

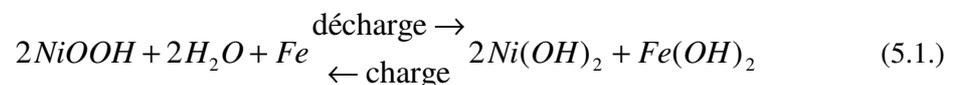
5. Le stockage de l'énergie : l'accumulateur électrochimique

Les accumulateurs et piles électrochimiques permettent de disposer d'une réserve d'énergie électrique autonome. Leur utilisation est très répandue et en plein essor, notamment avec le développement du véhicule électrique [FAU89]. Le problème de ces éléments énergétiques est de réussir à les maintenir en état le plus longtemps possible bien qu'ils soient le siège de nombreux phénomènes électrochimiques non linéaires et qu'ils subissent une altération de leurs performances au cours du temps et des utilisations. C'est pourquoi est apparu la notion de *batterie intelligente*, ce terme résumant les mécanismes mis en oeuvre autour de la batterie pour en améliorer et estimer la confiance de cette source d'énergie [BRO90]. Dans ce chapitre nous nous proposons d'étudier les accumulateurs électrochimiques et plus particulièrement la batterie plomb étanche, l'objectif étant de créer une base de connaissances sur ce type d'accumulateur et permettre une analyse pertinente de ses performances.

5.1 Les différents accumulateurs électrochimiques

- **Les accumulateurs Nickel-Fer (Ni-Fe) [WRO85]**

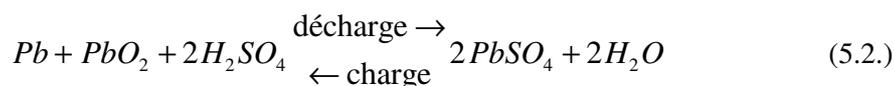
Ce type d'accumulateur a été développé par EDISON en 1901 et fût l'accumulateur le plus répandu jusqu'en 1920. Les réactions électrochimiques sont limitées par les deux électrons de réduction du fer et peuvent être décrites par :



- **Les accumulateurs au plomb (Pb-PbO₂) [BRO90, WRO85]**

C'est l'accumulateur le plus utilisé par l'industrie, du fait de son rapport coût/prix de revient. La forme plomb-ouvert est presque abandonnée du fait des normes de sécurité très contraignantes [CEI896] qui oblige à posséder un local spécifique pour les batteries répondant aux normes de l'industrie chimique (salle d'eau, système anti-incendie, protection contre les dégagements d'hydrogène et oxygène). Elle est désormais remplacée par les batteries plomb étanches à électrolyte gélifié. Ces batteries ne dégagent pratiquement plus

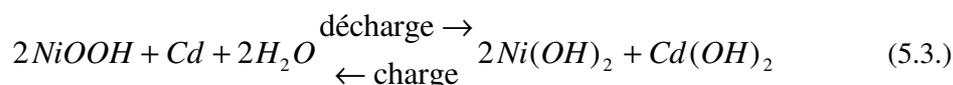
de mélange gazeux explosif et n'offrent pas de risque de contact avec l'acide. Elles peuvent être directement installées dans les équipements.



Si ce type d'accumulateur n'est pas correctement recyclé, il pose le problème de rejet de métaux lourds dans l'environnement (rejet autorisé de $[Pb^{2+}] \ll 1 \text{ppm}$).

- **Les accumulateurs Nickel-Cadmium (Ni-Cd)**

Ils offrent des performances supérieures au plomb en terme de capacité et durée de vie. Ils demandent cependant une alimentation de charge très propre et leur prix est nettement plus élevé que les batteries plomb (environ 1,5 fois).

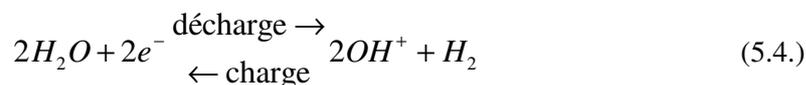


Comme le plomb, la concentration maximale autorisée dans les rejets est très inférieure à 1ppm en Europe.

- **Les accumulateurs Nickel Hydrogène (Ni-H₂) [JON93]**

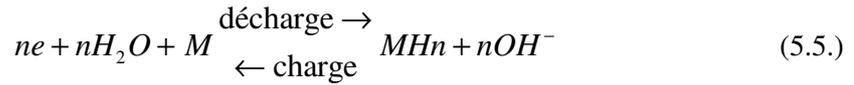
Depuis 1964, les piles H₂/O₂ sont couramment utilisées dans les applications spatiales (satellite et navette). Sur les satellites, ils servent d'accumulateur pour stocker le surplus d'électricité fournit par des panneaux solaires pour le restituer lors des éclipses (grand nombre de cycles).

Cet accumulateur est très supérieur au Ni-Cd car il offre une très grande résistance au cyclage (plus de 10000 cycles avec des décharges à 40% de la capacité). Les ions actifs pour les échanges sont les ions hydrogène H⁺ et l'électrode positive est à base d'hydroxyde de nickel, analogue à celle utilisée dans les accumulateurs NiCd. Durant la décharge, l'hydrogène se recombine en eau avec l'oxygène de l'hydroxyde de nickel. Mais durant la recharge, il se produit un fort dégagement d'hydrogène sous forme gazeuse et la pression à l'intérieur de la batterie peut atteindre 70 bars, d'où son allure de bonbonne de gaz. Ce type d'accumulateur conserve de bonnes caractéristiques à basse température (encore 400Wh/kg à -18°C avec un nombre de cycle jusqu'à 30000). Certains modèles sont capables de fournir 500Wh/Kg pour des démarrages d'avions à réaction.



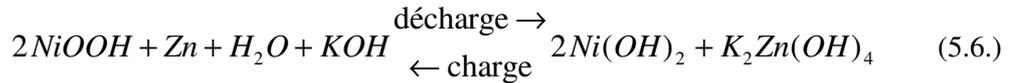
- **Les accumulateurs Nickel-Metal-Hybride (Ni-MH)**

Ils sont une forme dérivée des batteries Nickel-Hydrogène. La batterie Ni-MH recombine les gaz comme l'hydrogène sur des alliages métalliques pour former des oxydes. Ils offrent des performances encore supérieures au Ni-Cd (capacité environ 1,8 fois supérieure) mais son prix est encore dissuasif pour les applications industrielles habituelles [JON93].



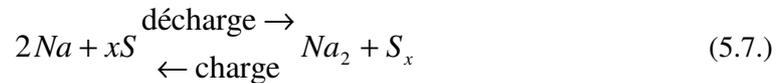
- **Les accumulateurs Nickel-Zinc (Ni-Zn) [WRO85]**

Ce couple à l'avantage d'être moins coûteux que le Ni-Cd et d'avoir une tension d'utilisation 25% plus élevée. En revanche, son plus gros défaut est une mauvaise résistance au cyclage¹ (environ 600 à 1000 cycles).



- **Les accumulateurs Sodium-Soufre (Na-S)**

Il est très intéressant de par son énergie massique d'environ 100 Wh/kg, mais en fonctionnement il génère des températures de 325 à 1000°C, difficilement compatible avec le sodium qui est hautement inflammable.



avec x entre 5 et 2 suivant l'état de charge.

- **Les accumulateurs à négative de lithium (LiNiO₂)**

Ils fournissent une tension élevée par cellule (3,9V), mais sont très coûteux et réservés aux applications militaires ou miniatures. L'utilisation du lithium semble limitée et le nombre de cycle est compris entre 100 et 150.

- **Les accumulateurs Zinc-halogènes [WO85]**

Les avantages des électrodes en nickel sont un coût relativement faible, sa légèreté et produit potentiel élevé. Pour améliorer le cycle de vie de ce type d'accumulateur, des études ont conduit au remplacement de l'électrolyte alcalin par une solution acide. Les couples les plus prometteurs sont Zinc-Chlore (Zn-Cl₂) et Zinc-Brome (Zn-Br₂). Ce dernier donne une FEM de 1,9V. Ce type de pile est adapté au régime de décharge soutenu sur un faible intervalle de temps.

- **Les piles à combustibles [LIN81]**

On parle de pile à combustible lorsqu'il y a consommation d'un élément (d'une ou des deux électrodes), ce qui rend le phénomène irréversible (électrode comburante et combustible). La charge de la pile est réalisée en remplaçant les éléments usés (électrode comburante) et le combustible. Il est cependant possible de remplacer une ou les deux électrodes par des gaz. Les électrodes sont alors composées d'alliage inattaquable plongé dans l'électrolyte.

Ce sont des concurrents sérieux pour les accumulateurs où la recharge s'effectue par inversion des phénomènes électrochimiques.

¹ cyclage : capacité à conserver ses caractéristiques à la suite des cycles de charge/décharge

A l'origine, ce sont des applications militaires. Elles remplacent les groupes électrogènes par des groupes ne laissant pas de signature thermique ou sonore. Des recherches sont en cours en vue de l'adapter au véhicule électrique. Ce sont soit des piles à combustible, soit des générateurs à recharge mécanique (Zn-air ou Al-air).

Le gros avantage des piles à combustible est leur rendement énergétique élevé : 40 à 45% de l'énergie est transformée en électricité contre 30% pour un diesel ou turbine à gaz, 35% pour les centrales thermiques. Le système est également silencieux.

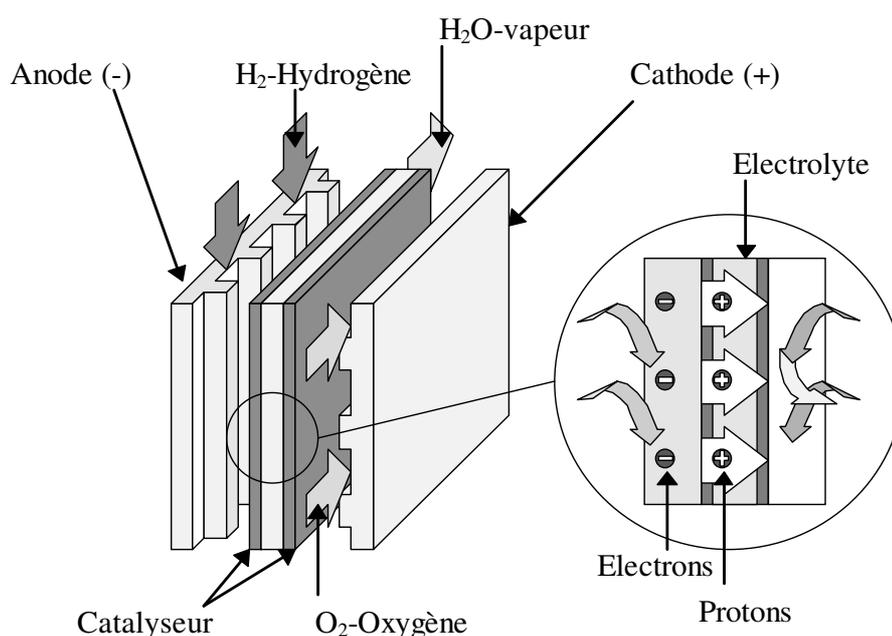
Remarque : Dans la dénomination de leur couple électrochimique, le suffixe air indique que l'on consomme à une électrode un gaz contenu dans l'air (oxygène)

- La pile à combustible H_2 -air [GLA96]

L'électrolyte est fixé sur une matrice poreuse pour éviter qu'il n'envahisse les pores des électrodes.



Figure -5-15-2 « Principe du générateur H_2 -air » d'après [GLA96]

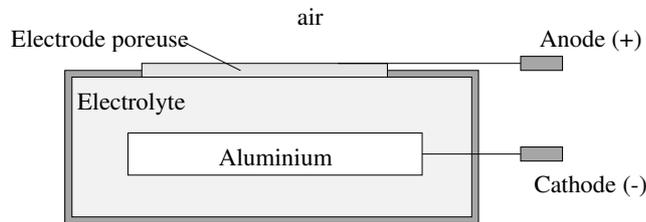


- Le générateur Al-air [RUD88, WRO85]

Il présente des caractéristiques intéressantes en terme d'énergie massique (400 Wh/kg pour une autonomie de 100h) et il est en cours d'adaptation au véhicule électrique [RUD88]. L'électrode à air fonctionne en milieu alcalin (hydroxyde de potassium KOH, NaOH ou NaCl). Elle réalise continuellement la réduction de l'oxygène de l'air en ions OH^- , c'est une électrode analogue à celle utilisée dans les piles à combustibles H_2 -air. L'électrolyte constitue le combustible, mais l'électrode d'aluminium est oxydée lors de la décharge sous la forme d'aluminate de potassium ou de sodium. Les aluminates peuvent être

redécomposées dans un organe annexe pour redonner du KOH ou NaOH et Al₂O₃, H₂O. L'aluminium n'étant pas régénérable électriquement à partir des aluminates, le fonctionnement du système impose donc le remplacement périodique de l'électrolyte et de l'électrode d'aluminium.

Figure 5-3 « Principe de fonctionnement du générateur Al-air » d'après [ECT96]



L'aluminium réagit avec les ions OH⁻ et forme un hydroxyde d'aluminium en libérant 3 électrons de valence par atome d'aluminium (fort rendement électronique).



A l'électrode poreuse, l'eau de l'électrolyte réagit avec l'oxygène de l'air et absorbe les électrons fournis par la cathode après leur passage dans le circuit externe.



La réaction globale est :



Cette réaction s'effectue jusqu'à consommation complète de l'électrode d'aluminium ou ouverture du circuit externe (pas de phénomène d'autodécharge de la pile). La tension de la pile à électrolyte KOH est d'environ 1,2V.

Dans la version sous-marine de cette pile qui commence à concurrencer les générateurs H₂-air, l'électrode poreuse est en contact, non plus avec de l'air, mais de l'eau. La réaction à la cathode devient :



Dans ce cas, la tension de la pile baisse alors à 0,5V et il se produit un dégagement d'hydrogène à l'électrode poreuse.

Tableau 5-1 « Les différents électrolytes de la pile Al-air » d'après [ECT96]

Type	Température de fonctionnement	Application ou potentiel d'application
Alcalin	50 à 100°C	utilisé dans les véhicules spatiaux (Gemini, Apollo, navette), très efficace mais très cher
Polymère solide	50 à 100°C	Fort potentiel pour les voitures et bus (40 bus prototypes équipés au Canada) Prévision de commercialisation vers 1998
Acide phosphorique	200°C	Existe en unité de 200kwh aux USA
Carbone	600°C	Existe en unité de 1à 2 MW (Santa Clara, USA, 1996) Extrêmement fiable, mais coûte environ 1000 à 2000\$/kW
Oxyde solide	500 à 1000°C	Existe en unité de 2kW à 2MW

Remarque: Les piles fonctionnant à haute température sont généralement couplées à un système de récupération de la chaleur (turbine, chauffage).

- Le générateur Zn-air [ZUM94, WRO85]

C'est un générateur similaire à la pile Al-air sauf que l'électrode Aluminium a été remplacée par du Zinc. Son rendement électronique est plus faible (2 électrons de valence au lieu de 3).

Utilisé à l'origine au Japon et en France par la CGE, il semblait être une des voies les plus prometteuses pour la traction, notamment sous la forme de réacteur triphasique² avec des particules de zinc en suspension. Il est actuellement à l'essai en Allemagne pour l'équipement de véhicule électrique utilitaire (MERCEDÉS BENZ).

La recharge s'effectue par remplacement de l'électrode en zinc et l'électrode à air ne nécessite pas de platine ou de palladium pour les catalyseurs mais peut utiliser du carbone.

Tableau 5-2 « Résumé des différents couples électrochimiques les plus utilisés »

Batterie Couple	Energie /Poids	Tension d'une cellule	Tension en fin de décharge lente/rapide	Nombre de cycle	Température de fonctionnement	Remarques
Nickel-Fer <i>Ni-Fe</i>	25Wh/kg	1,2V		900	-20°C	la capacité décroît très fortement avec la température
Plomb <i>Pb-PbO₂</i>	45 Wh/kg	2 V	1,8 à 1,65 V	600 à 1000	20 à 50°C	coût de 1000 à 1500 ff/kWh
Nickel Hydrogène <i>Ni-H₂</i>	56Wh/kg	1,2 V		10000	-20 à +60°C	doit résister à de forte pression interne
Nickel Cadmium <i>Ni-Cd</i>	60 Wh/kg	1,2 V	1,09V / 0,7V		20 à 50°C	
Nickel Zinc <i>Ni-Zn</i>	90 Wh/kg	1,5 V		600 à 1000	20 à 50°C	
Sodium Soufre <i>Na-S</i>	100 Wh/kg				325 °C	
Lithium ion <i>Li-ion</i>	120 Wh/kg	3,9 V	2,75V / 1,45V		-20 à +55 °C	
Nickel Métal Hybride <i>Ni-MH</i>					20 à 50°C	
Générateur Hydrogène Oxygène <i>H₂-O₂</i>		1,1V			1000°C	
Générateur Zinc air <i>Zn-air</i> électrolyte au carbone	208 Wh/kg			400 à 1800 pour l'électrode à air suivant le régime	600°C	utilisation jusque 80% de consommation de l'électrode en zinc
Générateur Aluminium air <i>Al-air</i> électrolyte alcalin	400 Wh/kg	1,2V			40 à 100°C	recharge par remplacement des électrodes et de l'électrolyte

² triphasique : faisant intervenir les état solide, liquide et gazeux

5.2 Principes physiques

La création d'une base de connaissances nécessite une bonne compréhension des phénomènes internes des accumulateurs. Bien qu'il soit difficile de décrire précisément les réactions électrochimiques, il est possible de donner un comportement chimique global suffisamment représentatif pour servir de support d'analyse. Aussi, les principes exposés dans ce paragraphe sont-ils fondamentaux pour la compréhension du comportement et des caractéristiques des piles et accumulateurs. Ils permettent de comprendre la définition et l'interaction des différents paramètres de fonctionnement.

5.2.1 Rappel sur la théorie des piles électrochimiques

Les piles électriques constituent une application particulière d'un phénomène d'interaction entre corps chimiques et électrodes appelé réaction électrochimique. Elles sont fondées sur la création d'un couple d'oxydation et de réduction de deux électrodes immergées dans une solution acide ou alcaline.

- **La tension d'électrode [HLA79]**

Lorsqu'un métal M est plongé dans une solution contenant des ions M^{n+} ou dans un solvant ionisant, il aura tendance à se charger négativement en surface par la suite d'un excès d'électrons. Il attire les ions positifs de son voisinage pour former une couche positive à sa surface.

Le tableau ci dessous montre les potentiels électrochimiques de différents métaux utilisables pour la fabrication des électrodes.

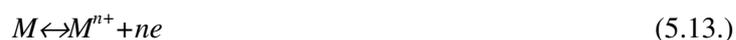


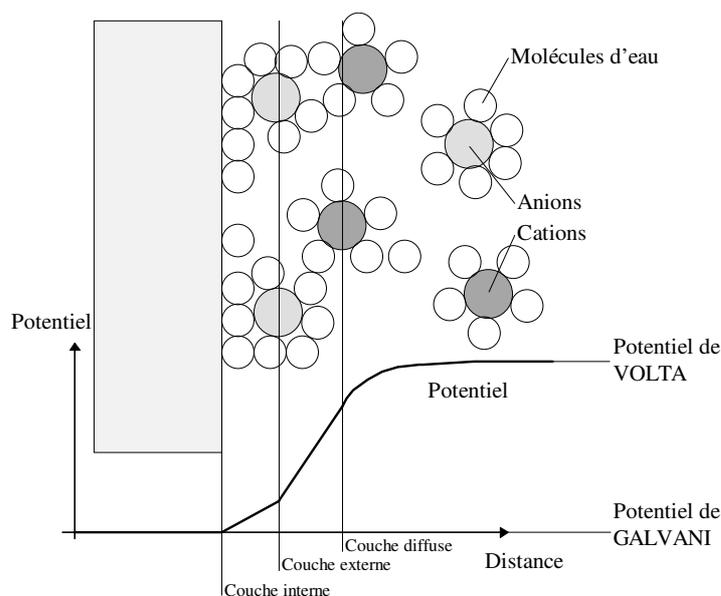
Tableau 5-3 « Exemple de potentiels électrochimiques »

Métal	Potentiel (V)
$Au^{+++} + 3e^- \rightarrow Au$ (Or)	+1,42
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ (Cuivre)	+0,522
$Pb^{++} + 2e^- \rightarrow Pb$ (Plomb)	-0,1263
$Ni^{++} + 2e^- \rightarrow Ni$ (Nickel)	-0,23
$Cd^{++} + 2e^- \rightarrow Cd$ (Cadmium)	-0,4026
$Fe^{++} + 2e^- \rightarrow Fe$ (Fer)	-0,409
$Cr^{++} + 2e^- \rightarrow Cr$ (Chrome)	-0,557
$Zn^{++} + 2e^- \rightarrow Zn$ (Zinc)	-0,7628
$Al^{+++} + 2e^- \rightarrow Al$ (Aluminium)	-1,706
$Ca^{++} + 2e^- \rightarrow Ca$ (Calcium)	-2,76
$Ba^{++} + 2e^- \rightarrow Ba$ (Baryum)	-2,9
$K^+ + e^- \rightarrow K$ (Potassium)	-2,924
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$ (Lithium)	-3,045

Par équilibre, une couche d'ions de signe opposé va également se former quasi instantanément le long de cette première couche. La couche double électrochimique ainsi formée montre qu'il existe une différence de potentiel E_M entre le métal et la solution appelée tension absolue ou tension de surface de l'électrode [BAR80, BEC74]. Par définition elle est égale à :

$$E_M = \text{Potentiel de GALVANI} - \text{Potentiel de Volta} \quad (5.14.)$$

Figure 5-4 « Modèle de la double couche de GOUY et CHAPMAN »



• **La formule de NERNST³**

Le calcul de cette différence de potentiel E_M est donné par la formule de NERNST (1890) :

$$E_M = E_0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \times \ln(a_{M^{n+}}) \quad (5.15.)$$

Avec

E_0 : tension constante appelée tension normale du métal.

R : constante des gaz parfaits (BOLTZMAN) ($J.K^{-1}.mole^{-1}$).

T : température absolue (K).

F : constante de FARADAY, charge d'une mole d'électrons (C).

$a_{M^{n+}}$: activité des ions M^{n+} dans la solution.

La mesure d'une différence de potentiel ne peut s'effectuer qu'entre deux conducteurs plongeant dans l'électrolyte, donc E_M ne peut être connue en valeur absolue. Elle sera donnée par rapport à un élément de référence. Par convention, le zéro de l'échelle des potentiels est fourni par une électrode à hydrogène.

³ Walter NERNST, physicien et chimiste Allemand (Briesen, Prusse, 1864-1941), prix Nobel de chimie en 1920

- **La force électromotrice d'une pile ou tension d'équilibre U_0**

Une pile est constituée par l'association de deux électrodes dissemblables plongeant dans un ou plusieurs électrolytes. La représentation schématique d'une pile est donnée par l'indication des couples métaux des électrodes/électrolytes.

La force électromotrice d'une pile est la différence de potentiel qui existe en circuit ouvert entre ces électrodes (aucun courant ne circule).

$$U_0 = E_{\text{électrode 1/électrolyte 1}} + E_{\text{électrode 2/électrolyte 2}} \quad (5.16.)$$

La mesure de ces potentiels peut être réalisée par la technique de TAFEL (Voir annexe C).

- **L'énergie électrique d'une pile [HLA79, BAR80, NEW91]**

Lors de la décharge, l'énergie chimique libérée est transformée en énergie électrique. En circuit ouvert, le travail électrique fourni par une pile est égal à nFU_0 ; n est le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction élémentaire aux électrodes, F le Faraday (96500 Coulombs) et U_0 la FEM de la pile.

A toute réaction chimique correspond une variation d'enthalpie libre ΔG du système formé par l'ensemble des réactifs. En utilisant les principes de la thermodynamique on exprime l'égalité des travaux chimiques et électriques par :

$$nFU_0 = -\Delta G \quad (5.17.)$$

En combinant cette équation avec celle de GIBBS-HELMOLTZ :

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \Delta S \quad (5.18.)$$

On obtient :

$$U_0 = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{dU_0}{dT} \right)_p + T \left(\frac{dU_0}{dP} \right)_T \quad (5.19.)$$

ΔH représente la variation d'enthalpie de la réaction chimique.

La formule montre qu'en plus de la FEM d'origine chimique s'ajoute une FEM d'origine thermique. Cette dernière énergie est fournie par le milieu extérieur sous la forme de chaleur afin de maintenir constante la température de la pile.

Le terme $\left(\frac{dU_0}{dT} \right)_p$ est le coefficient de température, il peut être positif ou négatif et atteindre un ou deux millivolts par degré.

- **Les réactions chimiques aux électrodes**

Lorsque l'on relie les électrodes par un conducteur métallique, des électrons circulent à travers le circuit de la cathode vers l'anode. En partant de l'électrode négative, le manque d'électrons crée une réaction d'oxydation. Le matériau de l'électrode *réducteur* se décompose en ions qui se recomposeront avec des ions négatifs, généralement de l'oxygène :



En arrivant sur l'électrode positive, les électrons vont produire une réduction sur la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte (composition avec les ions positifs *oxydants* de l'électrolyte) :

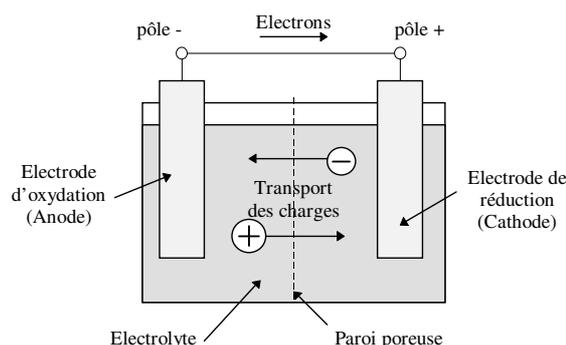


La réaction globale s'écrit



Il y a dissolution de l'électrode négative et augmentation du volume de l'électrode positive; la concentration en ions des électrolytes diminue.

Figure 5-5 « Schéma de principe d'une pile » d'après [HLA79]



Remarque sur la polarité des électrodes :

La cathode, au sens habituel, est l'électrode qui attire. Elle correspond à la borne électrique positive de la pile (Anode). L'anode et la cathode des électrodes au sens électrique correspondent donc respectivement à la cathode et l'anode au sens chimique. Nous utiliserons la convention électrique de la pile dans le reste de ce chapitre.

Nous rappellerons également que le sens réel des électrons et le sens inverse de la convention utilisée pour la notation du sens des courants.

La formule de NERNST fait intervenir l'activité des espèces oxydantes $a(OX)$ et réductrices $a(RED)$ et peut s'écrire sous la forme plus commune :

$$E_M = E_0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \cdot \ln\left(\frac{a(RED)}{a(OX)}\right) \quad (5.23.)$$

Remarque : $a(i)$ représente l'activité de l'espèce i .

- **Le phénomène de polarisation**

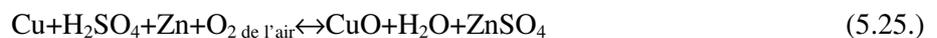
La polarisation d'une électrode peut être définie comme la différence de tension entre le potentiel de l'électrode lorsque le circuit est ouvert avec la tension à ses bornes lorsqu'elle débite un courant. Cette mesure de la polarisation d'une électrode peut être réalisée par la technique de TAFEL [BRE96] (Voir annexe C). Elle correspond à la production de forces électromotrices en sens inverse de la FEM faisant ainsi diminuer le potentiel aux bornes de la pile. Elles résultent de la modification de la nature des électrodes et l'accumulation à leur entourage de produits engendrés par les réactions. Cette concentration d'ions de signe inverse des électrodes altèrent l'efficacité des réactions électrochimiques en limitent le nombre d'oxydoréduction conduisant à une diminution du potentiel (application de la formule de NERNST). Cette chute de tension peut rendre la pile inutilisable, elle est dite polarisable.

Exemple :

La pile DANIELL: Cu/CuSO₄/ZnSO₄/Zn est impolarisable car lors de la réduction se forme un dépôt de Cu sur l'électrode en Cuivre et lors de l'oxydation du ZnSO₄ à partir de l'électrode en Zinc. Les électrolytes contiennent un type de sel de l'électrode.



La pile VOLTA : Cu/H₂SO₄/Zn est polarisable car lors de l'oxydation il se produit un dépôt d'oxyde de cuivre CuO sur la cathode et un dépôt de sulfate de plomb ZnSO₄ sur l'anode lors de la réduction.

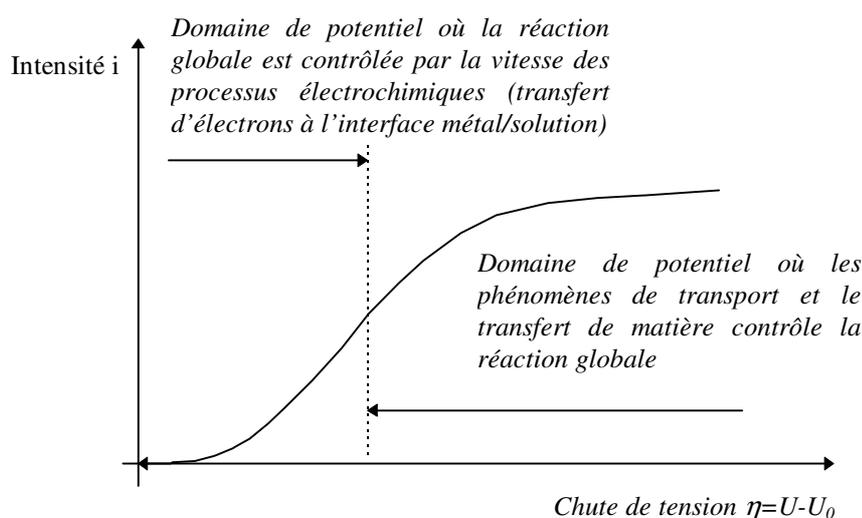


Les piles utilisables pratiquement sont celles dont on a réussi à éliminer de façon continue les produits de réaction responsable de la polarisation en les recombinaient avec un dépolarisant (l'oxygène de l'air, électrolyte alcalin, halogènes). Dans ce cas, les principales sources de surtension sont les phénomènes de transport de masses.

- **Le transport des masses**

A la double réaction chimique des électrodes s'ajoute le déplacement des ions de l'électrolyte (*phénomènes de transport*). Ce transfert de masse est un phénomène très important en électrochimie. En effet, la cinétique des transferts de charge et les réactions chimiques associées peuvent être très rapides devant les phénomènes de transport. Ceci implique que dans le cas d'un système électrochimique homogène, la vitesse globale de la réaction chimique peut être totalement contrôlée par la vitesse avec laquelle les espèces électroactives se déplacent.

Figure 5-6 « Influence du phénomène de transfert de masse sur la chute de tension de la pile »



On dénombre trois types de transport de matière :

- La migration

C'est le mouvement d'une espèce chargée sous l'effet d'un champ électrique. L'équation du flux de migration pour une espèce i s'écrit :

$$J_i(x) = \frac{z_j F}{RT} \times D_i \times C_i \times \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} \quad (5.26.)$$

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

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

$\Phi(x)$: potentiel électrique à la distance x de la surface (V)

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

- La diffusion

C'est le mouvement d'une espèce sous l'influence d'un gradient de concentration chimique. L'équation du flux de diffusion est pour une espèce i :

$$J_i(x) = D_i \times \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \quad (5.27.)$$

- La convection

C'est le transport d'une espèce par mouvement hydrodynamique⁴ de l'élément de volume de fluide qui la contient. Les lois de la dynamique des fluides s'appliquent pour déterminer la vitesse $v(x)$ de l'écoulement qui peut être laminaire, turbulent, naturel ou forcé. Le flux est donné par :

$$J_i(x) = C_i \cdot v(x) \quad (5.28.)$$

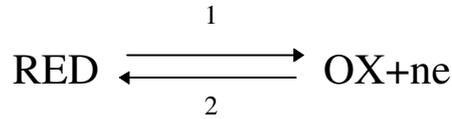
$v(x)$: vitesse de l'écoulement ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

⁴ mouvement hydrodynamique : mouvement de l'ensemble du fluide

Ce dernier phénomène est pratiquement éliminé dans les systèmes où l'électrolyte est stagnant ou figé (gel, fixation sur un support poreux).

• **La cinétique des réactions électrochimiques [BAR80, VET67]**

D'une manière générale, la surtension de transfert de charge s'écrit :



Par convention, dans le sens d'oxydation 1, le courant est anodique et positif, dans le sens de la réduction, il est cathodique et négatif.

Le modèle de BUTLER-VOLMER permet d'écrire les vitesses (mole.s^{-1}) des réactions chimiques en fonction des exponentielles de la différence de potentiel entre l'électrode E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_0 :

$$k_1 = k_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_0)\right) \quad (5.29.)$$

$$k_2 = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} (E - E_0)\right) \quad (5.30.)$$

k_0 : constante de vitesse standard de la réaction (mole.s^{-1}) correspondant à la vitesse de transport des masses. Si $E = E_0$ alors $k_1 = k_2 = k_0$

α : coefficient de transfert de charge, $0 \leq \alpha \leq 1$

n : nombre d'électrons transférés.

Les courants d'électrode I_a anodique et I_c cathodique :

$$I_a = nF \cdot k_1 \cdot A \cdot [R]_{el} \quad (5.31.)$$

$$I_c = -nF \cdot k_2 \cdot A \cdot [O]_{el} \quad (5.32.)$$

A : Aire de l'électrode (m^2)

$[R]_{el}, [O]_{el}$: concentration à la surface de l'électrode

Le courant de circulation I est égale à la somme algébrique : $I = I_a + I_c$ (5.33.)

$$I = nFAk_0 \left[[R]_{el} \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_0)\right) - [O]_{el} \cdot \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} (E - E_0)\right) \right] \quad (5.34.)$$

A la tension d'équilibre U_0 , aucun courant I ne circule, le module du courant anodique est égal à celui du courant cathodique. Ce courant d'échange et noté I_0 :

$$I_0 = nFAk_0 [R] \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (U_0 - E_0)\right) = nFAk_0 [O] \cdot \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} (U_0 - E_0)\right) \quad (5.35.)$$

D'où l'on tire la relation

$$\frac{[O]}{[R]} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(U_0 - E_0)\right) \quad (5.36.)$$

$[R], [O]$: concentrations au coeur de la solution

Ce qui permet de poser

$$I_0 = nFk_0 \cdot [R]^{1-\alpha} \cdot [O]^\alpha \quad (5.37.)$$

La chute de tension $E-E_0$ est appelée surtension η

$$\eta = E - E_0 \quad (5.38.)$$

L'expression du courant I devient alors

$$I = I_0 \left[\frac{[R]_{el}}{[R]} \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_0)\right) - \frac{[O]_{el}}{[O]} \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_0)\right) \right] \quad (5.39.)$$

En posant pour hypothèse que les concentrations sont identiques en surface et au sein de la solution, nous obtenons la relation de BUTLER-VOLMER [STO93].

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n \eta F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n \eta F}{RT}\right) \right] \quad (5.40.)$$

I : courant apparent (A)

I_0 : courant d'échange (A)

α : coefficient de transfert de charge, $0 \leq \alpha \leq 1$

n : nombre d'électrons transférés

η : surtension

En pratique dans les accumulateurs électrochimiques, l'électrolyte est stagnant et soumis à un faible champ électrique (tension de cellule faible par rapport à la distance des électrodes). De ce fait la vitesse de la réaction peut être approchée par le phénomène prépondérant de diffusion (mouvement dû au gradient de concentration). Dans l'hypothèse que la variation de la concentration dans la couche de diffusion est linéaire, nous pouvons simplifier l'expression du gradient et obtenir :

$$J_O = D_O \times \frac{[O] - [O]_{el}}{d} \quad (5.41.)$$

$$J_R = D_R \times \frac{[R] - [R]_{el}}{d} \quad (5.42.)$$

$J_{O,R}$: Densité de flux de matière sous forme Oxydée et Réduite ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

$J > 0$ pour l'espèce produite à l'électrode

$J < 0$ pour l'espèce consommée.

$D_{O,R}$: coefficient de diffusion

d : épaisseur de la couche de diffusion (zone de l'électrolyte en contact avec l'électrode où la concentration de l'électrolyte ne peut être considérée comme constante)

On peut alors exprimer les courants en fonction des flux de diffusion :

$$I_a = nFAJ_o = nFAD_o \times \frac{[O] - [O]_{el}}{d} \quad (5.43.)$$

$$I_c = nFAJ_R = nFAD_R \times \frac{[R] - [R]_{el}}{d} \quad (5.44.)$$

• **La tension aux bornes d'un accumulateur V**

La courbe représentant le potentiel V aux bornes d'une pile en fonction du courant débité i est communément appelé caractéristique de la pile. Cette courbe est déduite de la différence des courbes de polarisation de chaque électrode et de la résistance interne.

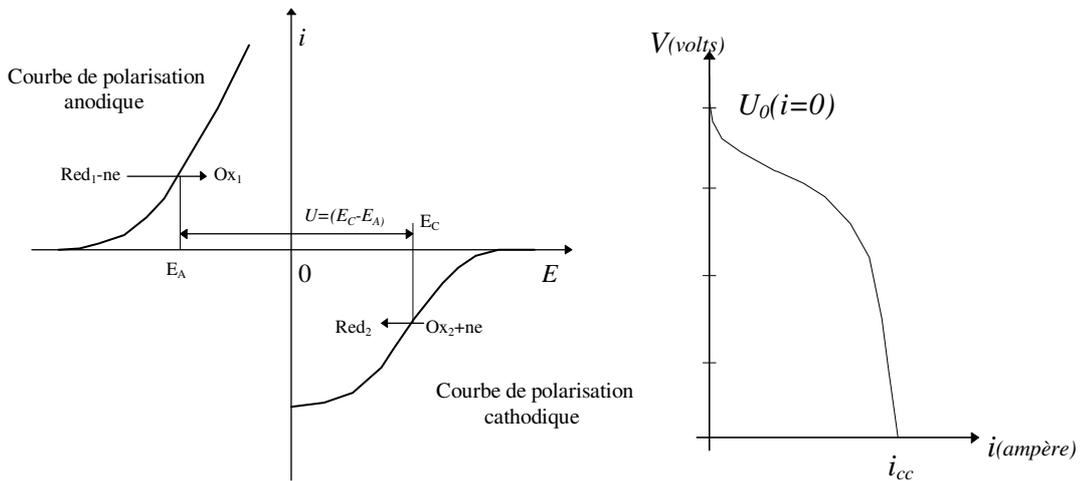
$$V = U - r_{\Omega} i \quad (5.45.)$$

U est obtenu en effectuant la différence des potentiels des électrodes à i à l'aide des courbes de polarisation des électrodes.

$$U = E_C - E_A \quad (5.46.)$$

Les caractéristiques obtenues sont de la forme :

Figure 5-7 « Allure des courbes de polarisation des électrodes et de tension en fonction du courant de décharge »



Cette tension U peut s'exprimer en fonction de la tension d'équilibre en circuit ouvert U_0 en tenant compte des différentes chutes de tension (surtensions) qui interviennent lors du fonctionnement de l'accumulateur.

$$V = U_0 + \sum \eta_x - r_{\Omega} \cdot I \quad (5.47.)$$

V : Tension de l'élément en régime stationnaire

- U_0 : Tension d'équilibre
- r_{Ω} : Résistance ohmique
- $\Sigma\eta_x$: Somme des surtensions dues aux phénomènes électrochimiques (négative en décharge)

Les hypothèses simplificatrices que l'on peut apporter consistent principalement à négliger la non-homogénéité de certains paramètres et réactions. Ce sont :

- Les densités de courant sont uniformes sur toute la surface des électrodes.
- Les effets de bord sont négligés.
- La stratification verticale de l'électrolyte est négligée.
- La température est considérée comme constante au sein de l'accumulateur.
- La nature poreuse des électrodes est considérée comme un empilement d'électrodes planes de compositions homogènes [MIC76].
- Les phénomènes transitoires ne sont pas pris en compte.
- Les groupements d'éléments constituant une pile sont assimilés à un seul couple Anode-Cathode.

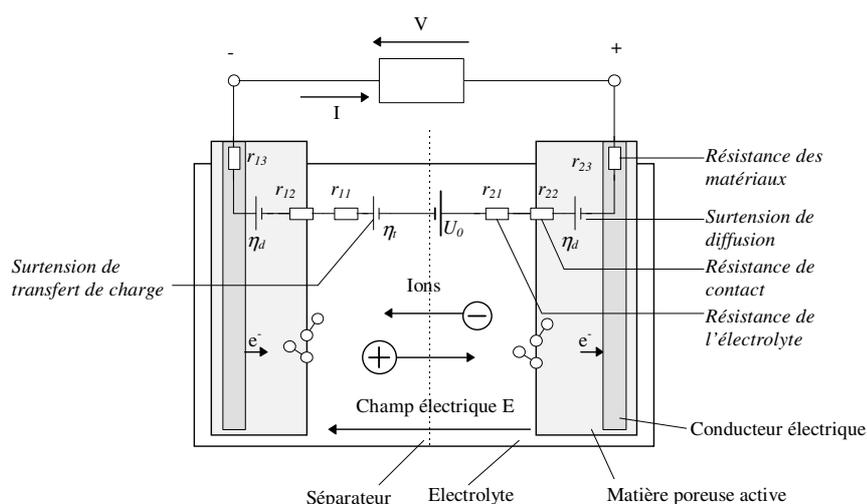
Les surtensions de cristallisation sont négligées.

Ces hypothèses permettent d'écrire :

$$V = U_0 + \eta_d + \eta_t - r_{\Omega} \cdot I \tag{5.48.}$$

- η_d : Surtension de diffusion
- η_t : Surtension de transfert de charge

Figure 5-8 « Les chutes de tension au sein d'une pile »



• **La tension d'équilibre U_0**

La détermination précise de la FEM par application de la formule de NERNST nécessite la connaissance des activités d'oxydations et de réductions aux concentrations des solutions à la température et pression utilisée. Elle peut être mesurée aux bornes de l'accumulateur en circuit ouvert après élimination des phénomènes de polarisation (après plusieurs heures).

• **La surtension de diffusion η_d**

Lors des réactions électrochimiques, il se produit l'apparition et la disparition d'éléments créant des différences de concentrations (plus particulièrement des ions). L'étude des mouvements de ces espèces conduit la plupart du temps à des systèmes d'équations différentielles dont on ne connaît pas de solutions analytiques générales. Ces systèmes d'équations sont directement fonction du nombre de transformation (oxydation et réduction), de la structure des composants, de la porosité des électrodes, du régime de fonctionnement de l'accumulateur et de la répartition de la matière active encore disponible.

La relation donnant la profondeur X de pénétration d'une réaction au sein d'une électrode de matière poreuse est de la forme [DEL67]:

$$X = C_0 \cdot D \frac{\theta}{\tau} \cdot \frac{z \cdot F}{\frac{i}{S} \cdot (1 - \theta)} \quad (5.49.)$$

- D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$)
- θ : porosité
- τ : tortuosité
- i : courant (A)
- S : surface géométrique de l'électrode (m^2)

La profondeur X doit être de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film diffusionnel de la couche de matière active de l'électrode de manière à consommer toute l'électrode.

Sous l'hypothèse que l'électrode est de structure et de composition homogène, le flux de matière à travers la couche s'écrit :

$$J(x) = D \frac{\theta}{\tau} \times \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \quad (5.50.)$$

La densité de courant et la couche étant homogène, la densité volumique de courant devient :

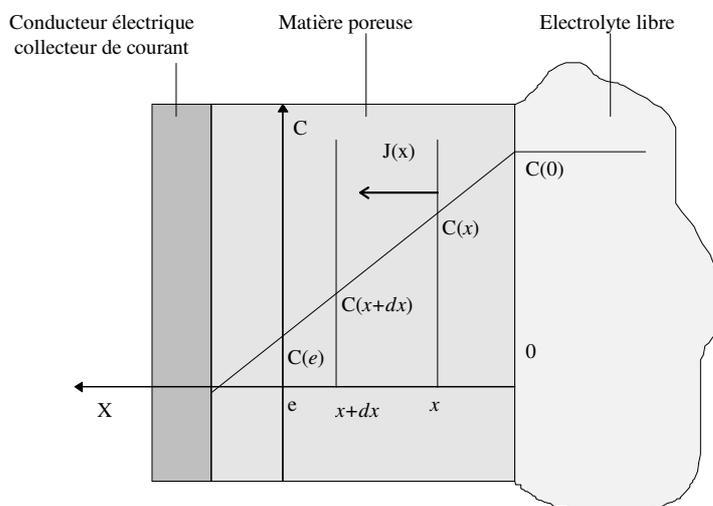
$$\frac{I}{S \cdot e} = nFj = \text{constante} \quad (5.51.)$$

- I : courant
- $|j|$: $\text{mole} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
- e : épaisseur de l'électrode

et

$$-j = \frac{\partial J}{\partial x} \quad (5.52.)$$

Figure 5-9 « La surtension de diffusion selon le modèle du film de NERNST »



Les conditions aux limites sont en $x=0$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ en } x=0 \text{ et } C(e) = C_0 - \frac{je^2}{D \cdot \frac{\theta}{\tau}} = C_0 - \frac{Ie}{nF \cdot S \cdot D \cdot \frac{\theta}{\tau}} \text{ en } x=e \quad (5.53.)$$

La surtension de concentration due au phénomène de diffusion s'écrit :

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \cdot \text{Ln} \frac{C(e)}{C_0} \quad (5.54.)$$

Dans une cellule comme un accumulateur, l'électrolyte est stagnant et seulement soumis à un très faible champ électrique. De ce fait, la diffusion est le phénomène de transport prépondérant.

- **La surtension de transfert de charge η_t**

On applique l'équation de BUTLER-VOLMER avec pour convention $I > 0$ en décharge lorsque $\eta_t < 0$.

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta_t\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta_t\right) \right] \quad (5.55.)$$

Pour chaque électrode, les valeurs de η_t sont petites. Si l'on développe au premier ordre, nous obtenons :

$$\eta_t = \frac{-RT}{nF} \times \frac{I}{I_0} \quad (5.56.)$$

• **La résistance ohmique**

Ce terme prend en compte la chute de tension engendrée par la conduction électronique dans la phase solide, aux surfaces de contact et par conduction ionique dans l'électrolyte.

D'une manière générale, la conductivité des éléments solides utilisés est très fortes devant celle de l'électrolyte.

Exemple : La conductivité de l'oxyde de plomb PbO_2 est d'environ $\sigma_{PbO_2} = 250 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ alors que celle de l'acide sulfurique H_2SO_4 à $25^\circ C$ est $\sigma_{H_2SO_4} \leq 1 \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

La résistance ohmique d'un conducteur de section S et de longueur d s'écrit :

$$r_{\Omega}^{Sol} = \frac{d}{S \cdot \sigma_{mat}} \quad (5.57.)$$

L'influence de la température sur la conductivité est donnée par :

$$\sigma_{mat} = \sigma_0 \cdot (1 - aT) \quad (5.58.)$$

σ_0 : Conductivité du matériau à $0^\circ C$

T : Température en $^\circ C$

a : Coefficient de température

La plage de température utilisée et la résistance du matériau étant généralement faible, l'action de la température induit donc des variations négligeables.

La résistance ohmique de l'électrolyte entre deux plans de surface S et distant de d s'écrit :

$$r_{\Omega}^{Liq} = \frac{d}{S \cdot \sigma_{H_2SO_4}} \quad (5.59.)$$

La conductivité $\sigma_{H_2SO_4}$ de l'électrolyte est fonction de sa composition et n'est donc pas constante lors du fonctionnement de l'élément (variation de la concentration d'acide).

5.2.2 Les accumulateurs

Un accumulateur peut être considéré comme une pile ayant la propriété de réversibilité des phénomènes chimiques dans certaines conditions (régénération des électrodes et de l'électrolyte par passage d'un courant inverse à celui qui a été débité).

Comme il existe un terme prenant en compte la température dans les équations caractéristiques de l'accumulateur, les définitions suivantes sont à prendre en compte avec la condition d'une température constante.

5.2.2.1 La capacité

On appelle capacité d'un accumulateur ou d'une pile, la quantité maximale d'électricité que ce générateur peut fournir. Cette capacité est limitée par la consommation des électrodes (généralement la négative) ou de l'électrolyte. Pour un accumulateur, cette capacité est également limitée par les conditions de réversibilité des phénomènes électrochimiques. Cette quantité est de la forme :

$$Q = \int_0^T i \cdot dt \quad (5.60.)$$

t : Durée de passage du courant en seconde

i : intensité en Ampères (constant)

Q : exprimé en Coulombs ou Ampère-heure (1Ah = 3600 C)

La capacité est une grandeur non mesurable et difficilement représentable car sa définition oblige à fixer certains paramètres d'influence pour les tests. C'est pourquoi nous distinguerons 3 types de capacité.

- **La capacité nominale en n heures : C_n**

La capacité nominale C_n représente l'énergie que peut délivrer la batterie à partir de son état de pleine charge et dans un environnement de référence pour terminer à la tension d'arrêt. Cette mesure s'effectue lors d'une décharge à courant constant à $I=C_n/n$ à la température nominale θ_n pendant n heures. Les valeurs utilisées habituellement par les constructeurs sont $n=20, 10, 5$ ou 3 heures et $1,75V$ ou $1,8V$ pour la tension d'arrêt. Chaque constructeur utilise des conditions de tests différentes.

Exemple: $C_{10}=20Ah$ signifie que la batterie est capable de fournir un courant de $2 A$ pendant $10h$ à la température ambiante nominale θ_n .

Si les conditions de température ou d'intensité de décharge change, la batterie ne restituera pas la même quantité d'énergie.

La capacité nominale est donnée par

$$C_n = \int_{t_0}^{t_a} I \cdot t \cdot dt \quad \text{à} \quad \theta_a = \theta_n \quad (5.61.)$$

Avec

t_a : temps pour atteindre la tension d'arrêt (généralement $1.75V$ par élément)

I : intensité constante de décharge $I=C_n/n$

- **La capacité stockée : Q_s**

Elle représente l'énergie que pourrait débiter la batterie à l'instant t si elle devait le faire dans les conditions de références. Elle est de la forme :

$$Q_s(t) = \int n_1(t).i(t).t.dt \quad (5.62.)$$

avec i =courant batterie ($i>0$ si charge et $i<0$ si décharge)

La fonction $n_1(t)$ représente la fonction de transposition tenant compte des paramètres d'influence à l'instant t pour évaluer l'efficacité de la charge .

$$n_1(t) = f(i(t), Q_s(t), \theta(t)) \quad (5.63.)$$

• **La capacité récupérable : Q_r**

Elle représente l'énergie que pourra restituer l'accumulateur dans les conditions actuelles si elles restent constantes. Elle est la transposition de la capacité stockée Q_s donnée pour un environnement de référence dans l'environnement actuel.

$$Q_r(t) = n_2(t).Q_s(t) \quad (5.64.)$$

La fonction $n_2(t)$ représente la fonction de transposition tenant compte des paramètres d'influence à l'instant t pour évaluer l'efficacité de la décharge .

$$n_2(t) = f(i(t), Q_s(t), \theta(t)) \quad (5.65.)$$

5.2.2.2 Le rendement énergétique

Lors de la charge, l'énergie W_c est fournie à l'accumulateur et l'énergie utile restituée à la décharge W_d pendant un temps T est donnée par :

$$W_d = \int_0^T ui.dt \quad (5.66.)$$

Avec u différence de potentiel aux bornes de l'accumulateur.

Il est possible de définir le rendement énergétique w comme le rapport de W_d et W_c .

$$w = \frac{W_d}{W_c} \quad (5.67.)$$

Ce rendement est typiquement de 70 à 80% dans les meilleures conditions pour un accumulateur au plomb.

5.2.2.3 Le rendement en courant

Il est possible de définir le même type de rendement sur les quantités de courant. On notera q le rapport entre la quantité d'électricité restituée lors de la décharge Q_d et celle fournie lors de la charge Q_c .

$$q = \frac{Q_d}{Q_c} \quad (5.68.)$$

Cette grandeur peut atteindre 90% pour les bons accumulateurs lorsque l'on respecte les valeurs normales des intensités de charge et de décharge.

5.3 L'accumulateur au plomb

Dans ce paragraphe nous décrirons les caractéristiques des accumulateurs au plomb et plus particulièrement celle de la batterie au plomb étanche.

5.3.1 Principe

- *Le modèle de PLANTE*

La première batterie susceptible d'utilisation pratique a été mise au point par Gaston PLANTE en 1859. Elle est constituée de deux lames de plomb immergées dans une solution d'acide sulfurique diluée. Chaque lame est recouverte d'oxyde de plomb formé au contact de l'air (PbO). La chaîne est représentée par : $\text{Pb/PbO/H}_2\text{SO}_4/\text{PbO/Pb}$. Lors d'une électrolyse de *formation*, l'oxygène dégagé se combine à l'anode avec le PbO pour former du bioxyde de plomb (PbO_2). L'hydrogène réagit avec le PbO de la cathode pour donner de l'eau en laissant à la surface une mince couche de plomb spongieux. La chaîne électrochimique obtenue est devenue : $\text{Pb/PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb spongieux/Pb}$. Elle n'est plus symétrique et peut jouer le rôle d'une pile.

Lors de la décharge, les phénomènes inverses se produisent mais l'oxyde de plomb PbO apparaîtra sous la forme de sulfate plombé PbSO_4 (action de l'acide sulfurique). La chaîne redevient alors symétrique : $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbSO}_4/\text{Pb}$. Cette symétrie montre la possibilité d'inverser la polarité de l'élément lors d'une autre charge.

5.3.2 Théorie de l'accumulateur au plomb

- *La complexité des réactions*

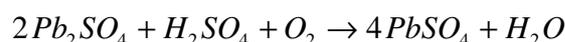
La détermination explicite de chacun des termes du paragraphe théorique sur l'accumulateur nécessite une connaissance précise des activités des corps oxydants et réducteurs. Bien que de nombreux auteurs se soient intéressés à ce problème, il a été mis en évidence la complexité des phénomènes mis en jeu dans les accumulateurs au plomb et il semble qu'aucune description fine du mécanisme ne soit connue à ce jour.

Parmi les diverses théories proposées, la théorie de la *double sulfatation* (GLADSTONE et TRIBE, 1882) est celle qui semble faire l'unanimité pour la description des batteries plomb. Cette théorie est fondée sur l'apparition simultanée de sulfate de plomb sur les deux électrodes lors de la décharge. Cette

représentation a l'avantage d'être simple et de fournir un outil de vulgarisation accessible pour les utilisateurs de ce type d'accumulateur, même si elle ne peut servir de vérité scientifique.

Parmi les auteurs qui ont proposé d'autres théories, nous citerons FERY qui avance une explication complémentaire à la double sulfatation. Il a émit l'hypothèse suivante :

Pendant la charge il se forme sur la plaque positive du peroxyde Pb_2O_5 tandis que la plaque négative est réduite à l'état de plomb spongieux. Durant la décharge, un sous-sulfate Pb_2SO_4 prend naissance à l'électrode négative tandis que du bioxyde PbO_2 apparaît à l'électrode positive. La couleur noire de la plaque négative serait due au Pb_2SO_4 qui se transformerait rapidement à l'air en sulfate de plomb $PbSO_4$ (blanc) selon la réaction :



Ce qui expliquerait que l'on ne doit pas laisser une batterie au repos déchargée. Car si l'oxygène se dissout dans l'électrolyte et provoque cette réaction, il y a création d'une couche supplémentaire de sulfate de plomb et l'accumulateur ne peut être ramené que difficilement à l'état précédent (la batterie est dite sulfatée).

Chacune de ces théories est complémentaire des autres mais reste toujours incomplète. Nous prendrons pour argument l'analyse chimique et cristallographique d'une électrode fait apparaître les composés de plomb suivant [BLA97, CHEN95]:

- αPbO : Oxyde de plomb à structure orthorhombique⁵
- βPbO : Dioxyde de plomb à structure tétragonale⁶
- αPbO_2 : Dioxyde de plomb à structure orthorhombique.
- βPbO_2 : Sulfate de plomb à structure tétragonale
- PbO_4 : lorsque le pH local est à -0,48
- $PbSO_4$: Sulfate de plombeux (II)
- Pb_2SO_4 : Sulfate de plomb (I)
- Pb_3O_4 : composé d'oxyde de plomb

L'apparition de ces éléments dépend de paramètres tels que : les gradients d'acidité des solutions, la température, le degré de pureté des composants, les réactions engendrées par les composants des divers alliages.

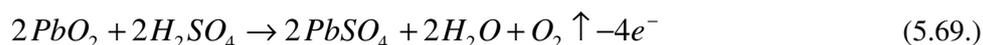
5.3.2.1 La décharge

- ***Réaction à la plaque positive [CHR93]***

L'acide H_2SO_4 se décompose avec l'oxyde de plomb PbO_2 . Il en résulte la production d'eau H_2O , de sulfate de plomb $PbSO_4$, un dégagement d'oxygène O_2 et un manque de 4 électrons.

⁵ orthorhombique : les atomes forment une structure cristalline ou $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

⁶ tétragonale : les atomes forment une structure cristalline ou $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Les électrons manquant seront fournis par la réaction à la plaque négative via le circuit extérieur. L'oxygène généré est guidé par les séparateurs microporeux en fibre de verre vers la plaque négative.

La tension générée par cette réaction est d'environ 1,685V. Pendant cette transformation, la concentration de l'électrolyte diminue (consommation du H₂SO₄ et apparition d'eau H₂O). Le rendement théorique de la réaction peut être de 0,229 Ah par gramme de PbO₂ [PLA85] pour l'électrode positive mais elle est en réalité limitée par la surface réelle de l'électrode (surface d'échange), le régime de décharge, l'utilisation uniforme de la matière active.

• Réaction à la plaque négative

L'électrode négative Pb se trouve en présence d'acide H₂SO₄ et de l'oxygène O₂ provenant de l'anode. Le plomb spongieux se transforme en sulfate de plomb PbSO₄ en libérant de l'hydrogène H₂ permettant ainsi la recombinaison de l'oxygène en H₂O.

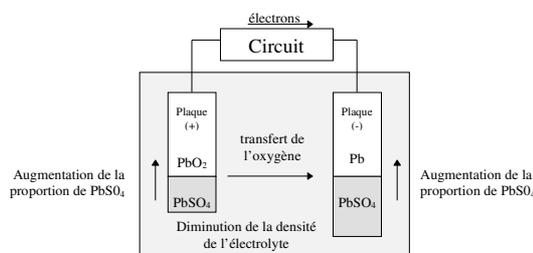


Cette réaction produit 4 électrons excédentaires qui rejoignent l'anode par le circuit extérieur. La tension générée par cette réaction est d'environ 0.35V (faible). Pendant cette transformation, la concentration de l'électrolyte diminue (consommation du H₂SO₄ et apparition d'eau H₂O). Le rendement théorique de la réaction à l'électrode négative est de 0,259 Ah par gramme de Pb [PLA85], mais ce rendement est limité par le régime de décharge. à régime lent, ce rendement peut atteindre 70% mais en régime rapide il peut descendre à 10 ou 15% à cause de la transformation superficielle du Pb.

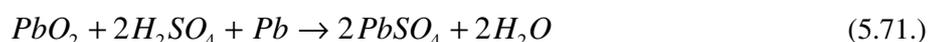
• Réaction globale

Le dioxyde de plomb PbO₂ des plaques positives et le plomb spongieux Pb des plaques négatives réagissent avec l'acide sulfurique et l'électrolyte et se transforment peu à peu en sulfate de plomb. Il y a production d'électron à la plaque négative et absorption des électrons à la plaque positive. Le transfert des électrons d'une plaque à l'autre s'effectue par le circuit extérieur.

Figure 5-10 « Les réactions de l'accumulateur en décharge »



La réaction chimique de l'accumulateur en décharge se résume par :

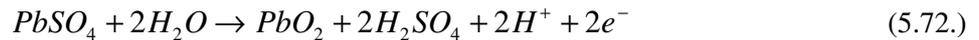


Ce qui traduit l'apparition de $PbSO_4$ simultanément sur la plaque positive et négative et l'apparition de H_2O dans l'électrolyte.

5.3.2.2 La charge

- **Réaction à la plaque positive [CHR93]**

L'énergie fournie par le chargeur permet de dissocier les molécules d'eau H_2O et de sulfate de plomb $PbSO_4$ pour recomposer les éléments acide sulfurique H_2SO_4 et dioxyde de plomb PbO_2 . La réaction génère des ions H^+ et libère 2 électrons qui transitent vers la plaque négative par le circuit électrique.



- **Réaction à la plaque négative**

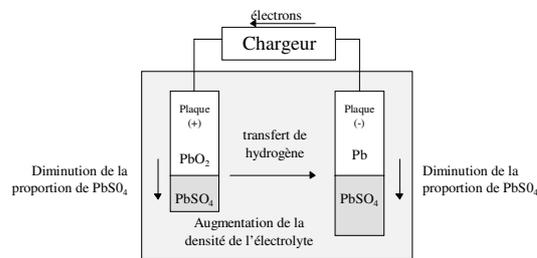
Les électrons et les ions H^+ sont recombinaés avec le sulfate de plomb en plomb spongieux et en acide.



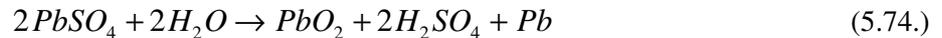
- **Réaction globale**

A l'inverse de la décharge, les matières actives positives et négatives qui ont été transformées en sulfate de plomb se retransforment peu à peu, respectivement en dioxyde de plomb PbO_2 et en plomb spongieux Pb . Le sens des électrons est ici fixé par le chargeur de batterie.

Figure 5-11 « Les réactions de l'accumulateur en charge »



La réaction chimique de l'accumulateur en charge se résume par :



Ce qui traduit la disparition simultanée du sulfate de plomb $PbSO_4$ des électrodes et l'augmentation de la densité d'acide H_2SO_4 dans l'électrolyte.

5.3.2.3 La fin de charge

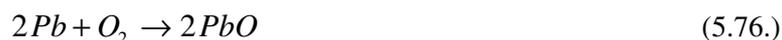
Quand la charge de la batterie approche le stade final, le courant de charge n'a plus comme fonction que la décomposition de l'électrolyte. Il en résulte une génération d'oxygène par les plaques positives et une génération d'hydrogène par les plaques négatives. En général, les gaz générés s'échappent de la batterie, provoquant une diminution de la quantité d'eau, ce qui nécessite de temps en temps un

réapprovisionnement. Cependant, les batteries plomb étanches utilisent un mécanisme de recombinaison des gaz utilisant le surplus de $PbSO_4$ de la plaque négative.

En effet, le dégagement de l'oxygène et de l'hydrogène ne s'effectue pas simultanément et l'oxygène se dégage en premier.



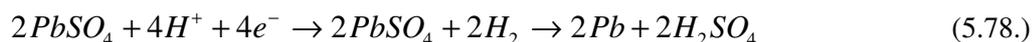
L'oxygène se dégage à la plaque positive vers le plomb spongieux de la plaque négative avant que ne commence le dégagement d'hydrogène sur cette dernière. Les conditions sont réunies pour qu'une réaction rapide entre le plomb et l'oxygène entraîne la formation d'oxyde de plomb :



L'utilisation d'un séparateur spécial en microfibre de verre hautement poreux facilite la diffusion d'oxygène à l'intérieur de l'élément et permet d'obtenir cette réaction. Lorsqu'il se retrouve en présence d'une solution d'acide sulfurique (l'électrolyte), l'oxyde de plomb réagit pour former des sulfates de plomb:



Le sulfate de plomb, déposé sur une surface dégageant de l'hydrogène, se trouvera à son tour réduit en plomb et acide sulfurique :

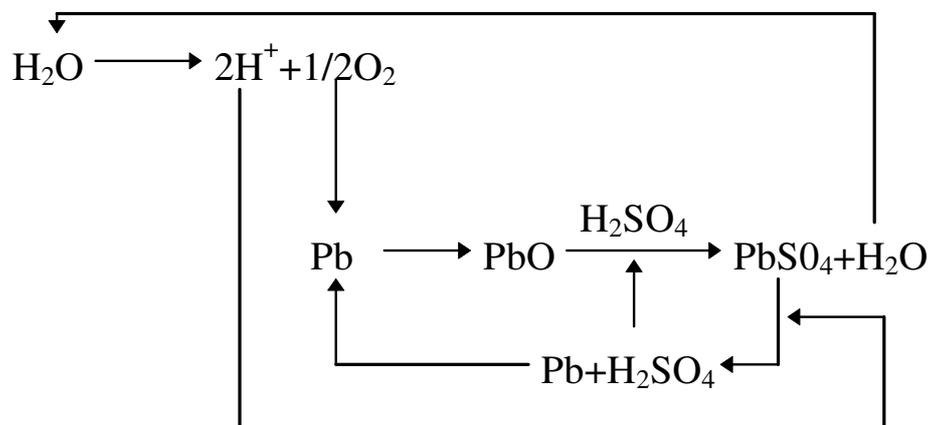


Si nous additionnons ces deux équations et que nous supprimons les termes identiques, nous obtenons l'équation suivante :



Les réactions ci-dessus résument ce que l'on entend par recombinaison des gaz. Si le processus était efficace à 100%, la batterie ne perdrait pas d'eau. Cependant, bien que les composants internes de la batterie soient conçus et fabriqués avec grand soin, le taux de recombinaison ne peut atteindre que 99%.

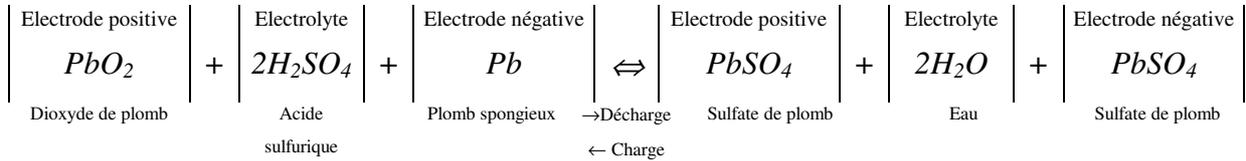
Figure 5-12 « Synoptique de la réaction (hypothèse de 100% de recombinaison) »



5.3.2.4 Réaction chimique globale

En regroupant les réactions chimiques de charge, décharge et de fin de charge, nous obtenons l'équation simplifiée représentant le bilan des réactions au sein de l'accumulateur au plomb.

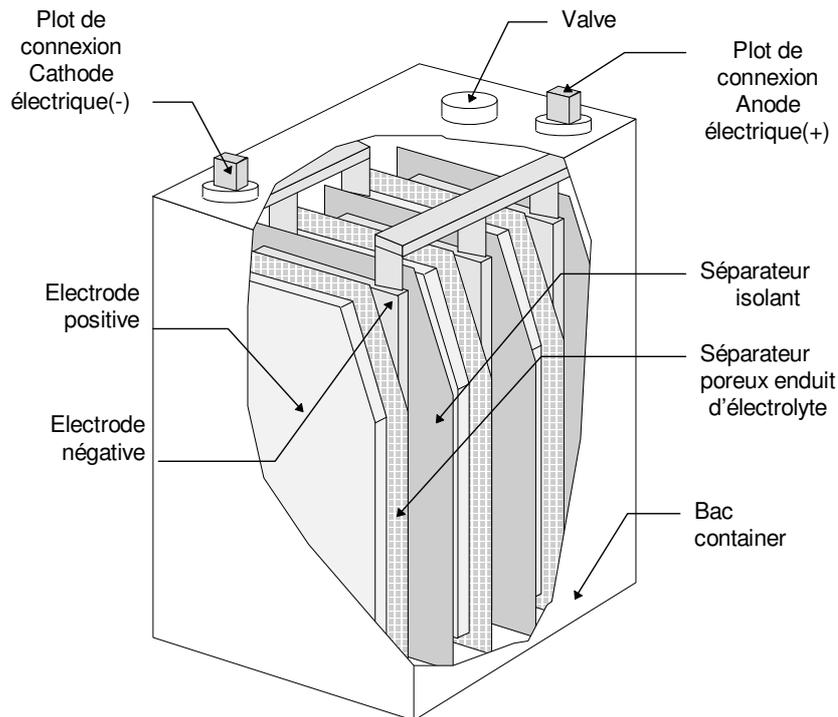
Figure 5-13 « Equation chimique globale de la batterie plomb (5.80.) »



5.3.3 Constitution

Une batterie est constituée d'une suite d'éléments. Chaque élément est constitué de plaques de plomb séparées entre elles par des séparateurs imbibés d'électrolyte gélifié (acide chlorhydrique). Le tout est assemblé dans un bac en plastique. La connexion électrique entre les plaques est réalisée de manière à obtenir le nombre d'éléments en série nécessaire pour générer la tension désirée (environ 2V par éléments).

Figure 5-14 « Constitution d'une batterie plomb étanche »



- **Les plots de connexion**

Ils sont le lien entre l'intérieur de la batterie et l'installation extérieure. Ils assurent l'interconnexion des plaques de plomb des éléments.

- **Le bac conteneur**

Généralement en ABS, il est résistant aux chocs ainsi qu'à l'acide, retardant à la flamme. Il est conçu pour résister à de grandes variations de la pression interne durant les différents cycles de fonctionnement.

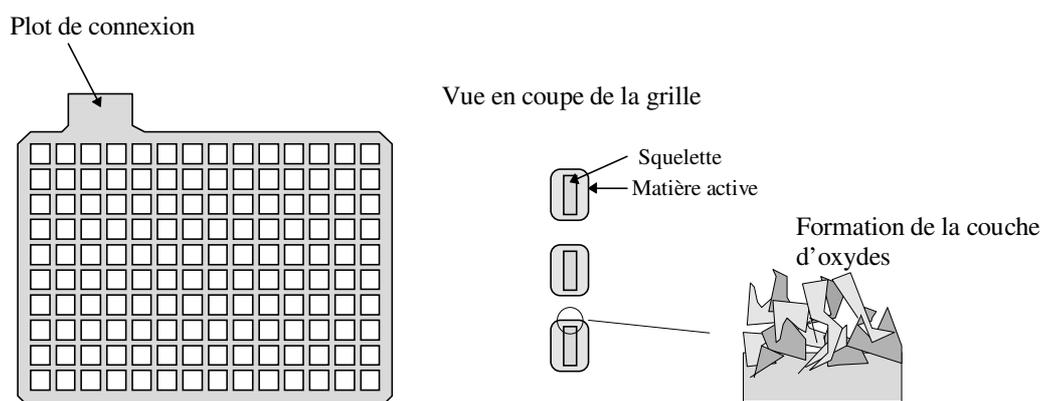
- **Les valves**

Chaque cellule possède une valve de sécurité pour permettre l'échappement des gaz lorsque la pression interne est trop importante. Cette limite se situe au environ de 0.3 atmosphère (30 kPa).

- **Les électrodes**

Elles sont constituées d'une grille d'alliage de plomb (le plus neutre possible) empâtée avec un mélange d'oxydes de plomb dont la préparation varie avec les constructeurs. De manière à augmenter la surface d'échange pour les réactions chimiques, les oxydes de plomb sont mélangés puis fixés sur la grille de manière à former une électrode poreuse.

Figure 5-15 « Constitution d'une électrode »



La grille

Elle sert de support à la matière active et assure la conduction des électrons. Sa forme est très importante car elle permet de définir la surface de l'électrode et le volume de la couche de matière active.

Exemple :

Selon l'application cette électrode peut être de forme plane (démarrage, éclairage) ou tubulaire (stationnaire, traction). Une électrode fine et plane a l'avantage de fournir de fort courant tandis qu'une électrode tubulaire présente une meilleure tenue mécanique en cyclage.

Elle doit être aussi neutre que possible de manière à ne pas être altérée et déformée par les réactions chimiques. Elle est constituée d'un matériau aussi inattaquable que possible. Les plus utilisés sont les alliages de plomb/antimoine ($Pb+3\%Sb$) ou plomb/calcaim et étain ($Pb0+1\%Ca+1Sn$ [ABD85]) qui ont les caractéristiques suivantes :

Tableau 5-4 « Les alliages à base d'antimoine » d'après [LAK97]

Elément de l'alliage	Effet bénéfique	Effets négatifs
Antimoine faible (0,8-3 %) fort (3-11%)	Améliore la capacité de l'électrode positive à fournir des décharges profondes. Augmente la résistance de la grille	Crée un phénomène d'auto décharge Augmente la surcharge de courant causant la perte d'eau
Arsenic (0,05-0,3 %)	Améliore la résistance à la déformation des grilles	Risque possible de génération durant les surcharges
Sélénium (0,015-0,04 %) (Sulfure de cuivre)	Produit des grains fins et ronds élimine les craquelures Réduit la corrosion	Un mauvais contrôle de la température lors de la coulée élimine cet élément
Etain (0,05-0,5%)	Améliore la coulée	

Tableau 5-5 « Les alliages à base de calcium » d'après [LAK97]

Elément de l'alliage	Effet bénéfique	Effets négatifs
Calcium faible (0,03-0,09) fort (0,1-0,18%)	Améliore la conductivité électrique Diminue les phénomènes d'autodécharge	Difficile à doser et mélanger dans l'alliage en fusion (problème d'oxydation) Diminue la résistance au décharge profonde
Etain (0,25-2%)	Améliore la coulée Augmente les caractéristiques mécaniques décroit la polarisation de l'électrode positive	Coût
Aluminium (0,01-0,03%)	prévient la perte de calcium durant la coulée de la grille	
Argent (0,015-0,045%)	Augmente la résistance à la corrosion et	Très cher Augmente la fragilité des grilles

La matière active positive

Les plaques positives sont recouvertes de pâte, comportant généralement un quart de litharge⁷ (PbO) pour trois quarts de minium (Pb₃O₄), humectée d'une solution sulfurique à 15°B. Au cours de la décharge, des cristaux de sulfate de plomb (PbSO₄) remplacent progressivement le dioxyde de plomb. Cette transformation s'accompagne d'une importante variation de volume (+85% environ).

La matière active négative

Pour les plaques négatives, les proportions sont de ¼ de Pb₃O₄ pour ¾ de PbO. Diverses substances sont ajoutées aux mélanges afin d'augmenter la porosité des matières actives. La décharge et la production de sulfate de plomb produit une variation de volume de +168%.

• **L'électrolyte**

Son rôle est double, il génère le potentiel de l'électrode et assure le transport de l'électricité par conduction ionique. Il est formé d'eau distillée et d'acide sulfurique (H₂SO₄). La concentration d'acide varie pendant le fonctionnement. En fin de charge, la densité est de 1,2 à 1,38 selon les conditions d'emploi de l'accumulateur. A la fin de la décharge, la densité est plus faible mais ne doit pas descendre en dessous de 1,12 afin de ne pas faire fonctionner les plaques dans des conditions défectueuses.

Théoriquement, la concentration optimale d'acide sulfurique est celle qui permet d'atteindre le maximum de la capacité d'un accumulateur (définie pour une tension de fin de décharge fixée). Cette capacité passe par un maximum lorsque la concentration d'acide utilisée correspond au minimum de résistivité de l'électrolyte. En réalité, cette concentration optimale d'acide est adaptée en fonction du régime de décharge.

⁷ litharge : Oxyde de plomb fondu et cristallisé (PbO), de couleur rouge-orangé

Exemple : Pour les régimes lents, la diffusion de l'acide au sein de la matière active s'opère régulièrement, on aura donc intérêt à utiliser la concentration du minimum de résistivité (densité=1,226). Pour les régimes élevés le transfert de matière à l'intérieur des plaques est limité, de ce fait une concentration d'acide plus élevée permettra une meilleure utilisation des matières actives (densité=1,38).

- **Les séparateurs**

- Le séparateur poreux

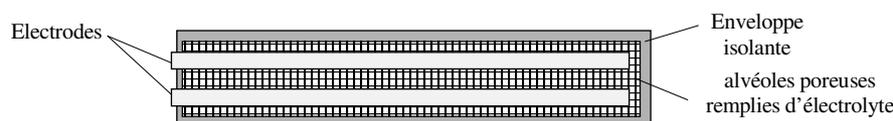
Pour des raisons d'encombrement et de réduction de la résistance interne (diminution du chemin à parcourir par les ions), les plaques positives et négatives sont très proches les unes des autres ($d \leq 10\text{mm}$). Aussi, ce type de séparateur est placé entre les deux électrodes afin d'éviter les court-circuit. Il sert également de support à l'électrolyte gélifié. Il est réalisé en microfibrilles de verre très poreux afin de favoriser au maximum la diffusion de l'oxygène (ce qui permet de maintenir une résistance interne faible et facilite le cycle de recombinaison de l'oxygène). Ses caractéristiques principales sont :

- une grande résistivité électrique,
- une bonne porosité aux ions de manière à favoriser au maximum la diffusion de l'oxygène,
- une bonne résistance chimique à l'acide sulfurique.

- Le séparateur isolant

Il forme une poche autour de l'élément et assure l'isolation galvanique entre les éléments.

Figure 5-16 « Constitution d'un élément »



Ces séparateurs sont généralement doublés d'une grille gaufrée en matière élastique dans le but de maintenir en pression la matière active lors des fortes variations de volume que subissent les électrodes.

5.4 Les caractéristiques de la batterie plomb

Les paramètres de la batterie peuvent se classer en deux groupes :

- *les accessibles* représentés par les données physiques visibles et mesurables depuis l'extérieur de la batterie (température du bac, tension, courant et impédance, quantité d'énergie stockée). Ce sont ces grandeurs qui intéressent l'utilisateur et qui servent à définir les caractéristiques des accumulateurs. Parmi ces grandeurs, nous différencierons les grandeurs *externes* (courant, tension) et *internes* (résistance, état de charge).

- les *inaccessibles* qui sont des grandeurs internes qui touchent la chimie et représentent l'état de l'accumulateur (quantité de matière active, densité de l'électrolyte, pression interne, porosité et tortuosité de l'électrode). Ces derniers sont généralement inaccessibles et non mesurables en fonctionnement.

L'évolution de ces paramètres est fonction de facteurs d'influence liés aux conditions d'utilisation et principalement la densité de courant et la température. Ils sont également soumis à de lents phénomènes d'usure conduisant à la dégradation des performances de l'accumulateur. Ces altérations sont directement liées aux événements passés de la batterie.

5.4.1 La F.E.M

La valeur de la FEM du générateur de tension parfait équivalent elle est égale à la tension en circuit ouvert ou tension d'équilibre U_0 .

L'application de la relation thermodynamique permet de calculer la force électromotrice d'un accumulateur si l'on connaît les réactions chimiques productrices d'énergie électrique. A la réaction de double sulfatation correspond une variation d'enthalpie de 85200 cal pour une concentration normale d'acide sulfurique; d'autre part le coefficient de température a pour valeur 4.10^{-4} V/degré. Ces valeurs donnent une FEM d'environ 2V qui est peu différente de celle mesurée dans les conditions expérimentales. Cette coïncidence entre les valeurs théoriques et mesurées est l'un des meilleurs argument en faveur de la théorie de la double sulfatation.

La force électromotrice de l'accumulateur dépend de la concentration de l'électrolyte en contact avec les électrodes et de la température [BUL91], [BIS92].

Figure 5-17 « Les paramètres de la FEM »

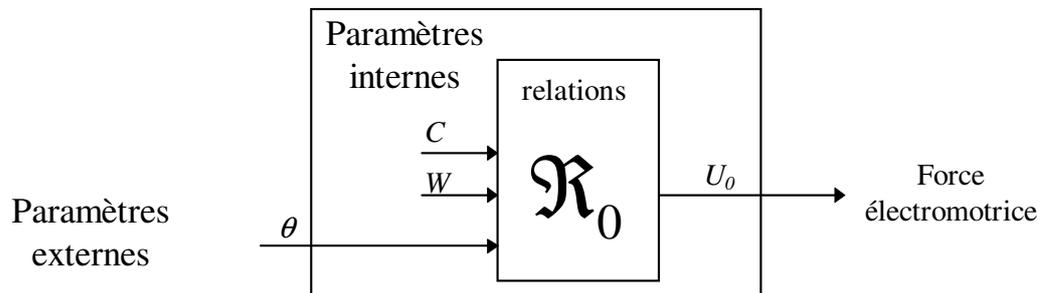


Figure 5-18 « Variation de la tension d'équilibre de la pile $PbO_2/H_2SO_4/Pb$ en fonction du pourcentage de masse de H_2SO_4 à $T=25^\circ C$ » d'après [BIS92]

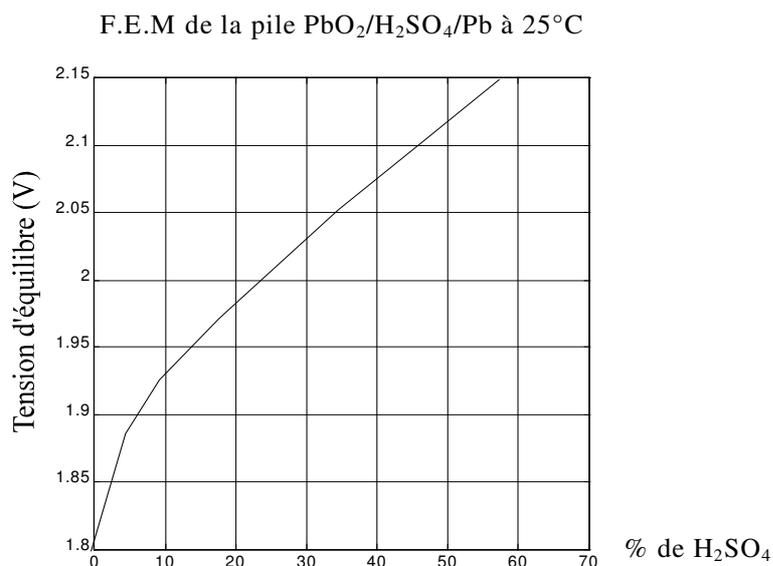
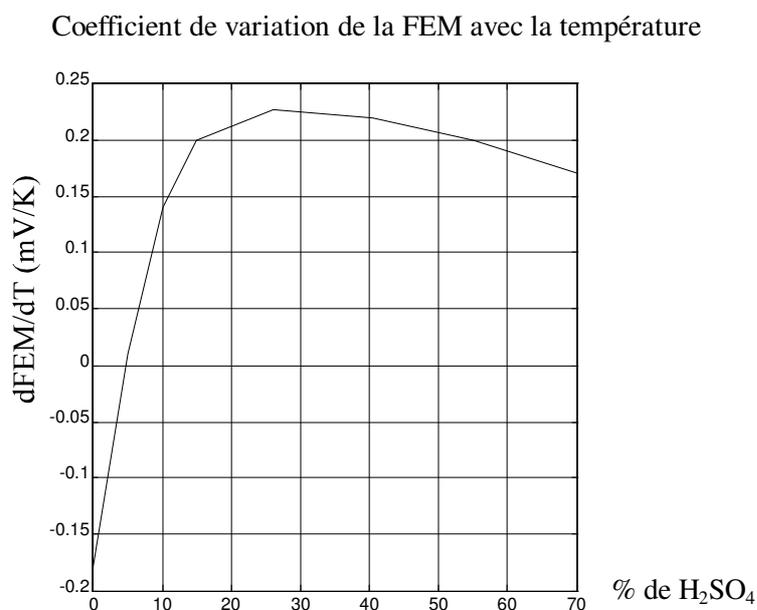


Figure 5-19 « Coefficient de variation en température de la tension de la pile $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$ » d'après [BIS92]



Les caractéristiques de la pile au plomb ne correspondent pas exactement à celle de l'accumulateur au plomb industriel qui est légèrement supérieure. Pour les concentrations d'acide rencontrées en cours de fonctionnement, le pourcentage en masse de H_2SO_4 (W) est compris entre 10 et 40%, ce qui correspond à une variation de tension d'environ 1,9V à 2,2V. Les approximations suivantes sont celles utilisées communément par les constructeurs [BIS92].

Dans cet intervalle U_0 peut être représenté par une droite et $\frac{\partial U_0}{\partial T}$ par une parabole

$$U_0(25^\circ\text{C}) = C_1W + C_2 \quad (5.81.)$$

$$\frac{\partial U_0}{\partial T} = aW^2 + bW + c \quad (5.82.)$$

Une bonne concordance avec la réalité est obtenue avec :

$$10 \cdot 10^{-3} \text{ V} \leq C_1 \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ V} \quad \text{et} \quad C_2 \approx 1,9 \text{ V}$$

$$a = 3,458 \cdot 10^{-7} \text{ V}^\circ\text{C}^{-1} \quad b = 1,770 \cdot 10^{-5} \text{ V}^\circ\text{C}^{-1} \quad c = 1,565 \cdot 10^{-5} \text{ V}^\circ\text{C}^{-1}$$

Le potentiel d'équilibre de la cellule $\text{PbO}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Pb}$ s'écrit alors :

$$U_0(W, T) = U_0^{25^\circ\text{C}}(W) + \frac{\partial U_0^{25^\circ\text{C}}}{\partial T}(T - 25) \quad (5.83.)$$

Dans la gamme des températures ambiantes, la déviation fonction de la température est très faible (environ 10 mV pour un $\Delta T = 50^\circ\text{C}$), le terme $\frac{\partial U_0}{\partial T}$ est donc habituellement négligé. De plus les valeurs fournies par la littérature concernent des matériaux très pur contrairement aux matériaux utilisés dans les accumulateurs industriels qui contiennent des éléments susceptibles d'introduire des différences (Antimoine, calcium).

La forme simplifiée retenue pour la description de la tension d'équilibre est alors :

$$U_0 = P_1 \cdot W + P_2 \quad (5.84.)$$

P_1, P_2 : Ce sont des paramètres estimés que l'on peut rapprocher aux valeurs C_1 et C_2 fournies par la littérature.

W : Pourcentage de masse de H_2SO_4 .

Pour rapprocher cette relation de la caractéristique fournie par les constructeurs $U_0 = f(Ah \text{ déchargés})$, il faut exprimer W en fonction du nombre d'Ampère heure.

La proportion en masse d'acide W est obtenue par :

$$W = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{Qd}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{Qd} + M_{\text{H}_2\text{O}}^{Qd}} \quad (5.85.)$$

Les masses d'acide et d'eau sont liées au nombre d'ampère heure déchargé Qd :

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{Qd} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 - M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{3600}{F} Qd \quad (5.86.)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}}^{Qd} = M_{\text{H}_2\text{O}}^0 + M_{\text{H}_2\text{O}} \frac{3600}{F} Qd \quad (5.87.)$$

Nous obtenons :

$$W_{Qd} = \frac{1}{1 + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,67Qd}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 - 3,66Qd}} \quad (5.88.)$$

Avec

Qd : Quantité d'Ampère-heure déchargés

M_i^{Qd} : Masse de produit i après Qd Ah déchargés

M_i^0 : Masse de produit i initiale

M_i : Masse molaire du produit i (Kg)

Remarque:

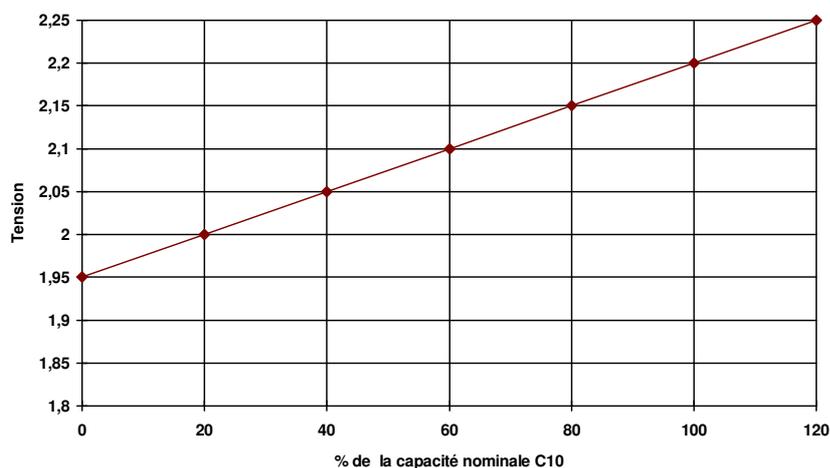
Certains auteurs [SZA96] simplifient ces relations à température ambiante en calculant la tension à circuit ouvert en ajoutant la valeur de la densité de l'électrolyte avec une constante :

$$U_0 = W + K \quad (5.89.)$$

Où K est une constante donnée à 0,84V pour 25°C.

Ce qui permet de relier la caractéristique de U_0 à la quantité d'électricité stockée Q_s .

Figure 5-20 « Exemple d'une caractéristique constructeur simplifiée $U_0=f(Q_s)$ » [FIA95]



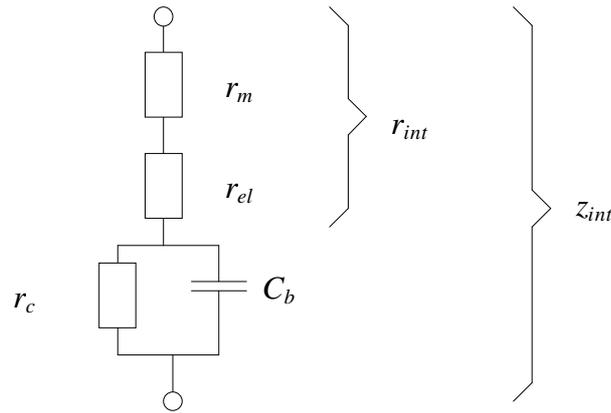
5.4.2 L'impédance interne

Cette grandeur est fréquemment employée pour évaluer les caractéristiques des accumulateurs car elle est directement liée à l'état des éléments et fait intervenir la plupart des événements électrochimiques. Bien que des modèles sophistiqués de l'impédance interne existent, nous retiendrons un modèle du circuit composé :

- d'une résistance série r_{int} regroupant la résistance ohmique des matériaux r_m et la résistance électrochimique r_{el} (assimilation des surtensions à une résistance),
- d'un condensateur C_b représentant l'effet capacitif des différentes plaques en vis à vis,
- d'une résistance non linéaire représentant la résistance de contact entre les plaques et l'électrolyte.

Les effets inductifs sont négligés.

Figure 5-21 « Schéma simplifié d'une impédance d'un accumulateur »



5.4.2.1 La résistance interne r_{int}

Les chutes de tension dues à la résistance interne et à la résistance électrochimique sont communément regroupées sous la notion de résistance interne. Sa caractéristique est très difficile à donner car sa valeur est fonction des matériaux utilisés (finesse des plaques, matériaux de séparation, électrolyte), de l'état des composants, de la température, de la charge de la batterie et de la densité de courant. Elle est obtenue par:

$$r_{int} = r_{elec} + r_{const} \quad (5.90.)$$

Avec

- r_{int} : résistance interne équivalente de la batterie,
- r_{elec} : résistance équivalente des réactions électrochimiques,
- r_{const} : résistance de la batterie due aux matériaux et à la construction.

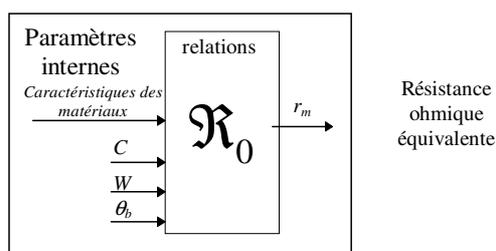
La valeur de la résistance interne d'un accumulateur en bon état est relativement faible (quelques miliohms). Sa mesure fait appel à des méthodes de mesure en courant continu.

- **La résistance des matériaux r_m**

Elle est constituée de l'ensemble des résistances ohmiques des éléments traversés. Elle est généralement donnée à température ambiante et à charge nominale (100% C_n). Elle est principalement due à la résistance de l'électrolyte.

$$r_{\Omega} = \sum \frac{d}{S \cdot \sigma_{mat}} \quad (5.91.)$$

Figure 5-22 « Les paramètres de la résistance électrochimique »



Sa mesure peut être réalisée en utilisant des techniques en courant continu ou en courant alternatif dans une gamme de fréquence où la réponse de l'accumulateur est relativement plane (50 à 300Hz) et en négligeant la phase des signaux.

La résistance des conducteurs

Elle est obtenue en calculant la résistance des matériaux. Cette résistance augmente avec l'apparition de sulfate de plomb sur les grilles. La conductivité de l'oxyde de plomb PbO_2 est d'environ $\sigma_{PbO_2} = 250 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

La résistance de l'électrolyte

La plage de concentration utilisée (16 à 37%) assure une dissociation presque totale (presque 100%) de l'acide sulfurique en H^+ et HSO_4^- et dans de bien plus faible proportion en $2H^+$, SO_4^{2-} ce qui permet d'obtenir une résistivité très faible de l'électrolyte. Cette résistivité varie avec la concentration et passe par un minimum pour une solution de 30% environ. Les électrolytes des accumulateurs industriels ont une concentration comprise entre 25 et 37%, ce qui leur assure les meilleures conditions de conductibilité. La conductivité de l'acide sulfurique H_2SO_4 à $25^\circ C$ est d'environ $\sigma_{H_2SO_4} \leq 1 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

D'une façon empirique, les variations de conductivité de l'électrolyte peuvent être représentées par la fonction suivante [XXXxx]:

$$\sigma(W, T) = K_T \exp(a \cdot W^b (W - W_0)^2) \quad (5.92.)$$

avec

- T : température en $^\circ C$
- W : pourcentage en masse de H_2SO_4
- K_T : influence de la température de la forme

$$K_T = c \cdot T + d \quad (5.93.)$$

- W_0 : pourcentage en masse du maximum de conductivité, le terme est de la forme

$$W_0 = e \cdot T + f \quad (5.94.)$$

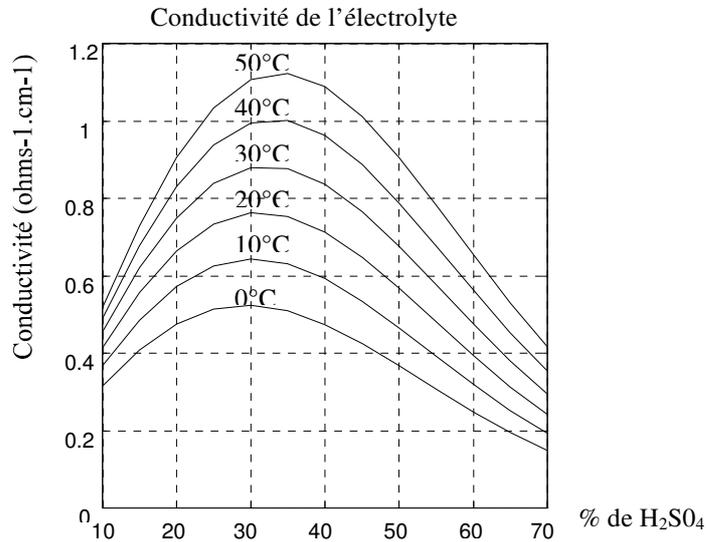
- a, b, c, d, e, f : constantes réelles .

Pour une batterie au plomb avec un électrolyte à base de H_2SO_4 ces constantes prennent les valeurs :

$$a = -2,61 \cdot 10^{-3} ; b = -0,288 ; c = 0,012 ; d = 0,5238 ; e = 0,091 ; f = 29,47$$

L'allure générique de la caractéristique est alors de la forme :

Figure 5-23 « Conductivité de l'électrolyte d'une pile $PbO_2/H_2SO_4/Pb$ »



La résistance de contact

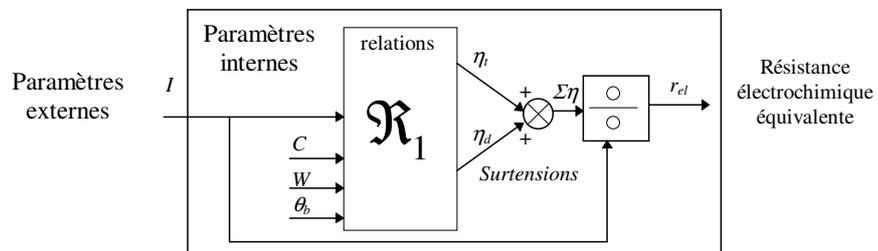
Elle est constituée par les soudures et les connexions externes. Elle contribue à environ 15 à 20% de la résistance ohmique.

• **La résistance électrochimique r_{el}**

Elle peut être évaluée par la mesure de la chute de tension initiale de la tension au début de la décharge.

$$r_{el}(t) = \frac{\sum \eta(i(t))}{i(t)} \tag{5.95.}$$

Figure 5-24 « Les paramètres de la résistance électrochimique »



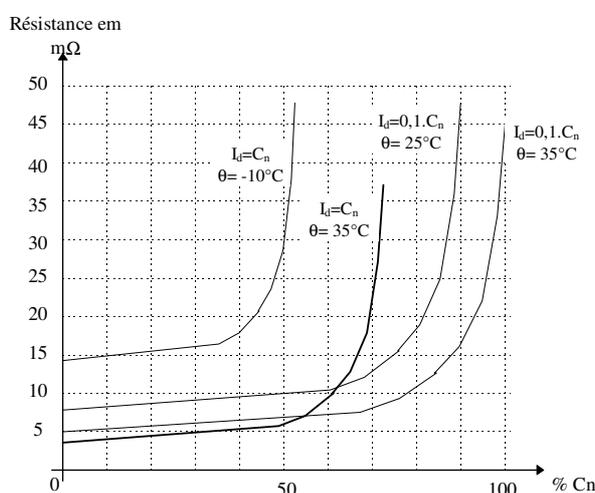
Les méthodes en courant alternatif ne mesurent pas cette résistance de transfert de charge. Cette résistance de transfert de charge est fonction de la température et de la composition de l'acide et plus particulièrement de la densité de courant.

Exemple : à un taux de charge en 15 mn, la résistance ohmique représente environ 40% de la résistance interne, avec une résistance de transfert de charge égale à 60%. Au taux de décharge en 8h, la proportion de la résistance ohmique chute à 5%.

• **Evolution de la résistance interne**

Sa valeur est la plus à pleine charge de l'accumulateur. Ce phénomène est lié à l'augmentation de la résistance de l'électrolyte et principalement à celle des électrodes (phénomène de sulfatation). La valeur de la résistance interne croît également rapidement avec la diminution de la température, ce qui est principalement du au changement de résistance de l'électrolyte.

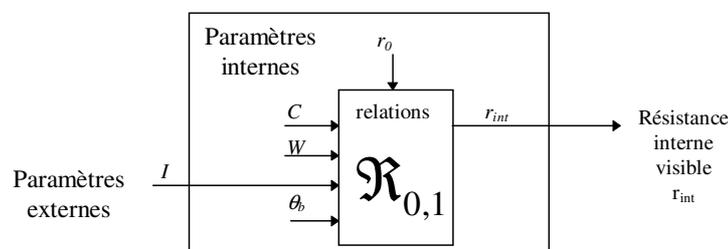
Figure 5-25 « Allure de $r_{int}=f(\text{Capacité})$ au couple (I_{decharge} , température) ».



La résistance interne peut donc être décrite comme une résistance ohmique fixe à laquelle s'ajoute un terme lié à la densité de courant, la température, la quantité de matière active et la densité d'acide (relié à la capacité stockée).

$$r_{int}(t) = r_{o_{int}} + r \cdot f(\theta(t), W(t), C(t), I(t)) \tag{5.96.}$$

Figure 5-26 « Les paramètres de la résistance interne »



Les approximations couramment utilisées simplifient cette relation en négligeant l'effet de la température, en remplaçant le terme fonction de la quantité de matière active W et de la concentration d'acide C par la capacité stockée Q_s et en utilisant une valeur de r_{el} fonction de i .

$$r_{\text{int}}(t) = r_{o_{\text{int}}} + r \cdot f(Q_s(t)) = r_{o_{\text{int}}} + r \cdot f\left(\int_{t_0}^t i(t) \cdot dt\right) + r_{el}(i(t)) \quad (5.97.)$$

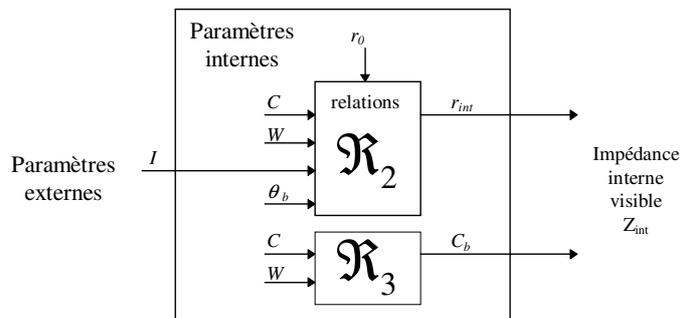
5.4.2.2 L'impédance

L'impédance interne de la batterie est donnée à une fréquence ou une plage de fréquence. Elle contient des informations supplémentaires à la résistance interne, car sa valeur fait intervenir le condensateur équivalent C_b représentatif de l'état de l'électrolyte et des électrodes.

- **Le condensateur équivalent C_b**

Il représente le condensateur électrochimique formé par les plaques et l'électrolyte. Sa valeur est représentative de l'état de ces derniers. Sa valeur peut atteindre 1,3 à 1,7 Farads pour 100 Ah. La valeur du condensateur est déduite de la phase des signaux courant et tension si la résistance ohmique est identifiée.

Figure 5-27 « Les paramètres de l'impédance interne »



5.4.3 La température

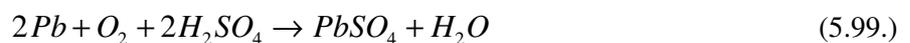
Elle intervient directement sur les phénomènes électrochimiques en agissant sur la mobilité des ions (conductivité de la solution et cinétique des phénomènes de transfert). Elle est très influente sur les caractéristiques des batteries [BAI76].

- **Les événements thermiques au sein de la batterie**

Lors de l'électrolyse, 18g d'eau décomposés donne 117k cal (49kJ) de chaleur qui sont éliminées lors de la libération des gaz dans l'atmosphère dans les batteries plomb ouvertes [WHI96].



Mais sur les batteries plomb étanches, l'oxygène migre de l'électrode positive à l'électrode négative pour se recomposer avec l'hydrogène en eau.



Ce cycle ne permet pas d'éliminer aussi facilement les calories générées, car l'évacuation s'effectue par conduction avec les éléments et les parois de la batterie. A ces effets s'ajoutent les pertes par effet joule qui peuvent atteindre des valeurs très importantes en régime de courant impulsionnel. Il en résulte un risque d'emballement thermique dans certaines conditions d'utilisations nécessitant une forte activité électrochimique (nécessité de pointes répétées de courant : véhicule électrique, recharge ultra-rapide). Ce risque existe à partir d'une température interne de 60 ou 70°C [BAR94].

• **Il est possible de différencier 3 températures**

- La température nominale θ_n qui correspond à la température de référence utilisée pour l'établissement des caractéristiques de la batterie par le constructeur. Elle se situe généralement à 20 ou 25°C.
- La température ambiante θ_a d'utilisation qu'il est conseillé de rapprocher autant que possible de la température de référence.
- La température interne de la batterie θ_b . Elle est le résultat des calories générées par les différentes réactions électrochimiques et par effet Joule.

Cette température peut être rendue accessible par un capteur interne à la batterie, mais elle est généralement mesurée par un capteur externe en contact avec un plot de connexion ou le bac de l'accumulateur. Dans ce cas, les hypothèses posées sont que la température de la batterie est homogène et que la température mesurée correspond à la température interne apparaissant avec un retard dû à la conduction thermique des matériaux. Le modèle le plus simple pour la représentation du transfert de chaleur est une relation du premier ordre similaire à celle utilisée en protection par image thermique.

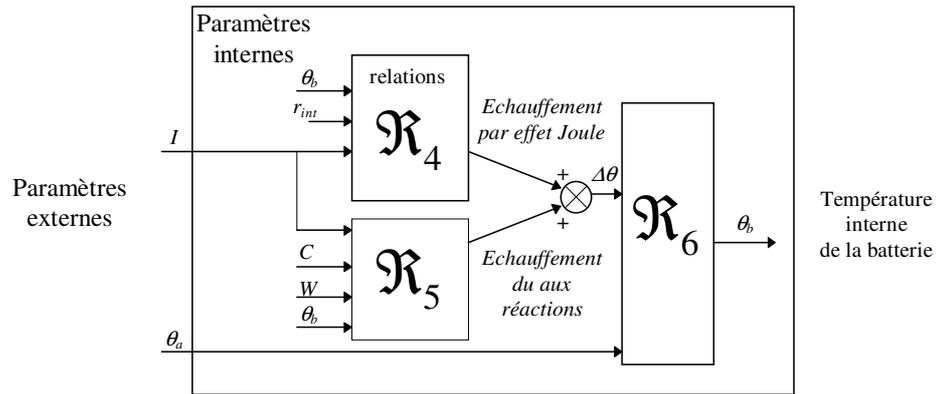
L'échauffement de la batterie correspond à l'élévation de température par rapport à la température ambiante :

$$\theta = \theta_b - \theta_a \quad (5.100.)$$

$$\theta = \theta_i e^{-\frac{t}{Tr}} \text{ avec } Tr \text{ constante de temps de refroidissement.} \quad (5.101.)$$

Remarque : Si la température interne est supérieure à θ_n les échanges chimiques de libération de l'énergie sont favorisés ce qui a tendance à augmenter les performances de la batterie en décharge, mais qui diminue son aptitude à assimiler le courant lors de la charge. La réciproque est vraie lorsque θ_b est inférieure à θ_n . Dans tous les cas, cette température ne devra pas dépasser les limites minimum et maximum données par le constructeur (aux environs de -35 à +45°C).

Figure 5-28 « La température de la batterie »



• **Influence lors de la charge**

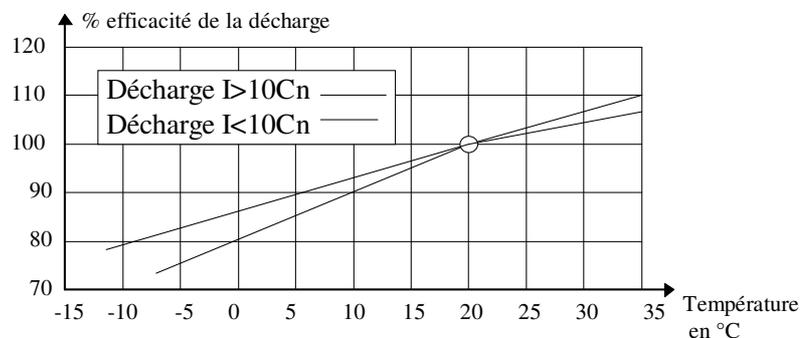
Pour effectuer une charge dans de bonne condition, les constructeurs préconisent une tension de charge de 2,27V par élément qu'il est nécessaire de compenser la valeur de la tension de charge en fonction de la température pour compenser le terme $\left(\frac{dU_0}{dT} \right)_p$. Une tension trop faible se traduira par un mauvais transfert de l'énergie du chargeur vers l'accumulateur et une tension trop élevée induira des dégagements gazeux préjudiciables.

• **Influence lors de la décharge**

La capacité utilisable augmente avec la température de l'élément. Ce fait s'explique d'une part, avec l'augmentation du coefficient de diffusion des solutions d'acide sulfurique (+2,4%/°C), d'autre part avec la baisse de la résistivité de l'électrolyte pour les concentrations généralement employées. Inversement, en basse température, la capacité disponible est nettement moins importante.

L'influence de la température se traduit par un facteur de correction en fonction de la température à appliquer à la capacité stockée Q_s . La valeur du courant de décharge à une influence limitée, cependant une correction peut être appliquée dans le cas de décharge à très fort courant.

Figure 5-29 « Efficacité de la décharge en fonction de la température $n_d(\theta_b)$ »



5.4.4 La densité de courant

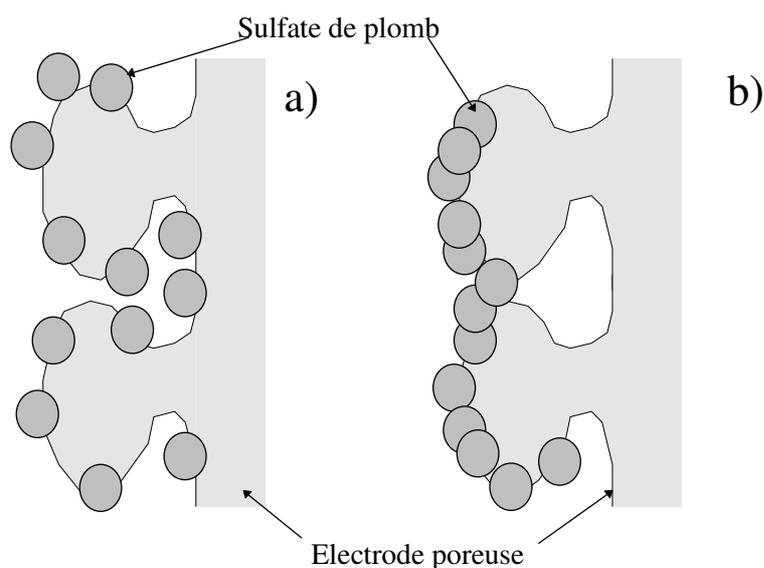
Outre son action sur les surtensions η_d et η_t se traduisant par des pertes, la densité de courant à une forte influence sur la transformation des électrodes et la distribution des matériaux.

- **Influence sur la distribution de l'oxyde de plomb** [SUN82] [WON81a]

La densité de courant a une forte influence sur la distribution d'oxyde de plomb sur une plaque en fonction du régime de décharge :

- Lors d'une décharge lente (figure a), l'oxyde de plomb de l'électrode poreuse est consommée uniformément. Cette consommation peut atteindre 60 à 80% de la matière active.
- Lors d'une décharge rapide, les réactions se font superficiellement sur les surfaces des électrodes. Le sulfate de plomb crée alors une couche protectrice qui protège l'oxyde de plomb et empêche sa consommation. Il en résulte une forte diminution de la capacité utilisable.

Figure 5-30 « Influence de la densité de courant sur la consommation d'une électrode » d'après [PLA85]

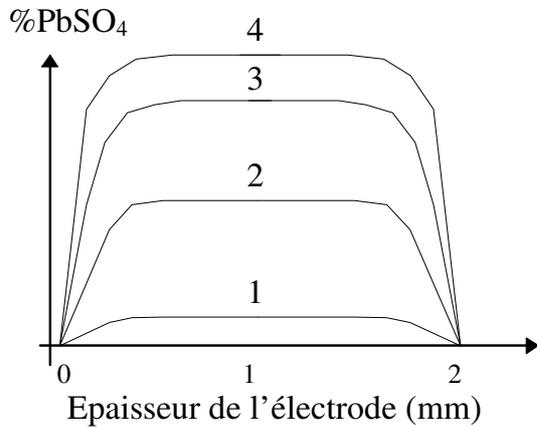


La figure c montre la distribution de sulfate de plomb dans une électrode pour différents états de charge de l'accumulateur avec comme hypothèse une densité de courant de charge faible.

La figure d montre l'influence de la densité de courant lors de la décharge. Pour de faible courant de décharge, la distribution de PbSO_4 est quasiment uniforme, mais pour de plus forte densité de courant ($i > 50 \text{ mA/cm}^2$), la réaction se déroule de façon non-homogène en privilégiant la face externe de l'électrode.

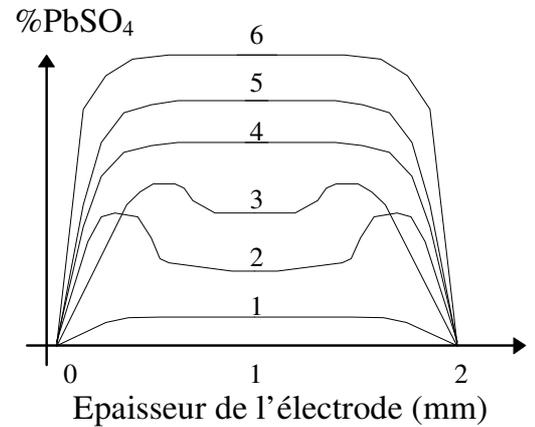
Figure 5-31 « Influence de la densité de courant sur la répartition de PbSO₄ à l'intérieur de l'électrode » d'après [BIS92]

c) Distribution de PbSO₄ pour différents régimes de charge



- 1 chargée
- 2 50% chargée
- 3 75% chargée
- 4 100% chargée

d) Distribution de PbSO₄ pour différents régimes de décharge



- 1 chargée
- 2 déchargée à 180 mA/cm²
- 3 déchargée à 60 mA/cm²
- 4 déchargée à 30 mA/cm²
- 5 déchargée à 6 mA/cm²
- 6 déchargée à 1,5 mA/cm²

La capacité récupérable diminue lorsque l'intensité de décharge croît. En effet, la quantité d'acide nécessaire par unité de temps, à l'intérieur de la matière active est proportionnelle à l'intensité du courant de décharge. Comme la diffusion amène par unité de temps une quantité d'acide inversement proportionnelle à la longueur des pores, les réactions chimiques se poursuivent d'autant moins profondément que l'intensité de décharge est élevée. La formule empirique de PEUCKER permet d'établir la relation :

$$Q_r = Cn \left(\frac{I_0}{I_r} \right)^{(k-1)} \quad (5.102.)$$

où

k : coefficient caractérisant le type d'élément généralement $1,2 \leq k \leq 1,6$.

Cn : capacité de référence (connue)

I_0 : régime de référence (connu)

Q_r : capacité pour le régime de décharge I_r

La prise en compte par les constructeurs lors de l'établissement des caractéristiques d'un accumulateur de la densité de courant est réalisée en utilisant le taux de charge/décharge K_I . Ce taux de

charge/décharge est un moyen de normaliser les courbes caractéristiques de la batterie. Il est obtenu par division de la valeur du courant dans la batterie en Ampère par la valeur de la capacité nominale C_n en Ampère-heure définie dans les conditions initiales du constructeur.

$$K_I = \frac{I}{C_n} \quad (5.103.)$$

Les taux les plus utilisés sont :

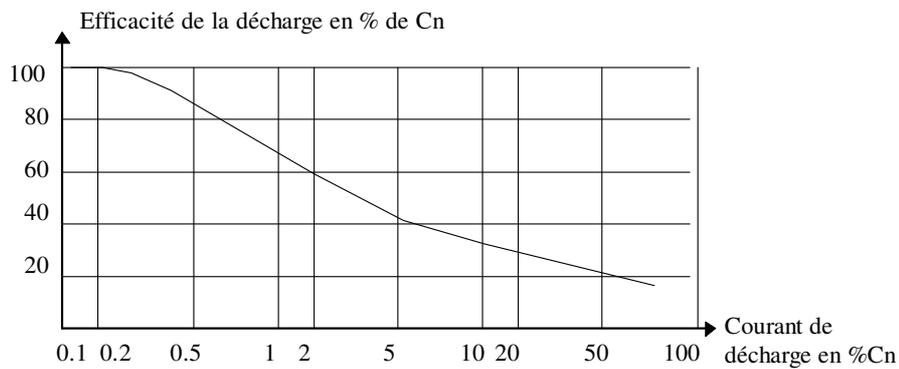
- Le taux de charge : $K_{Ich} = I_{ch}/C_n$ (5.104.)

- Le taux de décharge : $K_{Idch} = I_{dch}/C_n$ (5.105.)

• **Influence lors de la décharge**

La courbe suivante présente l'allure de la caractéristique donnant la capacité récupérable en fonction du taux de décharge.

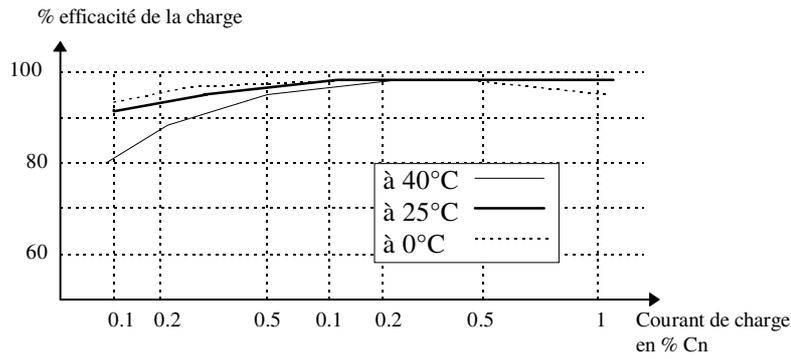
Figure 5-32 « Efficacité de la décharge en fonction du courant de décharge K_{Idch} »



• **Influence lors de la charge**

La correction à effectuer en fonction du courant de charge dépend également de la température. Nous observons sur cette caractéristique de mauvais rendements pour les courants de charge faible. Cette zone correspond au cas de fin de charge de la batterie qui n'absorbe un courant que pour entretenir sa charge.

Figure 5-33 « Efficacité de la charge en fonction du courant de charge et de la température η_i »

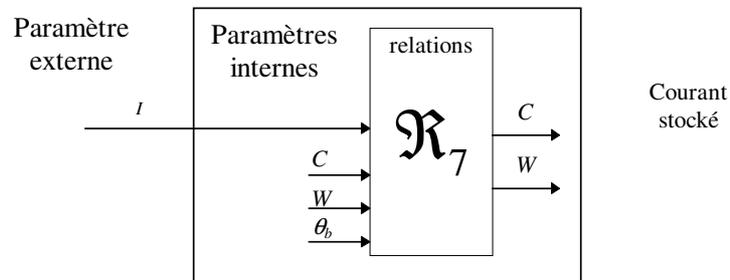


5.4.5 L'état de charge

- **L'accumulation du courant**

Elle est représentée par la régénération de la matière active disponible et de l'électrolyte. Cette régénération peut être quantifiée en évaluant le nombre d'électrons utilisés pour les réactions chimiques, ce qui peut être réalisé en comptant la quantité d'ampères par unité de temps, corrigé en fonction des paramètres d'influence qui sont principalement la densité de courant, la température et le niveau de charge de l'accumulateur.

Figure 5-34 « Les paramètres de l'accumulation du courant »



La fonction représentant le niveau de charge peut donc être considérée comme un intégrateur de l'intensité corrigée.

$$C_s = \int_{t_0}^{t_1} n(I(t), C_s(t), \theta(t)) \cdot t \cdot dt \quad (5.106.)$$

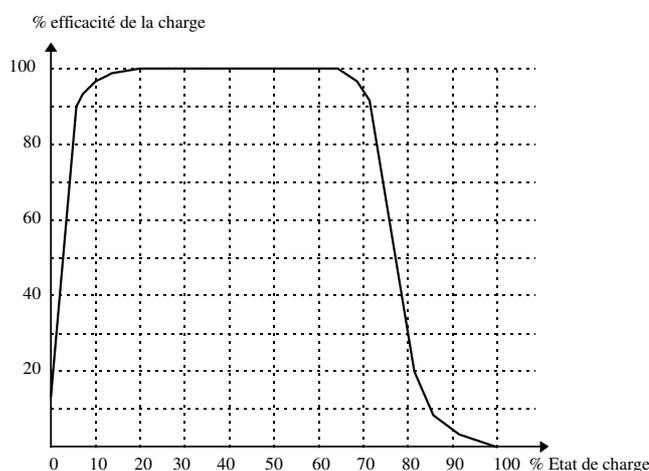
L'évaluation du niveau de charge de l'accumulateur est réalisée dans un environnement nominal utilisé comme référentiel.

- **Influence de l'état de charge**

L'influence de l'état de charge de la batterie se traduit par un très mauvais rendement lorsque la batterie est totalement déchargée (cas des décharges profondes). Une fois le processus de recharge amorcé, l'influence de la capacité stockée disparaît pour ne réapparaître qu'en fin de charge où toute la matière

accessible a été réactivée. Ce cas correspond à la fin de charge, la batterie stocke de moins en moins d'énergie. Le rendement devient nul à pleine charge.

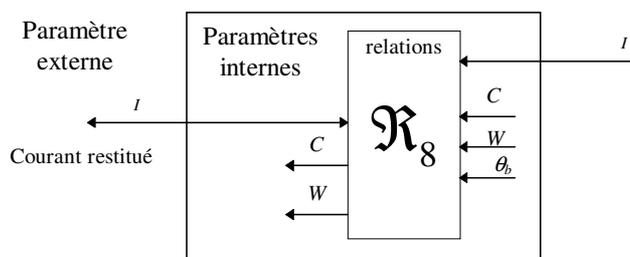
Figure 5-35 « Efficacité de la charge en fonction de l'état de charge : η_c »



• **La restitution du courant**

Si la restitution du courant s'effectue dans d'autres conditions que celles de référence, il est également nécessaire de convertir le paramètre de la capacité stockée normalisée C_s dans le nouveau contexte. Cela s'effectue en calculant les influences de la température et du courant de décharge.

Figure 5-36 « Les paramètres de la restitution du courant »



Le résultat de ce calcul est la capacité récupérable C_r que peut consommer l'utilisateur dans les conditions actuelles.

$$C_d(t) = n_l(t).n_\theta(t).C_s(t)$$

L'énergie consommée peut alors être déduite de la capacité disponible par :

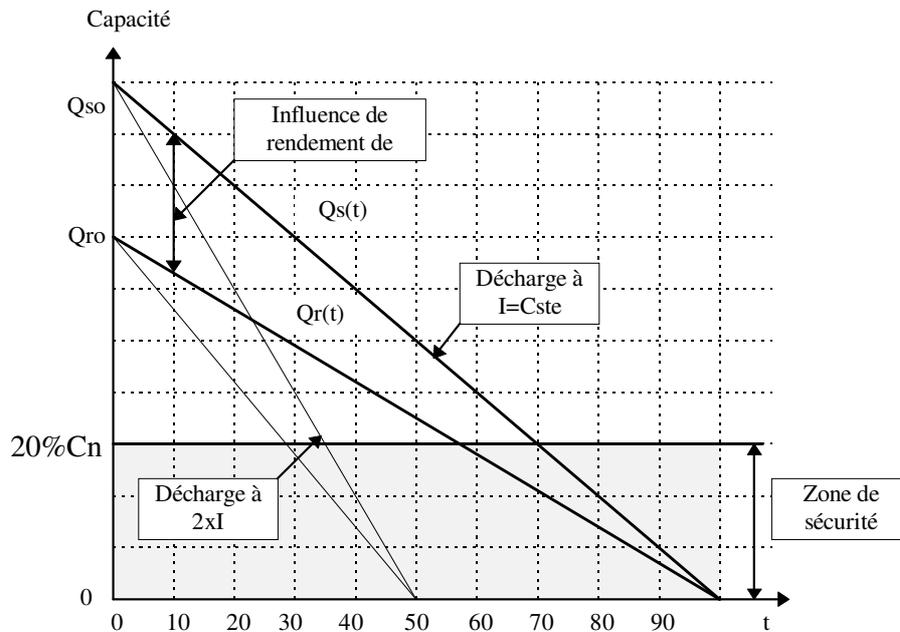
$$C_d(t) = C_{d0} - \int_{t_0}^t i(t).t. dt$$

Ce qui diminue la capacité stockée de :

$$C_s(t) = C_o - \int_{t_0}^t \frac{i(t).t.}{n_l(t).n_\theta(t)} dt$$

Si la décharge s'effectue à courant constant à une température donnée fixe, le résultat est un réseau de droites. Les points de départ sont donnés par les capacités récupérables à l'instant t_0 . Les pentes des droites sont directement proportionnelles au courant de décharge. La droite de la capacité stockée normalisée C_s et de la capacité réelle disponible C_d se rejoignent sur l'axe des abscisses. La batterie ne doit normalement jamais atteindre la zone de sécurité des décharges profondes.

Figure 5-37 « Allure de C_s durant la restitution du courant »



5.4.6 Les comportements de la batterie plomb

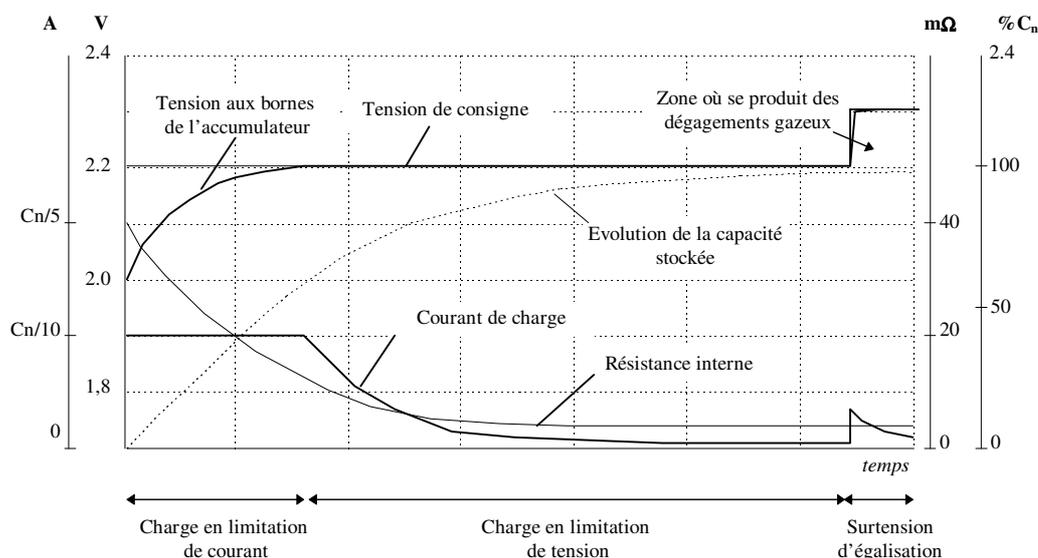
Pour pouvoir étudier les caractéristiques de la batterie, il est nécessaire d'identifier les états qui représentent les modes d'utilisation de la batterie. La batterie possède quatre comportements distincts [KOZ95]:

- *La charge* : L'accumulateur est connecté à une source d'énergie. La batterie agit comme un récepteur et stocke une partie de l'énergie qu'elle consomme.
- *La décharge* : L'accumulateur est connecté à un circuit consommateur. La batterie agit comme une source d'énergie.
- *Le stockage* : L'accumulateur n'est connecté à aucune source ni récepteur. Il n'y a pas d'échange avec l'extérieur.
- *Le floating* : L'accumulateur est connecté en tampon sur la sortie d'une alimentation. Elle est en permanence soumise à une tension même si elle est chargée et ne stocke plus d'énergie. Elle peut être considérée comme une forme particulière de stockage.

5.4.6.1 Comportement lors de la charge

Pour être effectuée dans de bonnes conditions, elle doit se faire aux conditions nominales précisées par le constructeur pour la limitation du courant (généralement $C_n/10$) de charge et la tension en fin de charge. La température doit être égale ou légèrement supérieure à la température nominale.

Figure 5-38 « Evolution des paramètres de la batterie durant la charge »



La force électromotrice de l'accumulateur n'est pas accessible directement, mais elle peut être déduite de la tension de charge, du courant de charge et de la résistance interne. Elle croît du fait de l'augmentation du niveau de charge pour finir par atteindre la valeur de la tension de charge en fin de charge.

Au début de la charge, il faut limiter le courant, donc le nombre de réaction chimique au sein de l'accumulateur. Un trop fort courant a tendance à échauffer rapidement l'accumulateur du fait de l'augmentation de la résistance interne (principalement due aux surtensions électrochimiques), par l'énergie dégagée par les réactions chimiques. De plus les phénomènes d'altérations de l'accumulateur sont aggravés et il y a une mauvaise transformation de la matière active de l'électrode.

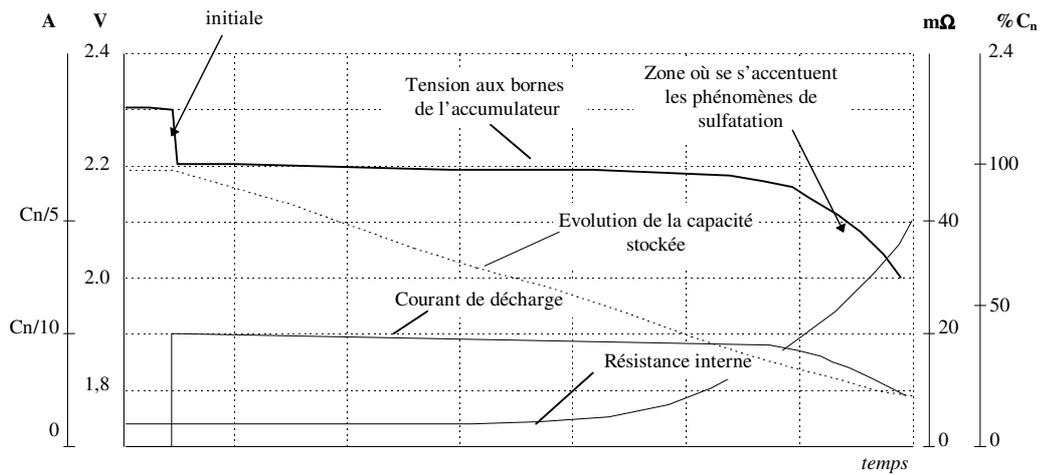
Remarque : la surtension d'égalisation doit s'effectuer en fin de charge et permet de lutter contre la stratification de l'électrolyte.

5.4.6.2 Comportement lors de la décharge

La décharge doit s'effectuer en respectant certaines règles :

- Le courant de décharge ne doit pas atteindre des valeurs conduisant à une très mauvaise consommation des électrodes, un emballement thermique (limiter les décharges en pic de courant).
- La capacité résiduelle ne doit pas descendre en dessous de 20% de la capacité nominale C_n .

Figure 5-39 « Evolution des paramètres de la batterie durant la décharge »

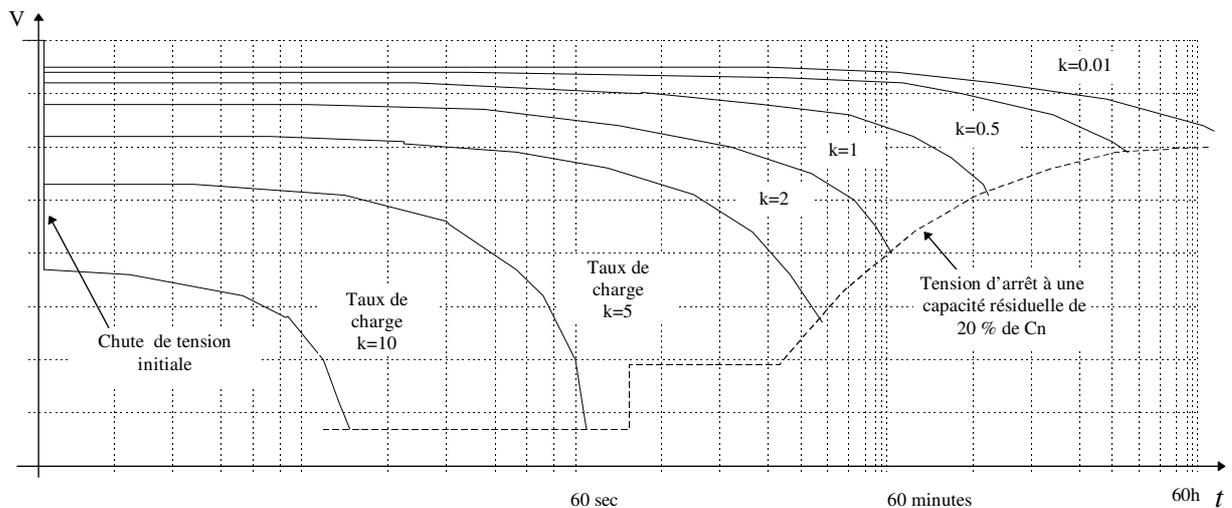


La décharge optimum est obtenue avec des faibles densités de courant qui consomment régulièrement les électrodes.

La batterie décharge son énergie dans le circuit. La tension à ses bornes est égale à sa force électromotrice diminuée de la chute de tension dans sa résistance interne. Après la chute de tension initiale, les phénomènes de polarisation et l'influence de la résistance interne sont quasi constants. La tension diminue principalement avec la valeur de la FEM. Vers 60%, la matière active devient moins accessible et plus rare (surtout en fort régime de décharge), la chute de tension est accentuée par l'augmentation de la résistance interne.

La valeur de cette chute de tension a une forte influence sur la restitution de l'énergie.

Figure 5-40 « Allure des caractéristiques décharge en fonction du temps et des régimes de charge » [CHO95]



La tension d'arrêt

Elle est fournie par le constructeur en fonction du taux de charge. Elle sert d'indicateur à l'utilisateur pour éviter les décharges complètes de l'accumulateur.

5.4.6.3 Comportement lors du stockage

Quand une batterie est stockée pour une période de temps importante, sa capacité emmagasinée décroît graduellement. La batterie consomme l'énergie électrique sans la décharger dans un circuit électrique extérieur. Ce phénomène s'appelle *l'autodécharge*. IL est inévitable et se produit même si la batterie est neuve. La cause de cette décharge est d'ordre :

- *chimique* : les substances actives des anodes (oxyde de plomb) et des cathodes (plomb spongieux) activées par la charge sont décomposés dans une réaction lente avec l'acide sulfurique de l'électrolyte, qui les transforme en sulfate de plomb stable;
- *électrochimique* : les impuretés et l'oxydation réduit les électrodes.

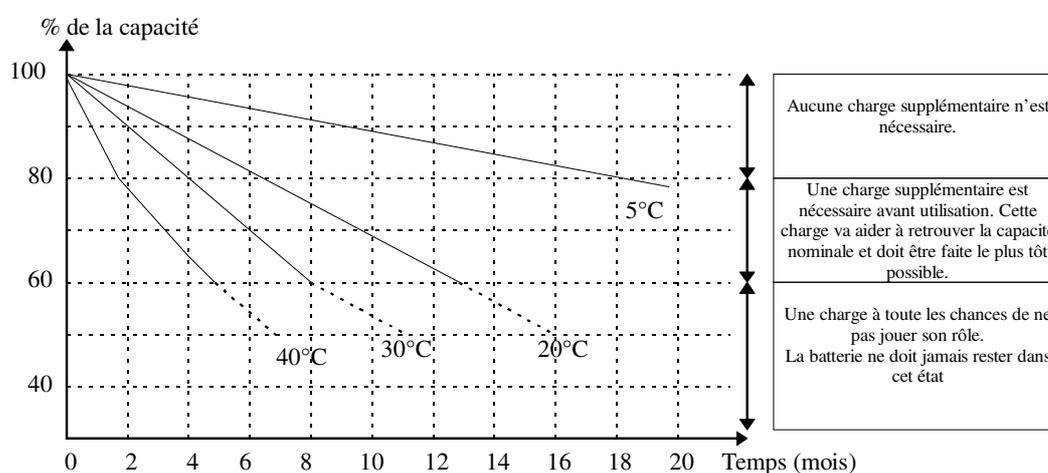
Le phénomène d'*autodécharge* est très lié à la température qui accélère le phénomène.

La capacité restante peut s'exprimer en un pourcentage de la capacité stockée en début de la phase de stockage, elle est égale à :

$$C_{\text{fin de stockage}} = C_{\text{début de stockage}} \times K_{\%}(\text{temps, température de stockage}) \quad (5.107.)$$

A la sortie de ce mode d'utilisation, il est nécessaire de suivre les instructions dans les encadrés de la figure ci-dessous.

Figure 5-41 « Caractéristiques d'autodécharge » [YUA94]



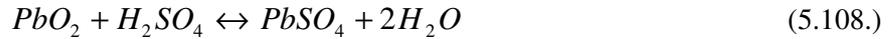
Pour stocker sur de longues périodes, il est nécessaire de charger préalablement la batterie et de prévoir des cycles de recharge environ tous les 6 mois. Le stockage à des températures supérieures à 30°C est à proscrire.

- **Le phénomène d'autodécharge**

On entend par autodécharge l'ensemble des réactions chimiques et électrochimiques se produisant sans donner lieu à une énergie électrique utilisable. Ce courant d'autodécharge correspond à l'utilisation

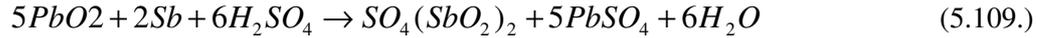
d'électrons générés par l'oxydation de certains éléments pour en réduire d'autres. Les deux principales causes sont [BIS92,PLA85]:

- La réaction entre le plomb spongieux et l'acide sulfurique



La cinétique de ces réactions croît fortement avec la concentration d'acide et la température, conduisant à de gros et peu solubles cristaux de sulfate. Cette réaction reste cependant réversible.

- La réaction induite par la présence d'antimoine dans l'alliage des plaques :



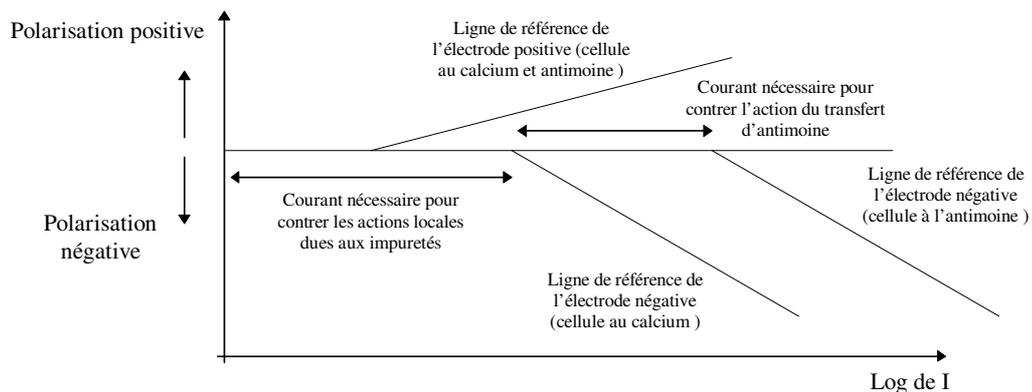
Il en résulte une corrosion de la grille (alliage plomb-antimoine). Contrairement à la précédente, cette réaction est irréversible et à pour effet de diminuer la capacité utile de l'accumulateur.

D'autres réactions existent également au sein de la batterie mais en quantité plus réduite. Ce sont les réductions des composants polluants de l'électrolyte (Arsenic, Bismuth, fer, cuivre, antimoine) ou ceux ajoutés (nickel, platine).

Globalement, le phénomène d'autodécharge peut être rapproché d'un courant de fuite d'un condensateur. Il est possible de fortement limiter le phénomène d'autodécharge en appliquant une tension légèrement supérieure à la tension batterie ce qui a pour effet de polariser les électrodes et d'effectuer une électrolyse « d'entretien » (mise en *floating*⁸ de la batterie).

Remarque: En comparant le diagramme de TAFEL d'un accumulateur équipé de grille à l'antimoine et d'un équipé de grille au calcium, on s'aperçoit que les batteries équipées de grille à l'antimoine nécessitent un courant d'entretien supérieur avant de pouvoir contrer le phénomène de corrosion..

Figure 5-42 « Comparaison du diagramme de TAFEL d'accumulateurs aux grilles de calcium et antimoine »



⁸ floating : mise en parallèle de la batterie avec une alimentation

5.4.6.4 Le comportement en tampon

L'accumulateur se charge lorsque l'alimentation principale est présente et fournit de l'énergie quand celle-ci est absente ou insuffisante. En temps normal, l'accumulateur est maintenu chargé et n'est parcouru que par le courant d'entretien (recombinaisons de l'oxygène en fin de charge). Sa durée de vie est alors fonction des phénomènes de pertes de gaz (déshydratation).

5.5 Les phénomènes de vieillissement

La durée de vie d'un accumulateur est atteinte lorsque sa capacité potentielle est tombée à 80% de sa capacité nominale. La raison de cette perte de capacité est la lente altération des divers éléments composant l'accumulateur et plus particulièrement les électrodes et l'électrolyte [BER93].

5.5.1 L'altération des électrodes

La diminution de la surface des électrodes par modification de la répartition de la matière active (déformation, apparition de précipité) qui affaiblit également la porosité de l'électrode. L'inaccessibilité des matériaux actifs et aggravée par la sulfatation de l'électrode.

- ***La sulfatation de l'électrode négative***

Ce phénomène, qui apparaît principalement sur l'électrode négative, traduit l'apparition de sulfate de plomb résiduel qui n'est plus consommé lors des réactions chimiques [KAP82]. Son origine peut être la stratification de l'électrolyte conduisant à une augmentation de la densité d'acide, le déplacement de la matière active, la faible tension de la grille négative consécutive du cycle de l'oxygène

Ses conséquences sont la création d'une couche isolante électrique et moins poreuse aux ions qui freine la diffusion de l'acide. La matière active devient moins accessible et la capacité récupérable diminue.

La sulfatation peut être fortement augmentée par une élévation de température à la plaque négative (oxydation de la surface par le cycle de l'oxygène qui dégage de la chaleur).

- ***La corrosion de l'électrode positive***

Toutes les batteries plomb ont une durée de vie finie à cause de la corrosion des grilles positives, particulièrement dans les applications où elles sont en floating [BOU81, FOI92]. La grille positive et la zone conductrice est le support pour la matière positive. Sa corrosion augmente la résistance électrique de la grille (de 5 à 30%) et une augmentation de son volume, qui associés à une modification de la distribution de matière active, conduit à une perte du contact électrique avec le gel. L'augmentation de la masse de la grille positive ou la diminution de sa corrosion augmente la durée de vie de la batterie. La grille négative n'est pas sujette à la corrosion.

5.5.2 La déshydratation des éléments

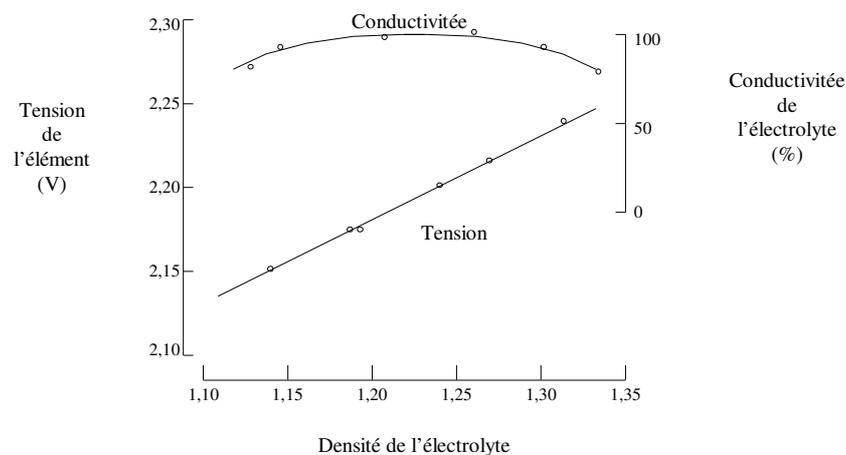
Durant l'utilisation, le mécanisme de recombinaison des éléments n'est pas efficace à 100% et l'eau est perdue petit à petit par sa transformation en gaz par électrolyse.

C'est une des principales raisons de panne. La perte d'eau conduit à une augmentation de la densité de l'électrolyte (une évaporation de 25% d'eau correspond à une variation de la densité de 1,3 à 1,36). A la valeur limite de 1,36, le phénomène de sulfatation des grilles s'accélère et la densité commence à diminuer (transformation irréversible). La tension de la cellule qui est directement proportionnelle à la densité de l'électrolyte et n'est donc plus un très bon indicateur de l'état de santé de la batterie.

Tableau 5-6 « Influence de la perte d'eau sur la tension à circuit ouvert batterie 100Ah » d'après ERA

Tension en circuit ouvert (V)	Capacité résiduelle (%C ₃)	Etat de santé
2,21	31%	Perte d'eau et sulfatation
2,17	105%	normal
2,14	75%	25% sulfatée

Figure 5-43 « Influence de la densité de l'électrolyte sur sa conductivité et la tension de l'élément » d'après [FED97]



• La perte de gaz

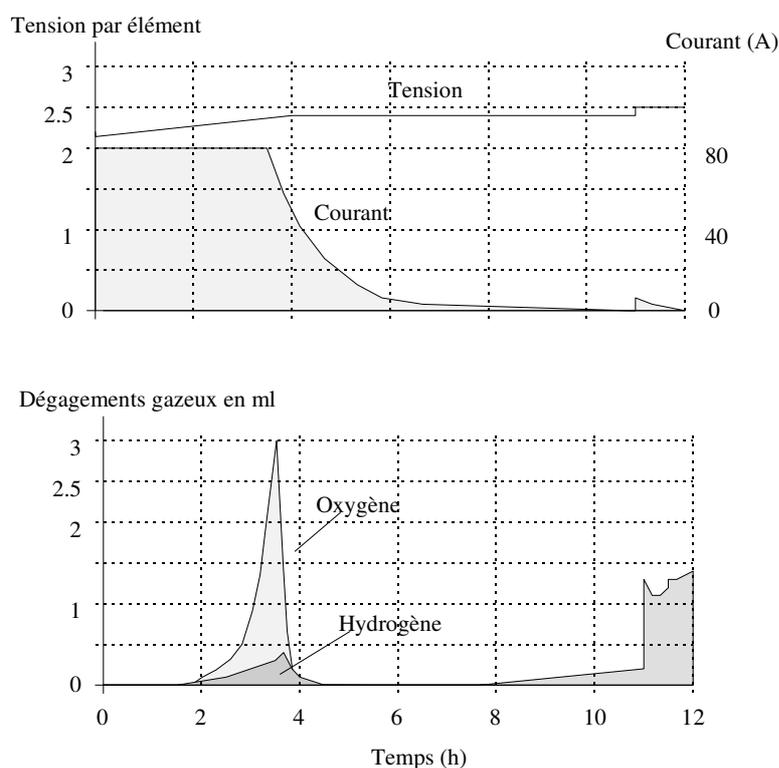
C'est un phénomène important pour la batterie car elle correspond à l'échappement d'hydrogène et d'oxygène (donc à une perte d'eau). Cette perte est expliquée par les variations du rapport entre l'oxygène et l'hydrogène au sein de la batterie durant la charge. La présence de ces gaz conduit à une surpression du bac étanche et le risque d'explosion est éliminé par évacuation du surplus par la valve. Ces variations de pression sont principalement dues à [BER94]:

- La différence de rendement de charge de l'électrode négative (environ 100%) et de l'électrode positive (95% maximum). Ce qui implique que l'électrode positive atteint 100% de charge alors que l'électrode négative n'a pas achevée sa charge. L'électrode positive est alors surchargée et produit de l'hydrogène en fin de charge.

- Aux bulles causées par l'utilisation d'une forte densité de courant qui implique la nécessité d'effectuer beaucoup de recombinaisons aux électrodes, chose rendue difficile lorsque l'électrode a atteint un certain niveau de charge, donc consommer une grande partie de sa matière active, d'où dégagement d'hydrogène et plus particulièrement d'oxygène.

La figure suivante illustre ces phénomènes sur une batterie de traction de 400 Ah (document VARTA) chargée à courant constant de 80A puis à une tension de charge maximum de 2,4V. La première évacuation correspond au dégagement du gaz produit sous forme de bulle par une forte densité de courant avec un certain état de charge de l'élément (dont la tension augmente et tend vers la tension limite de fin de charge). La deuxième évacuation correspond à la fin de charge et au dégagement d'hydrogène à la cathode. Le phénomène est fortement amplifié si l'on applique même une petite surtension appelée charge d'égalisation (échelon de 0,1V).

Figure 5-44 « Echappement de gaz sur une batterie en charge » d'après VARTA



Les quantités de gaz évacués sont faibles et ne présentent pas de danger pour l'environnement (risque d'explosion) sauf si la batterie importante est placée dans un endroit confiné et étanche (effet cumulatif des dégagements gazeux).

- **Influence de la température sur la perte de gaz**

Nous retiendrons l'importance du phénomène d'assèchement notamment dans les applications en floating ou les pertes (principalement en hydrogène) sont directement liées à la température et à la tension

de fin de charge, d'où les soins particuliers à apporter à la compensation de cette tension en fonction de la température.

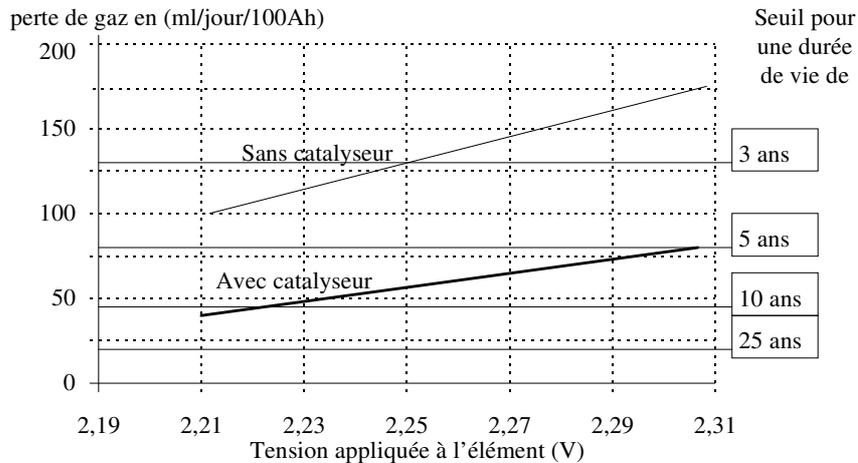
Exemple : Pertes de gaz d'une batterie 100Ah 48V AGM en fonction de la température et de la tension de floating.

Tableau 5-7 « Volume des gaz d'échappement en fonction de la tension et de la température »

Tension appliquée et température	Volume des gaz d'échappement
à 2,27 V et 20 °C	>4,3 ml/jour
à 2,4V et 20 °C	>28 ml/jour
à 2,27V et 40°C	>17 ml/jour

Lorsque la batterie est équipée d'un système catalytique de recombinaison, la perte de gaz causée par le premier pic est réduite par recombinaison de l'hydrogène présent avec l'oxygène (seul l'oxygène excédentaire s'échappe) ce qui permet d'augmenter de manière très significative la durée de vie de l'accumulateur (environ 1/3).

Figure 5-45 « Variations des perte de gaz en fonction de la tension de charge à 32°C (batterie AGM) » d'après [FED97]

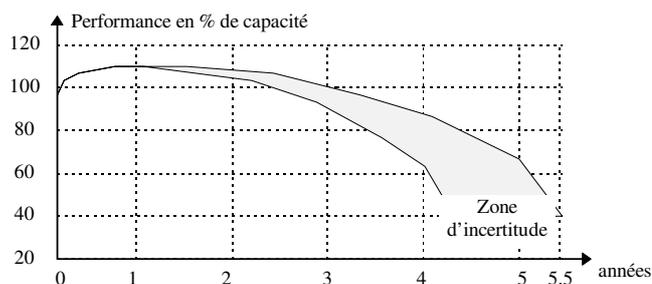


• **L'utilisation en tampon (floating)**

L'utilisation en tampon est l'utilisation de la batterie en parallèle avec l'alimentation principale. Elle est soumise continuellement à une tension de charge appelée *tension de maintien*.

En service normal, la tension de charge est maintenue, les gaz générés à l'intérieur de la batterie sont continuellement recombinaisonnés à travers les plaques négatives pour reformer l'eau de l'électrolyte. Il y a peu de perte de capacité due à l'assèchement de l'électrolyte mais due à la très lente et graduelle corrosion des électrodes. La batterie perdra finalement de la capacité et arrivera à la fin de sa durée de vie.

Figure 5-46 « Durée de vie en tampon » [FIA95]



Ce phénomène de corrosion est accéléré par les températures élevées ou les tensions de charge trop importantes. En effet, une augmentation de la température et de la tension provoque des dégagements gazeux et de la chaleur propices à la sulfatation de l'électrode négative. Il est très important de calculer la tension en charge tampon de manière à minimiser également cet effet.

5.5.3 La stratification de l'électrolyte

Au fur et à mesure des cycles, la distribution de l'électrolyte devient de moins en moins uniforme [WON81b]. Les ions étant plus lourds que l'eau, ils tendent à s'accumuler dans le fond du bac créant ainsi une stratification de la densité d'acide. Les conséquences sont une mauvaise consommation de l'électrode dans les zones à faible densité d'acide et une très forte accélération du phénomène de corrosion des grilles pour les zones fonctionnant avec une densité d'acide supérieure à 1,38.

Ce phénomène de stratification est limité et n'apparaît qu'à plus long terme sur les batteries à électrolyte gélifié.

Un moyen pour lutter contre la stratification de l'électrolyte et l'utilisation du phénomène de dégagement gazeux pour homogénéiser la densité d'acide. Ce phénomène est obtenu par l'application d'une légère surtension sur l'élément.

5.5.4 L'effet mémoire

Ce terme est habituellement appliqué à la batterie Cadmium-Nickel. Il a pris naissance dans l'industrie aéronautique où ce type d'élément était utilisé dans les satellites géostationnaires. L'accumulateur était seulement déchargé périodiquement à 25% de sa capacité initiale et rechargé à exactement 100% sans surcharge. Il en résultait une détérioration apparente des 75% de capacité restant. Il a alors été pris comme acquis que cette perte de capacité était due à l'effet mémoire de la structure de l'élément qui ne réagissait que dans la gamme de capacité dans laquelle il était utilisé. Cependant cet effet disparaissait complètement quand le programme de charge était modifié en vue d'appliquer une légère surcharge. Ce phénomène semblait confirmer l'existence d'un certain *effet mémoire*.

La justification de cet effet serait la modification de la répartition de la charge sur l'électrode par la création de zones privilégiées utilisées dans les réactions chimiques lors des cycles de charge/décharge, les

zones moins utilisées devenant de plus en plus passives. Mais en pratique, on s'est aperçu qu'il était impossible d'en apporter la démonstration. Par vulgarisation, ce terme est quelquefois employé pour l'accumulateur au plomb. Mais en réalité, un bon nombre des effets néfastes de la batterie sont incombés à cet effet mémoire (sulfatation, déshydratation).

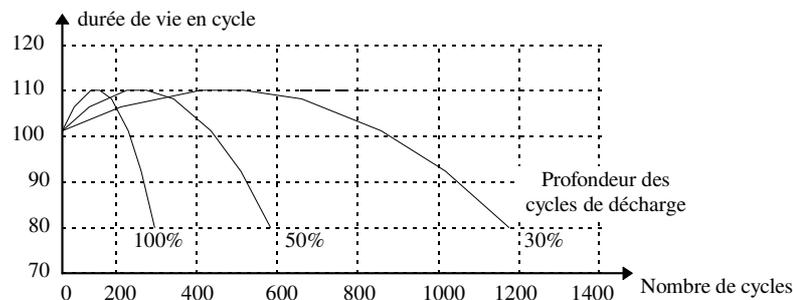
5.5.5 La caractéristique de cyclage

Le phénomène de cyclage est le résultat de l'altération de la batterie due aux effets d'un vieillissement dans des conditions nominales. Elle prend en compte les phénomènes de détérioration naturels qui sont la détérioration des plaques et séparateur, la déshydratation des éléments. Elle donne une caractéristique montrant l'évolution de la capacité de stockage de l'accumulateur en fonction du nombre et de la profondeur des cycles de charge-décharge. Son évaluation est réalisée en suivant les tests de la norme BS6290.

L'importance du nombre de cycle est d'autant plus importante que leur amplitude est importante. Ce qui a pour effet de nettement diminuer la durée de vie de la batterie lors de son utilisation en décharges profondes.

Cette caractéristique est habituellement fournie par les constructeurs sous forme d'un tableau donnant la durée de vie (en cycles) en fonction des profondeurs de décharge.

Figure 5-47 « Durée de vie en cyclage »



- **Effet des décharges profondes**

En fin de charge, la densité d'acide baisse. Si l'énergie stockée passe sous le seuil de 20% de la capacité nominale, cette densité sera trop faible pour que l'accumulateur fonctionne de manière optimale. Il se produit des dégradations et altérations (sulfatation excessive des plaques conduisant à l'augmentation de la résistance interne). La recharge sera moins efficace et ne s'effectuera plus dans de bonnes conditions et produira des échauffements et des disparités dans la transformation de l'électrode.

5.5.6 Le couplage d'élément

Dans une batterie, plusieurs éléments sont placés en série pour obtenir la tension voulue. Malgré les précautions des constructeurs, il se pose le problème de la dispersion des caractéristiques des différents éléments. Si les éléments ne sont pas homogènes, la répartition de la tension idéale de la batterie ne se répartira pas de façon égale, il en sera de même pour l'énergie. Des éléments peuvent se trouver soumis à des conditions qui vont conduire à leur vieillissement précoce qui augmente généralement le déséquilibre (emballement) et conduit à la défaillance de celui-ci.

Les phénomènes les plus observables sont le retournement de la tension d'un élément qui se polarise en sens inverse des autres ou une très forte impédance de l'accumulateur qui peut aller jusqu'à la coupure de la conduction électrique. Un symptôme de ces dysfonctionnements est une tension en circuit ouvert faible et un échauffement anormal de la batterie.

Bibliographie du chapitre

[ABD85] ABDELKAB B.

Etude préliminaire d'un alliage de PbCa0,06% destiné à la fabrication des plaques négatives des accumulateurs au plomb

Mémoire de DEA Université de NANCY I, Sciences et génie des matériaux, 1985

[BAI76] BAIKIE P.E. GILLIBRAND M.I., PETERS K.

The effect of temperature and current density on the capacity of lead-acid battery plates

Electrochimica Acta, Vol 17, 1976, p 839-844

[BAL97] BLAIR T.

Battery Making - Crystal hold, the key for perfect pastes

Batteries International, Janvier 1997, p. 37-42

[BAR80] BARD A. , FAULKNER L.R.

Electrochemical Methods . Fundamentals and Applications.

Wiley and Sons, New-York, 1980

[BAR94] BARNES S.

Thermal management for hybrid electric vehicle VLRA batteries

EVS-12 Symposium, december 1994, Anaheim USA

[BEC74] BECK F.

Elektroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen

Verlag Chemie, Weinheim, 1974

[BER93] BERNDT D., MEISSNER E., RUSCH W.

Aging Effects in Valve-Regulated Lead-Acid Batteries

Proceeding Intelec 93, S.22.B., p.139-145

[BER94] BERNDT D.

Double acting vent valve for VRLA batteries

Batteries International, Janvier 1994, p.86-87

[BIS92] BISCAGLIA S.

Modélisation de la phase de décharge des accumulateurs plomb, application à la mesure de l'état de charge

Thèse de doctorat, ENSM Paris, 92ENMP0309, Electrotechnique, 1992

[BOU81] BOUET J. et POMPOM J.P.

Analyse des causes de dégradation des plaques positives de batteries plomb

Electrochimica Acta. Vol 26,N°10, 1981, p 1477-1478

[BRO90] BRONOEL G.

Les accumulateurs électrochimiques : progrès et tendances

Rhone Poulenc, L'actualité chimique, N°3, mai 1990, issn 0151-9093

[BUL91] BULLOK K.R.

The electromotive force of the lead-acid cell and its half-cell potential

Journal of Power Sources review Jan. 1991

[CEI896] CEI-896 (EN 60896 ou NFC 58-431)

Batteries stationnaires au plomb - Prescription générale et méthodes d'essais

1ère partie : batterie plomb ouvert, CEI-896-1 (EN 60896-1 ou NFC 58-431), Complément par CEI-896-1/A1 et A2

2ème partie : batterie plomb étanche, CEI-896-2 (Projet)

[CHEN96] CHEN T. DUTRIZAC E.

The mineralogical characterization of lead acid battery past
Hydrometallurgy, 1996, Vol 40 N°12 p. 223-245

[CHO95] Chloride POWERSAFE

Recommandation Standby Power Batteries
SPECIFIER'S MANUAL, 1995.

[CHR93] CHRAA A.

Etude des processus d'oxydo-réduction intervenant dans les plaques anodique
Thèse de doctorat, PARIS 6, 93PA066532, 1993

[DEL67] DE LEVIE, P. DELAHAY ; C.W. TOBIAS

Advances in electrochemistry and electrochemical engineering
Wiley Interscience, New-York, Vol . 6 1967

[ECT96] ECT, Electro-Chem-Technic

FUEL CELL
81 Old Road, Headington, OXFORD OX3 7LA, U.K.
Site d'information internet : ectechnic@patrol.i.way.co.uk

[FAU89] FAUVARQUE J.F.

L'électrochimie et ses applications
Rhône Poulenc, L'actualité chimique, novembre 1988, issn 0151-9093

[FED97] FEDER D.

Variation in gassing rates of VLRA
Batterie International, Janvier 1997, p.62-66
Report of the 18th Intelec meeting, Boston, October 1996

[FIA95] FIAMM Monolite Recombination Battery

ENGINEERING MANUAL, 1995

[FOI92] FOISSOTE M.P.

Contribution à l'étude de la corrosion des plaques positives d'accumulateur plomb
Mémoire de DEA, NANCY 1, Sciences et génie des matériaux, 1992

[GLA94] GLASER S.

The fuel cell challenge shapes up
Batteries international, October 1996

[GUN87] GU NGHYEN T., WHITE R.E.

A mathematical model of lead acid-cell
J. Electrochemical Society Vol 134, N°12, 1987, p. 2953-2960

[HLA79] HLADIK J.

Accumulateur électriques
Paris, Presse universitaire, collection *que sais-je*, 1979

[JON93] JONES R.

Bringing Nickel-Hydrogen Down to earth
Batteries Internationnal Avril 1993

[KAP82] KAPPUS W. WINSEL A.

Sulfate passivation in the lead-acid system as a capacity limiting process
Journal of Power Sources, N°8, 1982, p 159-173

[KOZ95] KOZIN L. USACH F.

Electric characteristics of lead acid battery
Russian journal of applied chemistry, 1995, Vol 143 N°3 p. 790-798

[LAK97] LAKSHMI C.S.

Battery Making - On form and function

Batteries International, Janvier 1997, p. 37-42

[LIN81] LINDEN D.

HANDBOOK OF BATTERIES AND FUEL CELLS

McGraw-Hill, New York

[MIC76] MICKA K., ROUSAR I.

The theory of the porous electrodes-XIV, the lead-acid cell

Electrochimica Acta : Vol 21, 1976, p 599-603

[MOR88] MORIMOTO Y. OHYA Y., ABE K. YOSHIDA T.

Computer simulation of the discharge reaction in lead-acid batteries

J. Electrochemical Society Vol 135, N°2, 1988, p. 293-298

[NEW91] NEWMAN J.

Electrochemical systems

Prntice Hall, Englewood Cliffs, 1991, 2nd Edition

[PLA85] PLANKEELE J.M

Conversion physico-chimique des lignosulfates - amélioration de leurs performances en tant qu'expandeurs des plaques négatives des accumulateurs au plomb

Thèse de docteur Ingénieur, NANCY I, 1985

[RUD88] RUDD E.J.

Overview of the Al-air battery program

33th International Power Sources Symposium, 13-16 juin 1988

[STO93] STORK A. et COEURET F.

Elément de génie chimique

Lavoisier, Paris, 1993, 2nd Edition

[SUN82] SUNU W.G., BURROWS B.

Mathematical model for design of battery electrodes II Curent Density Distribution

J. Electrochemical Society Vol 129, N°4, 1982, p. 688-695

[SZA96] SWAKACS B.

Let's learn about...battery finishing

Batteries International, January 1996, p. 100-101

[VET67] VETTER K.J.

Electrochemical Kinetics

Academic Press, New-York, 1967

[WHI96] WHITEHEAD M.

Battery Science - The state we're in

Batteries International, Avril 1996, p 45-49

[WON81a] WON G., SUNU and BRIAN

Current density and electrolyte distribution in motive power lead-acid cells

J. Electrochemical Society : Electrochemical science and technology
Vol128, N°7, 1981, P. 1405-1411

[WON81b] WON G., SUNU and BRIAN

Electrolyte stratification and charge characteristics of industrial lead-acid cells

J. Electrochemical Society : Electrochemical science and technology
Power sources 8, 1981

[WRO85] WROBLOWA H.S.

Modern aspects of electrochemistry

New York, Plenum Press, Vol. 16 , 1985
Power sources 8, 1981

[YUA94] Batterie YUASA

Manuel Technique, 1994.

[ZUM94] ZUMWINKEL K.

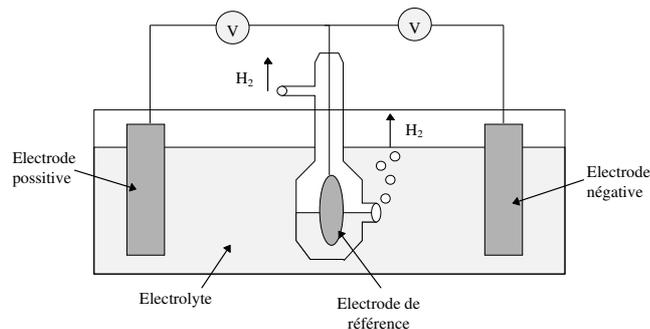
German connections behind EFL's Zn-air
Batteries international, October 1994

Annexe C - Le diagramme de TAFEL

Technique de mesure et diagramme de TAFEL

Cette technique mise au point en 1907 par Julius TAFEL est utilisée pour comparer l'efficacité des électrodes. Elle consiste à mesurer les différences de potentiel de l'anode et de la cathode de la batterie par rapport à une électrode de référence la plus stable possible. La meilleure référence et la plus pure est l'électrode à hydrogène constituée d'un disque de platine contenu dans un récipient en verre comme sur la figure suivante. Le dégagement d'hydrogène force le liquide vers l'extérieur jusqu'à l'équilibre où le disque de platine est exposé moitié à l'hydrogène, moitié à l'électrolyte.

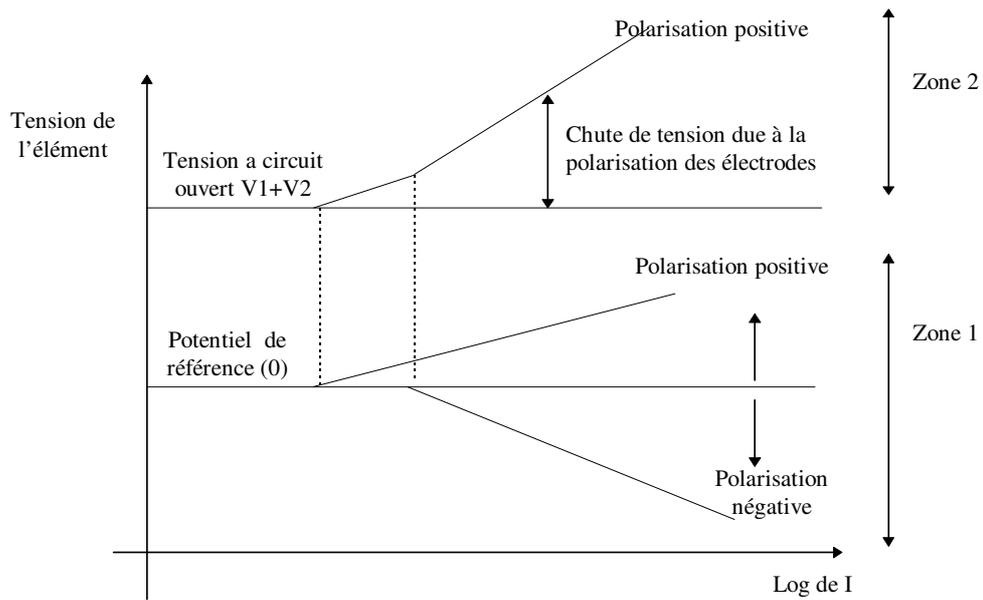
Figure 5-48 « Technique de mesure de la polarisation des électrodes » d'après [BRE96]



En général, la troisième électrode est du type métal/métal en utilisant des métaux les plus purs possible (argent, cadmium et mercure). La plus utilisée pour la recherche sur la batterie au plomb est l'électrode en cadmium ($\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$, $E_0 = 0,403\text{V}$), mais celle-ci souffre d'une dérive lors de son utilisation due à la réaction de celle-ci avec l'acide sulfurique qui cause une dissolution du cadmium dans l'électrolyte. Mais l'électrode la plus précise est l'électrode mercure/sulfate de mercure ou le sulfate est saturé en acide sulfurique. Elle offre l'avantage d'ajuster la concentration de son électrolyte avec celui de la batterie lors des variations de concentration (charge et décharge).

La zone 1 du diagramme utilise l'électrode de référence. La tension de polarisation des électrodes est tracée en fonction du logarithme de courant appliqué. La contribution de TAFEL a été de découvrir que la polarisation d'une électrode fait apparaître une droite caractérisée par *la pente de TAFEL*. Toutes les polarisations partent de zéro et sont positives ou négatives en fonction du sens du courant. La convention est de tracer la polarisation positive vers le haut et la polarisation négative vers le bas. L'addition algébrique des valeurs de polarisation négative et positive donne une tension de polarisation globale de l'élément. Cette chute de tension additionnée à la tension en circuit ouvert donne la tension aux bornes de l'élément (zone 2).

Figure 5-49 « Le diagramme de TAFEL »



Cette technique est applicable pour l'étude de la polarisation des électrodes utilisées en floating ou en stockage prolongé.

[BRE96] BRECHT N.

Battery Science - Glowing references

11 Annual Battery conference, Long Beach, 1996

