émergèrent vers la fin du 20<sup>ème</sup> siècle. Ces batteries offrent une liberté dans le positionnement, un cyclage sans besoin régulier d'ajout d'eau ou de vérification de la densité de l'électrolyte, une plus grande sécurité d'utilisation et de meilleures performances [44]. Ces batteries à électrolyte immobilisé, dites aussi "étanches" ou "sans maintenance", utilisent conjointement une structure étanche avec soupape de sécurité (Valve). L'électrolyte peut être soit figé par addition de gel de silice (batterie gélifiée), soit il est absorbé dans des "buvards" de fibre de verre placés entre les électrodes, on parle alors de batterie AGM (pour Absorbed Glass Mat en anglais).

Les premières batteries à recombinaison de gaz sont apparues fin des années 1950 [45], grâce à la fabrication d'un électrolyte gélifié. Ce type d'électrolyte permet la formation de chemins gazeux facilitant le transfert rapide du dioxygène, qui suit alors un cycle interne. Cependant, pour la technologie AGM, il est nécessaire de prévoir un chemin entre les plaques positive et négative pour rendre efficace la recombinaison de gaz. Dans ces deux cas, l'oxygène peut

diffuser du compartiment positif vers l'électrode négative où il y est réduit en formant des molécules d'eau [3].

**Tableau III.1** : Association des technologies AGM et Gel.



### III.1.1. Différence entre VRLA et traditionnel batteries inondées (liquide)

Les batteries d'électrolyte inondées n'ont pas de sens unique spécial, soupapes de surpression, car elles ne fonctionnent pas sur le principe de la recombinaison. Au lieu de cela, les conceptions inondées utilisent un évent pour laisser le gaz s'échapper. Ils contiennent un électrolyte liquide qui peut déverser et causer de la corrosion en cas de basculement ou de perforation. Il ne doit pas être utilisé à proximité d'équipements électroniques sensibles. Ils ne peuvent être installés que "debout". Les batteries inondées perdent une partie de leur capacité et sont endommagées de façon permanente si elles sont:

- laissées dans un état déchargé pendant une durée prolongée en raison de la sulfatation. Ceci est particulièrement vrai du fait des conceptions qui nécessitent un entretien périodique,
- elles sont déchargées profondément en permanence en raison de la perte de matière active [4].

Par rapport aux batteries classiques, les batteries à électrolyte immobilisé, commercialisées largement à la fin des années 90, marquent un tournant décisif []: (a) souplesse d'utilisation liée à l'électrolyte immobilisé, (b) suppression quasi-totale de la maintenance, (c) pas

d'inconvénients liés aux gradients de concentration : stratification, et (d) capacité en puissance accrue en particulier en courant de charge.

### **III.1.2. Similitudes entre la technologie Gel et AGM**

- Ces batteries utilisent des soupapes de surpression spéciales unidirectionnelles et ne doivent jamais être ouverts.
- Ne nécessitent aucun entretien d'électrolyte.
- Utilisent une réaction de recombinaison pour empêcher la fuite des gaz d'hydrogène et d'oxygène.
- La conception anti-éclaboussures permet une installation dans pratiquement toutes les positions.
- Elles ont une plus grande tolérance aux dommages causés par décharge. Ces batteries ont des quantités optimisées d'électrolyte.

### **III.1.3. Différence majeure entre les performances des batteries Gel et AGM**

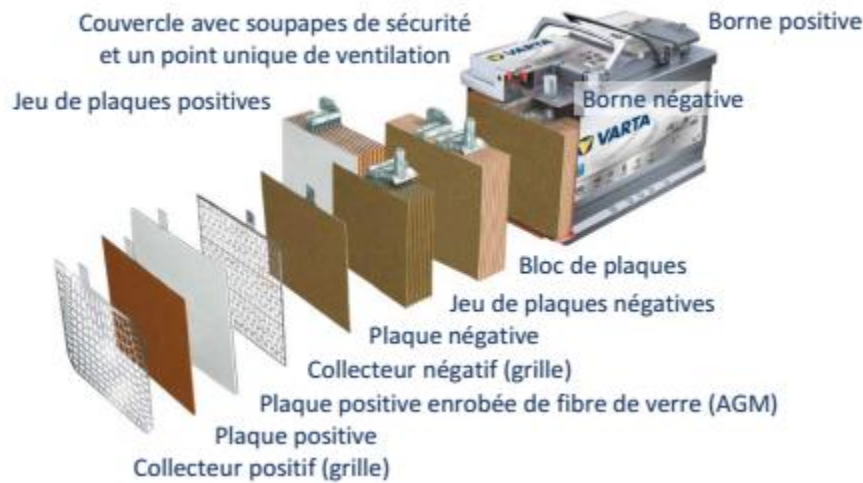
Une batterie au gel est mieux adaptée aux applications à décharge profonde sans endommager les performances de la batterie. Cependant, en raison de les propriétés physiques de l'électrolyte gélifié, la puissance de la batterie Gel diminue plus rapidement qu'une batterie AGM lorsque la température descend en dessous de 0°C. Les batteries AGM sont excellentes pour des courants élevés, à hautes puissances et dans des environnements extrêmement froids. Les batteries AGM offrent également une meilleure solution à double usage pour combinaison de puissance de démarrage.

**Tableau III.2** : Comparaison entre les performances des batteries Gel et AGM

	Batterie AGM	Batterie Gel
Durée de vie	6 ans	Jusqu'à 20 ans – 900 cycles
Entretien	1 an	6 mois
Climat	0 à 40° C	-15 à 50 ° C
Installation	Horizontale et Verticale	Horizontale et Verticale
Auto décharge	1 – 3 %	1 – 3 %
Supporte les décharges profondes	Oui	Oui
Supporte les décharges complètes	Non, jusqu'à 80 % de décharge	Oui, jusqu'à 100 % de décharge
Charge	Rapide	Lente
Prix	€€	€€€

### III.2 Batterie AGM

La première cellule de type AGM commerciale avec succès est celle développée aux Etats-Unis en 1971 par Gates Corporation [5]. La batterie AGM est composée de buvards en fibre de verre. Ce sont des tranches en fibre de verre placées les unes à côté des autres. On les connaît sous le nom de boron-silicates et sont coincés entre les plaques. Celles-ci stabilisent l'électrolyte contenu à l'intérieur de la batterie afin de produire un courant lors du fonctionnement de la batterie et constitue en même temps le séparateur. L'électrolyte qu'emportent ces batteries est composé de 70 % d'eau et de 30 % d'acide sulfurique. Afin de réduire la résistance interne, les électrodes sont étroitement serrées les unes aux autres pour assurer un bon contact électrodes électrolyte [5]. Ceci peut être assuré en utilisant un boîtier rigide généralement en ABS ignifuge. Ce matériau a de bonnes propriétés mécaniques et une excellente résistance à la rupture [6].



**Figure III -1 :** Composants essentiels d'une batterie VRLA-AGM (VARTA) [7].

### III.2.1. Electrolyte:

Dans cette disposition, l'électrolyte se limite strictement au volume entre plaques, sans recours possible à la convection ou à des réserves externes. Rappelons que le gros avantage de ce type de batterie est la possibilité de diffusion/recombinaison obtenue par un assèchement partiel de la structure support. Il permet aussi de s'affranchir des problèmes de stratification et d'inhomogénéité de sulfatation sur le pourtour des plaques []. L'électrolyte est maintenu prisonnier dans un matelas dense de fibres de verre, qui doit avoir des propriétés fortement hydrophiles. Ici aussi, c'est l'assèchement du support (à environ 95% d'humidité) qui permet l'apparition d'une phase gazeuse. Le dispositif garde une faible tendance à la stratification de concentration en acide. Il possède un autre type de stratification verticale, le taux d'humidité tendant à augmenter vers le bas des plaques, entraînant une dégradation du fonctionnement [8]. Pour remédier à ces effets résiduels de stratification, des essais ont été faits avec une disposition horizontale des plaques dite en "pancake" [9].

Bien que l'électrolyte soit immobilisé, il reste une solution aqueuse d'acide sulfurique. Le volume d'électrolyte et sa densité sont définis par les fabricants en fonction du type et de l'usage de la batterie. Il résulte d'un compromis conciliant la capacité désirée, la durée de vie, l'intensité de courant à fournir, et la tenue aux basses températures [10].

### III.2.2. Collecteurs de courant « grilles »

Les collecteurs de courant utilisés pour cette technologie doivent remplir un cahier de charge semblable à celui de la technologie classique. Cependant, l'utilisation de l'alliage Pb-Ca est presque exclusive. Ainsi, d'autres éléments ont été additionnés pour modifier les performances de l'alliage.

L'ajout d'une certaine quantité d'étain (0.6-0.7 % wt.) dans les grilles de plomb pur constituant les collecteurs positifs peut améliorer considérablement les performances de ces dernières en évitant la perte de capacité ayant lieu lors des 50 premiers cycles des batteries VRLA [11]. Les résultats obtenus ont montré que le processus de corrosion était modifié, passant de la formation d'une couche continue et uniforme à une attaque plus sélective au niveau des joints de grains. Malgré la pénétration, la vitesse de corrosion est plus faible que celle du plomb pur. A ces pourcentages, le dopage de la couche de corrosion à l'interface grille-matière active avec le SnO<sub>2</sub> limite, mais n'élimine pas, la formation d'une couche de passivation de PbSO<sub>4</sub> et/ou α-PbO sur la surface de la grille.

Récemment, les mécanismes de la corrosion et la passivation ont été élucidés en utilisant des taux d'étain, dans les grilles, plus élevés (0,5-3,5 % wt) [12]. Ainsi, la couche de passivation, électriquement isolante, peut être réduite ou éliminée avec un pourcentage suffisant d'étain. En dessous de 0,8% wt, ce film passivant a seulement une conductivité ionique. Au-delà de ce taux et jusqu'à 1,5 % wt, la conductivité électrique de cette couche augmente rapidement, de même que la conductivité de la couche de corrosion. Une valeur minimale de 1,5 % wt d'étain dans l'alliage a été suggérée pour assurer une forte conductivité dans la couche de corrosion engendrant une corrosion minimale [46].

### III.2.3. Masses actives négative et positive

Les masses actives négative et positive ne changent pas significativement selon les technologies. Dans le second chapitre nous avons présenté l'essentiel concernant ce sujet. Nous pouvons signaler ici l'effet des différents additifs ajoutés à la masse active.

#### III.2.3.1. Sulfate d'étain

Il a été montré que l'addition de 0,1 g de SnSO<sub>4</sub> par litre d'électrolyte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> améliore significativement la cyclabilité en décharge profonde des batteries [13]. Quand le SnSO<sub>4</sub> est ajouté à l'électrolyte, les ions Sn<sup>2+</sup> sont oxydés en ions Sn<sup>4+</sup> et incorporés dans la phase PbO<sub>2</sub>, ce qui améliore la conductivité électrique de cette dernière [14]. Ce composé a aussi été employé directement dans la MAP en l'incluant dans le mélange de la pâte de plomb [15].

L'incorporation des ions étain dans la pâte, dans le but d'améliorer la cyclabilité, a un double impact. Le premier, déjà abordée précédemment, est l'amélioration de la conductivité électronique de la couche de passivation. Le deuxième impact est lié à la distribution de l'étain dans la MAP et sa conversion en dioxyde d'étain durant la formation. Le  $\text{SnO}_2$  augmente l'activité électrochimique du  $\text{PbO}_2$  et crée un squelette conducteur dans la MAP, augmentant légèrement la capacité disponible et la durée de vie [15].

### III.2.3.2. Bismuth

L'addition du bismuth a fait l'objet de nombreuses études, une revue de la littérature et les résultats obtenus étaient contradictoires [16]. Il est cependant admis que le bismuth accélère le dégagement d'oxygène à la plaque positive. La formation d'un oxyde mixte,  $\text{PbO}_2 \cdot \text{BiO}_x$ , est suggérée comme étant à l'origine de la faible surtension de l'oxygène.

Dans une étude récente [17] sur des plaques positives fabriquées en absence de présence du bismuth, a montré que le bismuth augmente la capacité initiale. De plus, il améliore la capacité au cours du cyclage. Ces deux observations sont similaires à celles d'autres études [18, 19]. Pour une autre étude [17], le bismuth stimule la croissance de cristaux fins de  $\text{PbO}_2$  qui s'interconnectent, et donc consolident la structure poreuse de l'électrode positive.

### III.2.3.3. Carbone

Jusqu'au début du siècle, il était admis que le carbone avait une influence limitée sur les performances de la matière active une fois celle-ci est formée. Cette hypothèse a été remise en cause il y a quelques années lorsqu'il a été montré qu'une plus grande quantité de carbone et/ou graphite dans la plaque négative retardait considérablement la sulfatation des batteries VRLA soumise à un cyclage à haut régime [20.21]. Plusieurs hypothèses sur le mécanisme d'action du carbone ont été proposées et sont résumés par Moseley [22]. Des nombreuses études sur ce sujet ont montré trois effets liés à la présence du carbone dans la masse active:

- Le carbone sert de tampon capacitif qui absorbe l'excès de courant de charge par rapport à celui qui peut être capté par la réaction faradique. Une électrode négative conventionnelle possède déjà une double couche, mais la fonction capacitive (dans la gamme de  $0,4-1,0 \text{ F.Ah}^{-1}$ ) devient notable une fois la surface active amplifiée par l'addition d'une forme appropriée de carbone [23].
- Le carbone augmente la surface de la microstructure de l'électrode sur laquelle les réactions électrochimiques de charge/décharge peuvent avoir lieu [24]. Durant la charge, le plomb peut se déposer sur la surface additionnelle. Il faut donc un carbone ayant une surface spécifique suffisante pour influencer significativement la microstructure.

- Le carbone modifie les paramètres structuraux de la matière active négative [25], en obstruant la croissance des cristaux de sulfate de plomb et en facilitant la formation de petites particules isolées plus faciles à dissoudre. Cette fonction ne nécessite pas une forme de carbone conductrice.

#### III.2.4. Géométrie

Le passage de la batterie ouverte à la batterie étanche peut se faire en gardant la même géométrie plane déjà décrites. Cependant, d'autres variantes spécifiques peuvent être envisagées. Effectivement, la structure spirale a tendance à sembler être beaucoup plus efficace. Elle permet notamment d'utiliser un container cylindrique plus apte à supporter des pressions élevées (jusqu'à 2 bars) [26] permettant d'augmenter la tension limite de gazage. Il a été observé pour les batteries AGM qu'une disposition horizontale des plaques pouvait résoudre les problèmes résiduels de stratification et conduire à une amélioration notable de durée de vie [27]. On a vu que la structure étanche ouvrait la voie à des applications dans le domaine de l'électroportatif : petit outillage, jouets électriques. Une structure spécifique particulièrement compacte est obtenue avec la réalisation en cellules minces plates. Elles peuvent notamment être conçues pour l'intégration sur circuit imprimé [26]. Ce dernier type de cellules plates ouvre la voie à une structure particulièrement prometteuse, celle des batteries à électrodes bipolaires. Elle équivaut à une réalisation monobloc d'un empilement en série de cellules plates, en un ensemble compact dont on peut espérer des performances optimales en densité de puissance et d'énergie [28]. La réalisation commerciale semble se heurter au choix de matériau pour les collecteurs de courant offrant une résistance suffisante à la corrosion à un coût acceptable : graphite ou polymère conducteur [26].

#### III.2.5. Décharge profonde

Comme pour la batterie au gel, beaucoup d'entre nous pensent que la batterie AGM est une batterie à décharge profonde, adaptée aux utilisations de ce type. Mais cela n'est pas nécessairement le cas. Comme pour les batteries plomb/acide liquides, la performance en décharge profonde est déterminée par la construction des plaques et en aucun cas par l'électrolyte [44].

Les batteries AGM sont très populaires pour les utilisations en stationnaire, telles que : électricité de secours, télécommunications, solaire photovoltaïque, etc... En utilisant des plaques plus épaisses, les performances de la batterie en termes de cyclabilité sont presque similaires à celles d'une batterie Gel. Malheureusement cela n'empêche pas que de

nombreuses batteries AGM sont en fait des batteries stationnaires. Ces batteries atteindront leurs meilleures performances à 300 cycles, alors qu'une vraie batterie AGM peut faire 500-600 cycles, en fonction de la profondeur de la décharge [29].

### **III.2.6. Applications**

#### **III.2.6.1. Batterie AGM stationnaire**

Les batteries AGM utilisées dans des le domaine du stationnaire sont maintenues constamment en charge ("floating"). Quand l'alimentation en courant alternatif est interrompue, les batteries prennent le relais. Elles sont utilisées dans : pour onduleur, pour alarme ou pour monte escalier [47]. Ainsi, les batteries AGM stationnaires peuvent être de petites tailles et sont donc utilisées dans les jouets, le modélisme... [47].

#### **III.2.6.2. Batterie AGM de démarrage**

Elles sont utilisées pour le démarrage des moteurs thermiques malgré leur cout élevé à cause de leurs fortes vitesses de décharge (puissance massique importante) et leur bonne résistance aux chocs et aux vibrations. Elles sont recommandées pour des consommations supérieures à 3500 W et pour des véhicules soumis à des sollicitations importantes telles que les taxis ou véhicules sanitaires. Ainsi pour les véhicules subissant de fortes vibrations : 4 x 4, engins de chantiers...

#### **III.2.6.3. Batteries AGM à décharge profonde**

Elles sont des batteries répondant aux normes de sécurité sans entretien, présentant une bonne résistance aux cyclages profonds, supportant des charges et des décharges rapides et ayant un rendement faradique > 95 %. Elles sont souvent utilisées pour : alimenter le matériel de nettoyage, le solaire et les véhicules électriques [].

### **III.2.7. Avantages**

Le premier avantage des batteries AGM est lié à leur étanchéité : pas d'entretien, pas d'ajout d'eau distillée. Ceci renforce la sécurité de la batterie par rapport aux batteries au plomb ouvert. Les plaques sont toujours planes car leur association avec le séparateur en mat de fibre de verre qui présente une très faible résistivité, optimise la faible résistance interne de l'accumulateur (quelques milli Ohms) []. Cette faible résistance interne des batteries AGM leur permet de supporter des vitesses de charge et de décharge très élevées, jusqu'à 4C. Autre impact favorable de la très faible résistivité des batteries AGM, un rendement faradique de 96-98 % alors que pour les batteries ouvertes, il est de l'ordre de 90 % [].

D'Autre part, les batteries AGM ont un taux d'autodécharge très faible, de l'ordre de 1% à 3% par mois. Ce faible taux permet un entreposage durant de longues périodes sans recharge comme avec les batteries plomb acide ouvertes standard. Les plaques des batteries AGM étant étroitement comprimées et solidement fixées par le haut et le bas dans la cellule, la résistance aux chocs et aux vibrations est nettement supérieure aux batteries conventionnelles [30].

### III.2.8. Inconvénients

L'un des points faibles de la batterie AGM est sa tenue dans le temps. Son deuxième point faible est qu'il faut l'associer à un convertisseur de bonne qualité pour qu'elle assure une tension convenable. Avoir une mauvaise tension de coupure produit des effets néfastes comme la détérioration en cas d'usage répété, une durée de vie moindre, etc. Toutefois, même pour une décharge lente de la batterie, une décharge profonde (au-delà de 80%) peut causer un effet négatif. La batterie perd alors en capacité lors des recharges suivantes. Enfin, la batterie étanche AGM ne supporte pas les températures élevées. Effectivement, pour chaque palier de 10° au-dessus de la température prévue sa durée de vie est réduite à moitié [31].

### III.3. Batterie Gel

Le développement d'une batterie, dont l'acide ne s'écoulerait pas en cas de dommage ou ne déborderait pas, a vu le jour en Allemagne [], juste avant la seconde guerre mondiale. En 1957, Otto Jache [32] fit enregistrer, pour le compte de l'usine Sonnenschein, le brevet pour un électrolyte figé par ajout de silice pyrogénée, qui épaissit l'acide en une substance gélifiée.

Le fonctionnement de cette batterie est identique à la batterie classique mais l'électrolyte liquide est remplacé par du gel. L'Électrolyte est figé par addition de gel de silice et l'acide ne descend pas au fond de la batterie la recombinaison fait qu'il n'y a pas nécessité de surcharge pour mélanger l'électrolyte (dégagement gazeux faible, peu de consommation d'eau pas d'échauffement et donc moins d'entretien).

Des fissures se créent lors de premiers cycles au travers de l'électrolyte gélifié entre les électrodes positives et négatives ceci facilite la recombinaison en favorisant le transport des gaz. La résistance interne de ce type de batterie est relativement élevée elle ne supporte donc pas des vitesses de charge et de décharge élevées. En revanche les batteries « gel » sont bien adaptées pour les décharges profondes [33].

Quand on parle de batterie GEL, on fait référence à l'électrolyte gélifié qui se trouve à l'intérieur. Ce type de batteries offre une durée de vie optimale par rapport à toutes les autres

batteries. Elles sont jusqu'à 8 fois plus résistantes qu'une batterie traditionnelle. Et c'est d'ailleurs elle qu'on utilise quand on veut stocker de l'énergie solaire.

Tout comme la batterie AGM, la batterie GEL présente une décharge très faible. Aux alentours de 1-3 % par mois en mode auto décharge. Ainsi, même si elle n'est pas utilisée pendant des mois, elle reste utilisable. Son plus gros défaut sera d'exiger l'utilisation d'un régulateur de charge afin de bien contrôler les voltages d'absorption [31].

### **III.3.1. Électrolyte**

Dans les batteries VRLA-gel, l'acide sulfurique est mélangé avec de la poudre fine de silice pyrogénée qui possède une grande surface spécifique, le tout formant une solution visqueuse qui se transforme en gel avec le temps. Le transfert d'oxygène se fait à travers les fissures du gel qui apparaissent au début du cyclage en raison de l'assèchement partiel du gel et de sa contraction. Ce processus a été introduit dans le milieu des années 1960 en Allemagne par l'entreprise Sonnenschein [32].

### **III.3.2. Masses actives positive et négative**

Elles sont identiques à celles des batteries AGM.

### **III.3.3. Collecteurs de courant « grilles »**

Les batteries gélifiées sont construites avec des alliages plomb-calcium-étain pour les épines positives et les grilles négatives [6].

### **III.3.4. Décharge profonde**

Parfois la batterie au gel est considérée comme une batterie à décharge profonde, adaptée aux utilisations de ce type. Mais ceci n'est pas nécessairement le cas. Comme pour les batteries plomb/acide liquides, la performance en décharge profonde est déterminée par la construction des plaques et non pas par l'électrolyte [29].

### **III.2.5. Applications**

Les batteries Gel sont utilisées pour différentes applications tel que : le stationnaire, la traction et autres applications exigeant une longue durée de vie, sécurité vis-à-vis les fuites de l'acide sulfurique et la tenue en cyclage. L'essentiel de ces applications est résumé ci-dessous.

#### **➤ Stationnaire**

Les batteries Gel sont utilisées dans des applications stationnaires dites en "floating" ; les batteries sont maintenues constamment en charge. Quand l'alimentation du réseau est

interrompue, les batteries prennent le relais. Elles sont également utilisées pour onduleur et pour alarme [].

➤ **semi traction / Traction**

Ces batteries sans entretien, répondent aux normes de sécurité : pas de risque de projection d'acide. Elles supportent bien les cyclages profonds et acceptent des courants de charge et de décharge plus élevées que les batteries AGM. Elles sont appliquées pour alimenter le matériel de nettoyage et surtout les fauteuils roulants électriques [].

➤ **solaire**

Les batteries Gel sont recommandées pour leur longue durée de vie. Elles trouvent une place de choix dans les applications des décharges et recharges lentes. Elles conviennent pour les voiture de camping, pour stocker l'énergie électrique produite par le solaire et les éoliennes [30].

➤ **Autres applications**

Les batteries Gel sont conseillées pour alimenter les sites isolés où la maintenance des batteries est difficile et onéreuse (bouées, relais de téléphone, éoliennes...). Ainsi, elles répondent parfaitement aux exigences l'étanchéité parfaite (risque de projection d'acide) et la bonne tenue en cyclage. Ainsi, les batteries Gel sont le choix privilégié pour alimenter les fauteuils roulants électriques [34].

### **III.2.6. Avantages**

Les batteries Gel sont des batteries étanches plus sûres et ne nécessitant pas d'entretien. Elles sont bien adaptées pour les décharges profondes et fonctionne parfaitement dans toutes les positions. Elles conviennent aux électrodes tubulaires car l'électrolyte gélifié empêche la stratification de l'électrolyte qui endommage les batteries tubulaires ouvertes. Une batterie Gel peut supporter la décharge proche de 100 % et retrouve sa capacité nominale si le temps de maintien en état déchargé est court. Elles ont une longue durée de vie en cyclage : jusqu'à 2500 cycles pour 50 % de profondeur de décharge ; soit une durée de vie de 6 à 10 ans en application solaire [35]. La dissipation de la chaleur locale dans ces batteries peut être obtenue en remplissant le volume vide restant dans la batterie avec un gel conducteur thermiquement un tel gel est formé de silice colloïdale et d'acide sulfurique. Bien que les VRLA-gel aient de meilleures propriétés thermiques, leurs densités de puissance sont plutôt limitées en comparaison des VRLA AGM ou des batteries avec électrolyte liquide [36].

### III.2.7. Inconvénients

Malgré tous ces avantages cités ci-dessus, on ne doit pas oublier que ce type de batteries souffre également de quelques désavantages. Une batterie GEL possède une forte résistance interne, ce qui signifie que la charge de la batterie se fait lentement, contrairement à d'autres types de batterie. La raison principale de cette lenteur, c'est l'utilisation d'un gel stratifié moins conducteur ionique que l'électrolyte-liquide-Enfin, les batteries Gel sont sensibles à la surcharge, qui favorise la formation de gaz. Ce qui provoque une perte de capacité [31]. La résistance interne de ce type de batterie est relativement élevée et elles ne supportent donc pas des vitesses de charge et de décharge élevées. En continu, le courant de charge ne doit pas excéder C/10 mais ce régime convient parfaitement dans le domaine du solaire photovoltaïque.

### III.2.8. Hydrogel à base de PVA

Les batteries plomb-acide sont largement utilisées dans le domaine du stockage de l'énergie électrique produite à partir des énergies renouvelables, en particulier celles basées sur VRLA, dans laquelle l'électrolyte est immobilisé à l'intérieur de la batterie. Dans ce domaine, les batteries Gel sont plus performantes mais également plus onéreuses. Le développement de ces batteries, pour les rendre compétitives par rapport à leurs homologues Li-ion, nécessite l'utilisation d'une nouvelle technologie innovante. Ceci fait appel à de nombreux perfectionnements aux niveaux des différents constituants de la batterie : électrolyte, électrodes collecteurs etc... L'inspiration des autres technologies nous semble obligatoire pour optimiser le fonctionnement de cette batterie qui doit être différentes des autres.

Dans ce contexte, l'électrolyte gélifié mérite d'être le premier chantier à développer pour satisfaire le cahier de charge très exigeant. En effet, quelques études ont été portées sur des électrolytes hydrogels à base de polymères []. L'hydrogel peut être décrit comme étant un réseau tridimensionnel d'un polymère hydrophile capable d'absorber de grandes quantités d'eau, ou de solutions aqueuses, sans se dissoudre.

Le PVA est un polymère très attractif en raison de son excellente stabilité chimique, sa non-toxicité et il est biodégradable [48]. La compatibilité avec l'acide sulfurique fait du PVA un bon candidat dans le domaine des batteries Gel.

Le PVA est un polymère hydrosoluble ne se prépare pas à partir du monomère d'alcool vinylique en raison de sa nature instable. Ce polymère est préparé en hydrolysant l'acétate de vinyle dans des conditions alcalines, et le procédé d'hydrolyse complète ou partielle sépare les

groupes acétate de l'acétate de polyvinyle. Le degré d'hydrolyse fait référence au nombre de groupes acétate résiduels dans la réaction. En d'autres termes, plus le degré d'hydrolyse est élevé, plus les groupes acétate inférieurs existent dans le polymère. Par conséquent, le PVA est un polymère linéaire contenant des groupes hydroxyle qui sont plus petits que les groupes acétate restants et ne perturbent pas la formation de régions cristallines dans le polymère. En d'autres termes, les groupes hydroxyle peuvent fournir une liaison hydrogène avec des groupes hydroxyle dans d'autres chaînes. De cette manière, ces chaînes sont disposées dans un réseau cristallin. Dans les solutions PVA, en plus de la liaison hydrogène intra-chaîne et chaîne intermédiaire, une liaison hydrogène est formée entre l'eau et les chaînes polymères [37, 38]. De plus, les groupes OH du PVA absorbent une grande quantité d'eau et par conséquent améliorent la conductivité ionique de l'électrolyte [39, 40-41].

Les électrolytes de gel polymère sont souvent des réseaux de polymères gonflés, ils possèdent donc à la fois les propriétés cohésives des solides et les propriétés des liquides du point de vue du transport diffusif. Grâce à ce double comportement, les électrolytes en gel peuvent être utilisés dans une grande variété de dispositifs électrochimiques. Cependant, leur résistance mécanique est assez faible ; pour cette raison, divers additifs sont souvent utilisés pour améliorer leur stabilité mécanique. En 1975, Feuillade et Perche [42] ont préparés un gel à haute conductivité ionique (similaire à celle de l'électrolyte liquides) en ajoutant une solution aprotique contenant des sels de métaux alcalins aux matrices polymériques. Dans une étude récente [], des hydrogels à base de PVA ont été conçus pour être utilisés comme électrolytes de gel dans une batterie plomb-acide assemblée avec des électrodes nanostructurées. La préparation de l'hydrogel de PVA a été réalisée en utilisant la technique de "gel-dégel" qui a été signalée pour la première fois par Peppas [43]. Plus précisément, de compositions appropriées ont été préparées à  $\sim 80^{\circ}\text{C}$ , refroidies à température ambiante puis congelées à  $-20^{\circ}\text{C}$  et en fin décongelée à température ambiante. Une autre technique, cette fois chimique, a été utilisée pour préparer l'hydrogel. Elle fait appel au sodium tétraborate décahydraté, ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) pour jouer le rôle de gélifiant. L'hydrogel ainsi formé a été utilisé, au niveau de laboratoire, en tant qu'électrolyte de batterie au plomb acide à Gel.

L'utilisation de l'hydrogel comme électrolyte ouvre la voie à l'utilisation des configurations nouvelles par rapport aux batteries au plomb telles que : support de masses actives en feuilles minces, électrodes spirales. Ainsi, l'utilisation de nanoparticules des matériaux actives augmente considérablement la surface spécifique des électrodes et par conséquent les rendements faradique et énergétique. De plus, la taille nanométrique des particules dans les

masses actives réduit les chemins parcourus par les espèces diffusives ce qui améliore la puissance de la batterie. En fin, il est envisageable d'utiliser des cellules à multi-électrolyte puisque l'électrode positive est performante en milieu fortement acide ( $\text{pH} \sim 0$ ) par contre l'électrode négative en milieu fortement alcalin ( $\text{pH} \sim 14$ ). Ceci fait appel peut être à deux électrolytes hydrogels : PVA- $\text{H}_2\text{SO}_4$  et PVA-KOH et une membrane échangeuse de protons. Il est clair que ceci demande beaucoup de travaux de recherches qui touchent à plusieurs domaines et technologies.

Tout d'abord, les supports doivent être choisis en matière beaucoup plus légère que le plomb et ces alliages tel que : le carbone, l'aluminium ou le titane. Une couche de plomb déposée sur ces supports est peut être nécessaire. Ceci va réduire la masse des grilles qui représente environ 25-30 % de la masse totale de la batterie. En contre partie, il faut s'attendre un cout de fabrication de la batterie plus élevé. Ainsi, l'utilisation des électrodes spirales rend la batterie plus compacte et plus solide. Ceci constitue un point très positif pour l'application de la batterie dans le domaine des véhicules électrique et dans les dispositifs portables.

Concernant les électrodes, d'une part, la nanotechnologie améliore nettement les performances des électrodes en termes de capacité (également énergie) et de puissance. Le gain énergétique pourrait être considérable vue le rapport énorme entre la surface spécifique d'un matériau nanométrique et celle d'un matériau conventionnel.

D'autre part, si on pourrait associer à l'électrode positive :  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  une électrode négative :  $\text{Pb}/\text{KOH}$  à  $\text{pH} = 0$ , on obtient un gain de tension de quelques centaines de mV. On peut compter ici un autre gain dans l'énergie spécifique de la batterie. On peut également viser un autre couple dont le potentiel est plus négatif que celui du plomb. Le zinc en milieu alcalin est déjà connu et utilisé dans les batteries alcalines. En effet, lorsque l'électrode  $\text{Zn}/\text{KOH}$  est associée à l'électrode  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , on s'attend à obtenir une force électromotrice de l'ordre de 3 V au lieu de 2 V par élément. Ceci constitué un énergétique de 33%. Il faut également prendre en considération la capacité massique du zinc qui est meilleure que celle du plomb. Donc, l'amélioration de la densité d'énergie pourrait être considérable.

En résumé, si on peut apporter les changements proposés ci-dessus, la batterie gel devient très compétitive et peut constituer une alternative de la batterie Li-ion dans plusieurs domaines tel que le solaire photovoltaïque, les véhicules électriques et le portable (micro-ordinateurs et téléphones mobiles).

**Références**

- [1] K.R. Bullock, E.C. Laird, *J. Electrochem. Soc.*, vol .129 (1982) 1393–1398.
- [2] P. Ruetschi, *J. Power Sources*, 127 (2004) 33.
- [3] N. Saadallah, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2018.
- [4] J. Labbé, L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, Sciences de l'ingénieur [physics], École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [5] H. Tuphorn, *J. Power Sources*. 46 (1993) 361.
- [6] G. Bonduelle, H. Oldham, X. Muneret, «VRLA batteries in Telecom application: AGM or Gel?», 79(2000).
- [7] F. Coupan, Thèse de doctorat, Université de Guyane, 2017.
- [8] E.M.L. Valeriote, A. Heim, M.S. Ho, *J. Power Sources*, 33 (1991) 187.
- [9] T. B. Reddy, D. Linden, *Handbook of Batteries*, 4th Ed. 2011.
- [10] I. Drafa, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2014.
- [11] R.F. Nelson, D.M. Wisdom, *J. Power Sources*, 33 (1991) 165.
- [12] P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, *J. Power Sources*, 50 (1994) 141.
- [13] A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, *J. Power Sources*, 30 (1990) 33.
- [14] G.L. Wei, J.R. Wang, *J. Power Sources*, 52 (1994) 81.
- [15] A. Tokunaga, 7949538, 1979.
- [16] M.J. Koop, D.A.J. Rand, B. Culpin, *J. Power Sources*, 45 (1993) 365.
- [17] L.T. Lam, N.P. Haigh, D.A.J. Rand, *J. Power Sources*, 88 (2000) 11.
- [18] D. Pavlov, A. Dakhouche, T. Rogachev, *J. Power Sources*, 30 (1990) 117.
- [19] D. Pavlov, *J. Power Sources*, 33 (1991) 221.
- [20] K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, *J. Power Sources*, 59 (1996) 153.
- [21] M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, *J. Power Sources*, 64 (1997) 147.

- [22] P.T. Moseley, Consequences of including carbon in the negative plates of valve-regulated lead acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation, *J. Power Sources*, 191 (2009) 134–138.
- [23] P.T. Moseley, D.A.J. Rand, K. Peters, Enhancing the performance of lead-acid batteries With carbon, In pursuit of an understanding, *J. Power Sources*, 295 (2015) 268–274.
- [24] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova, *J. Power Sources*, 191 (2009) 58.
- [25] M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, *J. Power Sources*, 64 (1997) 147.
- [26] T. B. Reddy, D. Linden, Handbook of Batteries, 4th Ed. 2011
- [27] F. Storck, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [28] E. M. L. Valeriotte, A. Heim, M.S. Ho, *J. Power Sources*, 33 (1991) 187.
- [29] [http://www.seenergy.com/webservice/document/\\_getStream.asp?id=8B9CF4C1-F833-438D-82B7-E6652F2A0E4A](http://www.seenergy.com/webservice/document/_getStream.asp?id=8B9CF4C1-F833-438D-82B7-E6652F2A0E4A)
- [30] <https://www.batterie-solaire.com/Batterie-AGM.htm>
- [31] <https://www.direct8.fr/batterie/batterie-gel-vs-batterie-agm/>
- [32] O. Jache, Lead acid type storage battery, U.S. Patent No. 3,257,237. 21 Jun. 1966.
- [33] <http://www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-6120/ed6120.pdf>
- [34] <https://www.batterie-solaire.com/PBCPPlayer.asp?ID=303655>
- [35] <https://www.batterie-solaire.com/Batterie-Gel>
- [36] A.M. Hardman, *J. Power Sources*, 23 (1988) 127.
- [37] J. Tao, Effects of Molecular weight and Solution Concentration On Electrospinning of PVA, Worcester Polytechnic Institute, USA, 2003.
- [38] V. Goodship, D. Jacobs, Polyvinyl alcohol: materials, Processing and Applications, Smithers Rapra Technology, 2009.
- [39] N. Choudhury, S. Sampath, A. Shukla, Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 55–67.

- [40] M. Rosi, F. Iskandar, M. Abdullah, Khairurrijal, hydrogel- polymer electrolytes based on polyvinyl alcohol and hydroxyethylcellulose for supercapacitor applications, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4251–4256.
- [41] N.A. Choudhury, S. Sampath, A. Shukla, Gelatin hydrogel electrolytes and their application to electrochemical super capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A74–A81.
- [42] S.L. Agrawal, A. Awadhia, DSC and conductivity studies on PVA based proton conducting gel electrolytes. *Bulletin of Materials Science*, vol. 27 (2004) 523–527.
- [43] N.A Peppas, E.W. Merrill, Differential scanning calorimetry of crystallized PVA hydrogels, *J. Applied Polymer Science*, vol. 20 (1976) 1457–1465.
- [44] J. Lannelongue, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [45] G. Dillenseger, Thèse de doctorat, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004.
- [46] M. Hocine, Effet des éléments d'ajouts (Sn, Fe) sur la microstructure des alliages Zr-Snx Fey, Université des sciences et technologie Houari Boumediene –Alger, 2007.
- [47] K. Belfar, M. Reda, Estimation de la température des batteries (Ni/Cd) par approche neuro-floue, application au microsatellite Alsat-1, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2014.
- [48] G. Penven, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2016.

# Conclusion

## *Conclusion*

Suite à cette étude, nous pouvons tirer quelques conclusions concernant l'utilisation et le développement des batteries au plomb. Tout d'abord, les batteries au plomb, toute technologie confondue, trouvent une place de choix dans nombreux domaines d'application. Les batteries au plomb ouvertes, à électrolyte liquide, domine absolument le marché des batteries destinées au démarrage des véhicules à moteurs thermiques. L'état liquide convient à ce type d'application mais engendre des inconvénients qui rend ces batteries moins compétitives dans d'autres domaines.

Le passage à un électrolyte acide adsorbé sur un matériau à base de fibre de verre permet de surmonter certains de ces inconvénients. Ceci a permis d'élargir le domaine d'application des batteries AGM aux solaire photovoltaïque surtout. Ces batteries, sans entretien, sont également utilisables en tant que batteries de démarrage malgré leur coût relativement élevé.

Les batteries au plomb à électrolyte gélifié sont meilleures que celles des deux autres technologies, mais leur coût est plus supérieur. Ces batteries conviennent parfaitement au solaire (régime de charge et de décharge), dans le secours et partiellement pour la traction des chariots industriels.

Le domaine des véhicules électriques et des dispositifs portables (téléphone, microordinateurs...) nécessitent une densité d'énergie importante (200 Wh ou plus) et des décharges très profondes (pas loin de 100%). Ce domaine est dominé, jusqu'à présent, par la technologie Li-ion. Les problèmes de sécurité liés à cette technologie exigent le recours à des technologies plus sûres. L'amélioration des performances de la batterie au plomb à électrolyte gélifié, en profitant des atouts des différentes technologies (utilisation des nanomatériaux, support minces et légers, multi-électrolyte à gélifié...), pourrait ouvrir la voie de ces domaines à ce type de batterie.