



HAL
open science

Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours

Guillaume Dillenseger

► **To cite this version:**

Guillaume Dillenseger. Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours. Energie électrique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004. Français. NNT: . tel-00008901

HAL Id: tel-00008901

<https://theses.hal.science/tel-00008901>

Submitted on 20 Apr 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

– SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC –

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Montpellier II

Discipline : ÉLECTRONIQUE, OPTRONIQUE et SYSTÈMES

Formation Doctorale : Électronique : Composants et Systèmes

École Doctorale : Information, Structures et Systèmes

Présentée et soutenue publiquement

par

Guillaume DILLESEGER

le 14 décembre 2004

CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX MODES DE MAINTIEN EN CHARGE POUR BATTERIES STATIONNAIRES DE SECOURS

JURY

M. François FOREST,	Président
M. Guy FRIEDRICH,	Rapporteur
M. Patrice SIMON,	Rapporteur
M. Jean ALZIEU,	Examineur
Mme Florence MATTERA,	Examinatrice
M. Christian GLAIZE,	Directeur de Thèse

Ces travaux ont été menés au Laboratoire d'Electrotechnique de Montpellier (LEM) sous la direction de Monsieur le Professeur C. Glaize, et à Electricité de France – Centre R&D des Renardières, sous la responsabilité de Monsieur J. Alzieu, Ingénieur de recherche. Je tiens vivement à les remercier pour m'avoir continuellement encouragé et guidé dans mes recherches, et pour l'initiative qu'ils m'ont laissé : ces trois années me resteront comme un énorme enrichissement, scientifique et humain.

Je remercie Monsieur F. Forest, Professeur à l'Université Montpellier II et Directeur du LEM, d'avoir accepté d'examiner mon travail et de me faire l'honneur d'être Président du Jury de ma thèse.

Que soient remerciés Monsieur G. Friedrich, Professeur à l'Université de Compiègne et Directeur du Laboratoire d'Electromécanique de Compiègne, et Monsieur P. Simon, Maître de Conférence au CIRIMAT à Toulouse, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi que Madame F. Mattera, Ingénieur de recherche au CEA/GENEC de Cadarache, d'avoir bien voulu être membre du Jury.

Merci à toute l'équipe CIMA d'EDF et notamment à Messieurs D. Livigni, G. Schweitz et L. Torcheux, Ingénieurs de recherche, ainsi qu'à toute l'équipe du LEM (une vingtaine de noms se cachent derrière) et en particulier à J.-J. Huselstein, Maître de Conférence, pour ses conseils et sa disponibilité, et à ceux qui m'ont apporté une aide matérielle précieuse : O. Guille, P. Janry et E. Ladegaillerie, techniciens au laboratoire, F. Cano et R. Py, techniciens à l'atelier mécanique, S. Foulon, technicien-verrier.

Enfin, merci profondément à tout ceux que j'aime, sans qui certains moments m'auraient semblé bien plus difficiles : mon épouse, mes parents (beaux ou pas, moyens et grands !), mes frères et ma sœur... toute ma famille et tous mes amis.

PROLOGUE

Lors de mes derniers mois de thèse, une discussion que nous avons partagée entre enseignants-chercheurs du Génie Électrique m'est revenue en mémoire. Nous nous demandions si nos travaux sur les accumulateurs au plomb s'inscrivaient davantage dans une thématique "étude des composants" ou "étude des systèmes". Rapidement, la réponse donnée fut "un accumulateur est un composant, c'est un élément au sein d'un système de conversion d'énergie". Nous étions tous relativement d'accord avec cette affirmation. Aujourd'hui, je répondrais plutôt qu'un accumulateur est un composant électrochimique intégré et pour un électrochimiste, c'est bien un "système de conversion d'énergie" à part entière, qui a des pertes, une structure de conversion (types de grilles, épaisseur des électrodes, types et densités d'électrolyte différents...), une certaine fiabilité.

La quantité de publications sur les accumulateurs au plomb est plutôt conséquente, et cela continue. Oui, l'accumulateur au plomb, qui a pourtant fait l'objet de tant de recherches, ne cesse de surprendre et nous l'avons une nouvelle fois constaté.

Aujourd'hui, la plupart des thèses françaises sur l'accumulateur au plomb restent concentrées sur des aspects électrochimiques. C'est pourquoi lorsque le Laboratoire d'Électrotechnique de Montpellier, pour son 3^{ème} contrat de recherche avec Électricité de France, m'a proposé cette étude aux frontières du Génie Électrique et de l'Électrochimie, je n'ai pas hésité, l'étendue du travail à faire me paraissant considérable.

Un électronicien dans un laboratoire d'électrotechnique, qui travaille sur des batteries d'accumulateurs au plomb ! Le sujet était audacieux, pluridisciplinaire, et pour ma part je l'ai trouvé extrêmement enrichissant.

Pour aider ceux qui, comme moi, ont une approche d'électricien, j'ai tenté de construire ce manuscrit de façon pratique. Le 1^{er} chapitre est ainsi consacré aux notions "de base" (pour un électrochimiste) ainsi qu'à des représentations simplifiées des phénomènes se produisant dans ce fabuleux système qu'est l'accumulateur au plomb. Pour que ce chapitre puisse servir par la suite, un petit index a été ajouté à la fin, permettant de revenir rapidement à des notions clefs. Dès le chapitre II, le vif du sujet est entamé, à savoir comment maintenir une batterie d'accumulateurs à un état de charge élevé, sans la surcharger démesurément.

Simple au premier abord, cette thématique n'en demeure pas moins très ouverte et d'innombrables interrogations en ont surgi. La voie que nous avons explorée mériterait encore beaucoup d'investigations et de mesures complémentaires, et j'espère vraiment que cette "syn-thèse" en cinq chapitres pourra servir de base à des travaux futurs sur cet excellent thème transversal aux disciplines du Génie Électrique et de l'Électrochimie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE I - L'ACCUMULATEUR AU PLOMB **3**

I.1. GÉNÉRALITÉS SUR L'ACCUMULATEUR AU PLOMB	3
I.1.1. HISTORIQUE	3
I.1.2. PLACE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB AUJOURD'HUI	3
I.1.3. ÉLÉMENT, ACCUMULATEUR ET BATTERIE	5
I.1.4. CONSTITUTION DE LA BATTERIE AU PLOMB [9, 10]	5
I.1.5. FAMILLES TECHNOLOGIQUES DE LA BATTERIE AU PLOMB	10
I.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB OUVERT	12
I.2.1. OXYDATION/RÉDUCTION AUX ÉLECTRODES : DOUBLE SULFATATION	12
I.2.2. DEGRÉS D'OXYDATION	14
I.2.3. PRINCIPALES RÉACTIONS EN CHARGE/DÉCHARGE	15
I.2.4. DESCRIPTION QUALITATIVE DES RÉACTIONS EN CHARGE ET DÉCHARGE [19]	16
I.3. ÉLECTRICITÉ ET RÉACTIONS CHIMIQUES : ÉLECTROCHIMIE	18
I.3.1. LOI DE FARADAY [10]	18
I.3.2. QUANTITÉS TRANSFORMÉES PAR 1AH	18
I.3.3. DENSITÉ ET ÉTAT DE CHARGE	19
I.3.4. ÉLÉMENTS DE BASE D'ÉLECTROCHIMIE	20
I.3.5. COURBES "INTENSITÉ-POTENTIEL"	22
I.4. GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES	29
I.4.1. CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES	29
I.4.2. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	32
I.4.3. LA TEMPÉRATURE	36

INDEX **39**

CHAPITRE II - MAINTIEN EN CHARGE DE BATTERIES STATIONNAIRES DE SECOURS **41**

II.1. GÉNÉRALITÉS	41
II.1.1. LE STATIONNAIRE DE SECOURS	41
II.1.2. DOMAINES D'APPLICATIONS	41
II.1.3. LE FLOATING	42
II.2. PROBLÉMATIQUE DU MAINTIEN EN CHARGE	43
II.2.1. PHÉNOMÈNES D'AUTODÉCHARGE, RÉACTIONS PARASITES	43
II.2.2. DIFFICULTÉ D'UNE MISE EN ÉQUATIONS	48
II.3. LE FLOATING : UNE MÉTHODE DE MAINTIEN À L'ÉTAT CHARGÉ ADAPTÉE ?	52
II.3.1. DURÉE DE SERVICE EN FLOATING	52
II.3.2. PRINCIPAUX MODES DE DÉFAILLANCE	52
II.3.3. LA TECHNIQUE DU FLOATING	55
II.3.4. CONCLUSION INTERMÉDIAIRE – ASPECT HISTORIQUE	58

II.4. TECHNIQUES INTERMITTENTES	59
II.4.1. TECHNIQUES DÉJÀ CONSIDÉRÉES	59
II.4.2. INTERMITTENT POUR BATTERIES VRLA - HISTORIQUE	60
II.4.3. CARACTÉRISATION D'UN MMEC INTERMITTENT	60
II.4.4. MÉTHODE INTERMITTENTE, ALGORITHMES	61
II.4.5. CONCLUSIONS : FLOATING OU MAINTIEN INTERMITTENT ?	62

CHAPITRE III - NOUVEAUX MODES DE MAINTIEN EN CHARGE ET TECHNIQUES DE MESURES **65**

III.1. NOUVELLES TECHNIQUES DE MAINTIEN À L'ÉTAT CHARGÉ	65
III.1.1. PRINCIPE	65
III.1.2. CHOIX DE LA TECHNOLOGIE OUVERTE, DE DÉMARRAGE	67
III.1.3. BÉNÉFICES ATTENDUS	68
III.2. ACQUISITION ET INSTRUMENTATION	70
III.2.1. MATÉRIEL D'INSTRUMENTATION	70
III.2.2. MATÉRIEL D'ACQUISITION	71
III.2.3. CONDITIONNEMENT DES SIGNAUX	73
III.3. TECHNIQUES DE MESURES	75
III.3.1. INDICATEURS DE CHARGE ET DE DÉCHARGE UTILISÉS	75
III.3.2. MESURE DU COURANT DE CORROSION, IN SITU	83
III.4. TEMPÉRATURE DES EXPÉRIMENTATIONS	90
III.4.1. TEMPÉRATURE AMBIANTE DE LA SALLE	90
III.4.2. TEMPÉRATURE EN ENCEINTE	90

CHAPITRE IV - CARACTÉRISATION DU NIVEAU HAUT **91**

IV.1. PRÉSENTATION DU NIV_H ÉTUDIÉ	91
IV.1.1. CHOIX DU NIV_H	91
IV.1.2. MÉTHODOLOGIE	94
IV.1.3. HISTORIQUE DES LOTS ET 1 ^{ÈRE} RECHARGE	94
IV.2. OBSERVATIONS APRÈS PLUSIEURS MOIS DE SERVICE	96
IV.2.1. FLOATING ET MMEC INTERMITTENT APRÈS 6 MOIS	96
IV.2.2. FLOATING ET MMEC INTERMITTENT APRÈS 12 MOIS	100
IV.2.3. FMARP 1mA ET 4mA APRÈS 11 MOIS	103
IV.3. INFLUENCE DE LA PHASE "U" DES NIV_H SEMI-I-U	111
IV.3.1. INDICATEURS ÉLECTRIQUES	111
IV.3.2. INDICATEURS CHIMIQUES	113
IV.4. CONCLUSIONS	119

CHAPITRE V - CARACTÉRISATION DU NIVEAU BAS **123**

V.1. PRÉSENTATION DES NIV_B ÉTUDIÉS	123
V.1.1. ÉVOLUTIONS DES TENSIONS EN NIV_B	123
V.1.2. MÉTHODOLOGIE	124

V.2. AUTODÉCHARGE EN CIRCUIT OUVERT	124
V.2.1. ÉVOLUTIONS DES F.E.M.	125
V.2.2. ÉVOLUTION DES TAUX DE SULFATE SUR 21,5 MOIS	133
V.2.3. SINGULARITÉ DE LA F.E.M.	136
V.2.4. DISCUSSIONS RELATIVES AUX PARAGRAPHE V.2.1, V.2.2 ET V.2.3	138
V.2.5. TESTS DE DÉCHARGE	142
V.2.6. GLISSEMENT DU TAUX D'UTILISATION DES MATÉRIAUX ACTIFS	146
V.3. AUTODÉCHARGE EN FAIBLE MAINTIEN 1mA ET 4mA	150
V.3.1. ÉVOLUTIONS DES TENSIONS ET DES TAUX DE SULFATE SUR 71 JOURS	150
V.3.2. DISCUSSIONS RELATIVES AU PARAGRAPHE V.3.1	153
V.3.3. DYNAMIQUE DES POTENTIELS D'ÉQUILIBRE ET MIXTE SOUS FAIBLE COURANT CONSTANT	155
V.3.4. ÉVOLUTION DES TAUX DE SULFATE SUR 1 AN EN FAIBLE MAINTIEN	160
V.3.5. INTÉRÊT D'UN MAINTIEN EN FAIBLE COURANT CONSTANT	163
V.4. CONCLUSIONS	166
<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	<u>169</u>
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	<u>173</u>
<u>TABLE DES FIGURES ET DES TABLEAUX</u>	<u>177</u>
<u>ANNEXES</u>	<u>183</u>
ANNEXE 1 – ÉTAPES DE FABRICATION D'UNE BATTERIE DE DÉMARRAGE	183
ANNEXE 2 – FICHE TECHNOLOGIQUE DES BATTERIES ÉTUDIÉES	184
ANNEXE 3 – CARTE DE CONDITIONNEMENT DES SIGNAUX	185
ANNEXE 4 – PROCÉDURE DE DOSAGE DU SULFATE DE PLOMB DANS LA MATIÈRE ACTIVE	186
ANNEXE 5 – SYNTHÈSE DES AMPÈRES-HEURES REÇUS POUR LES MMEC ÉTUDIÉS : INTERMITTENT, FMARP 1mA ET 4mA	194

INTRODUCTION

Pour des raisons de sécurité, de qualité de service, mais aussi de coût, de nombreux domaines d'application souhaitent ou doivent se prémunir contre toute coupure énergétique, en ayant à disposition une source d'énergie indépendante et fiable... une énergie de secours.

Parmi les choix possibles, la batterie d'accumulateurs au plomb est une solution de stockage particulièrement séduisante. Recyclable, de faible coût et d'une grande maturité, elle s'impose sur le marché des batteries stationnaires de secours.

Lorsque "l'énergie de secours" est stockée dans des batteries d'accumulateurs, quelle que soit la technologie, elle doit être entretenue. En effet, les accumulateurs sont le siège de phénomènes d'autodécharge et, bien qu'ils soient très faibles, après plusieurs semaines voire plusieurs mois, leur effet sur la réserve d'énergie initiale s'en ressent. Quelle serait alors une bonne façon pour gérer une source d'énergie, qui ne sert quasiment jamais et qui s'autodécharge naturellement ?

Aujourd'hui, la technique de maintien classique de l'état chargé est celle du *floating* : les phénomènes d'autodécharge sont compensés par un faible courant de charge permanent. La durée de service d'un accumulateur maintenu en floating est typiquement de 4 à 5 années, ce qui nous laisse alors penser que cette technique, relativement empirique, est loin d'être optimale.

En effet, est-il vraiment nécessaire de charger en permanence un accumulateur déjà chargé ? Certains automobilistes, en ne rechargeant leur batterie de démarrage que quelques heures par semaine parviennent à la maintenir dans un bon état, parfois bien plus que 5 années. Il s'agit là d'une autre stratégie d'entretien de l'état chargé, pourtant peu étudiée comme alternative de maintien.

De ces constats, simples, débutent alors nos recherches visant une meilleure compréhension de l'influence de la stratégie de maintien, sur la durée de vie d'une batterie. Ce sont alors de multiples questions qui se posent : comment s'autodécharge une batterie ? est-il possible de bien jauger son état de charge ? quelle(s) stratégie(s) employer parmi une infinité de choix possibles ? quels gains peut-on espérer ?... sachant que nous avons à disposition une source d'énergie illimitée (le réseau) et aucune contrainte de temps de charge.

Face à ce vaste champ d'investigations, nous avons exploré des pistes assez différentes. Aussi, pour cerner nos attentes et nos motivations, les deux premiers chapitres introduisent la batterie d'accumulateurs au plomb et ses phénomènes d'autodécharge ; ce qui amène la problématique associée à la compensation de ses réactions secondaires, qui deviennent notre principale préoccupation. Le chapitre suivant est dédié aux nouvelles techniques de maintien que nous avons considérées, et présente les dispositifs mis en œuvre pour nos caractérisations. Les deux derniers chapitres, consacrés à nos expérimentations, apportent des connaissances nouvelles sur les cinétiques d'autodécharge et la réalité d'une charge complète, bousculant des idées établies. Il en résultera la proposition d'une stratégie de maintien en charge très différente du floating et qui laisse présager une augmentation sensible de la durée de vie des batteries.

CHAPITRE I - L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Ce premier chapitre présente le système plomb-acide et l'ensemble des notions d'électrochimie qui alimenteront les réflexions des chapitres suivants. Il est tout d'abord précisé dans quel contexte s'inscrivent les recherches actuelles : place de la batterie d'accumulateurs au plomb selon les domaines, améliorations technologiques récentes... Suite à ces généralités, le principe de fonctionnement de l'accumulateur sera étudié, tout en rappelant quelques définitions. Le paragraphe I.3 introduit véritablement les notions d'électrochimie requises par la suite, et au fur et à mesure de sa progression, les hypothèses sous lesquelles nous travaillerons seront précisées. Enfin, le dernier paragraphe caractérise les principales grandeurs électriques et physico-chimiques : capacité, autodécharge, corrosion...

I.1. GÉNÉRALITÉS SUR L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

I.1.1. HISTORIQUE

C'est en 1859 que Gaston Planté réalisa l'accumulateur au plomb par formation de feuilles de plomb pur, dans de l'acide sulfurique et sous l'influence d'un courant électrique. Il fallut cependant attendre l'apparition en 1880 de la dynamo Gramme et la réalisation de l'accumulateur Faure à grilles et à oxyde rapporté pour que l'industrie de l'accumulateur commence à se développer. Les références [1] et [2] en offrent un historique détaillé.

I.1.2. PLACE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB AUJOURD'HUI

Bientôt 150 ans d'études sur l'accumulateur au plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclée à plus de 97% [3, 4].

Aujourd'hui il existe non pas un type de batterie d'accumulateurs au plomb, mais différentes technologies pour mieux répondre aux spécificités des applications qui l'emploient : la batterie au plomb s'est améliorée et spécialisée au fil des ans, et continuera de l'être.

La batterie d'accumulateurs au plomb est notamment utilisée pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les alimentations de secours, le photovoltaïque...

À ces domaines sont adaptées des technologies d'accumulateurs au plomb, qui se caractérisent notamment par l'épaisseur et les alliages des grilles, un électrolyte liquide ou immobilisé, une concentration d'électrolyte, des plaques planes ou tubulaires...

Le marché mondial des batteries (toutes technologies confondues) regroupe 3 catégories : les batteries portables, de démarrage et industrielles (de traction et stationnaire). La croissance du marché mondial des batteries au plomb amène le chiffre d'affaires à 12 milliards d'euros en 2002 (Figure 1) ce qui représente 65% de la production totale [5].

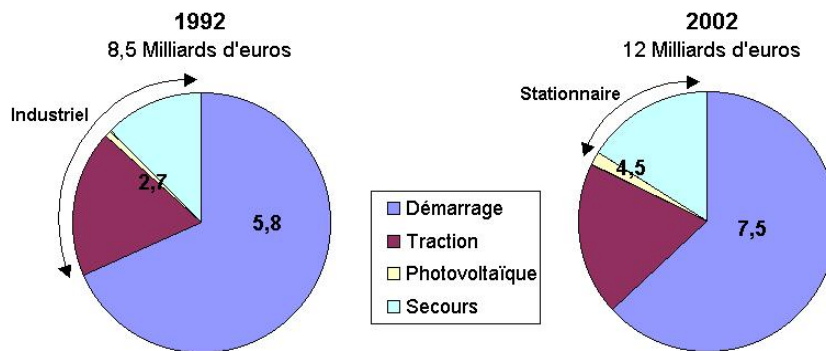


Figure 1 : Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb

L'importance de ce chiffre s'explique par le fait que, malgré la forte augmentation de la part des technologies lithium-ion (Li-ion), nickel-métal hydrure (Ni-MH)... associées au marché des batteries portables, la technologie au plomb reste majoritairement employée dans les domaines du démarrage, de la traction et du stationnaire. Pour ces domaines peu regardants au niveau de l'encombrement, la batterie au plomb sera souvent préférée en raison de son faible coût d'investissement. Il existe d'autres systèmes de stockage d'énergie que les batteries (volants d'inertie, air comprimé, super-capacités...) notamment pour des utilisations à grande échelle, mais leurs domaines d'applications sont relativement restreints pour le moment en raison des coûts, niveau de développement, encombrement...(Figure 2).

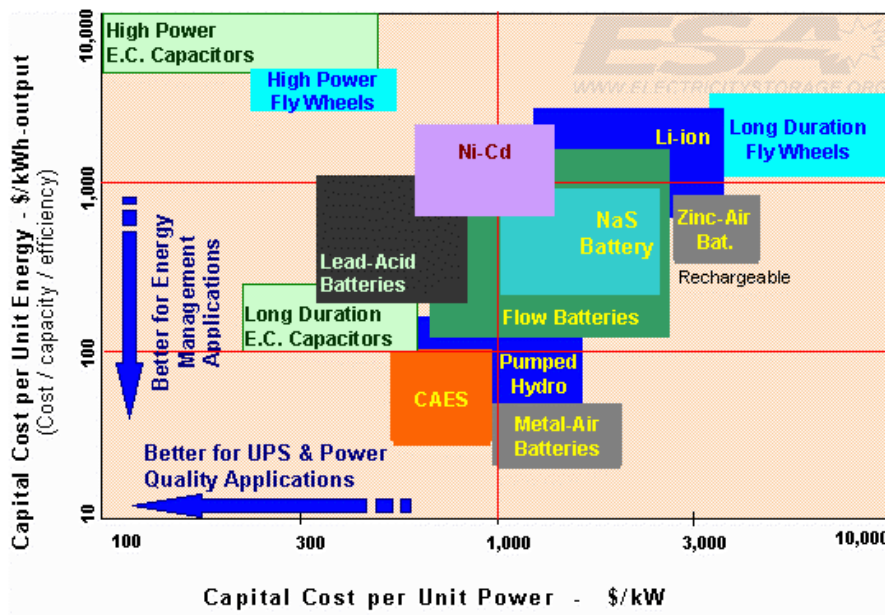


Figure 2 : Coût d'investissement selon les systèmes de stockage [6]

Dans le Tableau 1 sont résumés les principaux avantages et inconvénients des systèmes électrochimiques en lice [7, 8]. Les recherches actuelles persistent à rendre le système plomb-acide encore plus compétitif : améliorer son énergie massique, son aptitude aux charges et décharges rapides et augmenter sa durée de vie (cas de notre étude).

Élément	Pb-acide	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Tension nominale (V)	2 à 2,15	1,2	1,2	3,6
Énergie massique en (Wh/kg)	25 à 40	40 à 60	60 à 80	100 à 150
Durée en cyclage	-	+++	++	+
Conservation de la charge	++	-/+	-/+	++
Autodécharge (%/mois)	2 à 5	20 à 25	20 à 25	6 à 10
Stockage à l'état déchargé	-	+++/>++	++/>+	-
Charge rapide	-	+++	++	+
Décharge rapide	-	+++	++	+
Basse température	+	+++	+	+/>++
Haute température	++	++	+	+
Effet mémoire	non	oui	oui	non
Niveau de développement	++	+	+	(+)
Sécurité	++	++	+	-
Rendement	0,8	0,7	0,75	0,9
Coût relatif	1	>3	>4	>5
Ordre de prix (€/kWh)	40 à 150			

Tableau 1 : Caractéristiques des différents systèmes électrochimiques (d'après [7, 8])

I.1.3. ÉLÉMENT, ACCUMULATEUR ET BATTERIE

Un **élément** est un couple électrochimique (i.e. 2 électrodes) plongé dans une solution. Selon les technologies, ce couple peut être le {NiOOH/Cd} pour les batteries nickel-cadmium, le {Li/oxyde métallique} pour les batteries lithium-ion, le {PbO₂/Pb} pour les batteries au plomb, et présente une force électromotrice différente. Le terme demi-élément désigne une électrode.

Le terme "**accumulateur**" est employé pour un élément rechargeable, le distinguant¹ ainsi de la pile (élément non rechargeable). Un accumulateur est donc un générateur réversible : il peut stocker (accumuler) de l'énergie, en convertissant l'énergie électrique en forme chimique, puis la restituer à tout moment sur demande.

De tension nominale d'environ 2 Volts, un accumulateur au plomb est rarement utilisé seul : en général, une mise en série et/ou en parallèle est effectuée pour obtenir les tensions et capacités d'utilisation désirées, ce qui constitue une **batterie** d'accumulateurs². Par exemple, la batterie de démarrage d'un véhicule thermique est annoncée de "12V" pour signifier qu'elle comprend six accumulateurs, même si sa f.e.m. réelle se situe plutôt dans l'intervalle {12,5 ; 13V}. Pour les systèmes de secours, un standard de batterie 48V tend à s'imposer.

I.1.4. CONSTITUTION DE LA BATTERIE AU PLOMB [9, 10]

Un accumulateur de 2V est l'unité de base d'une batterie au plomb. Il se compose notamment d'électrodes positives et négatives (cf. I.1.4.1 et I.1.4.2), d'un séparateur micro poreux (cf. I.1.4.4) et d'un électrolyte (cf. I.1.4.5).

¹ Cette nuance de vocabulaire est faite en France mais beaucoup moins dans la littérature anglo-saxonne, dans laquelle le terme "battery" désigne indifféremment une pile ou un accumulateur.

² Les termes piles et accumulateurs étant définis sans ambiguïté, il peut être précisé que le substantif batterie désigne plutôt un ensemble de piles ou d'accumulateurs identiques installés de façon définitive dans le même bac.

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") comprend des plaques planes positives (2) et négatives (1) assemblées en alternance (Figure 3). Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la **capacité** de l'élément (cf. I.4.1.1). Par exemple, l'électrode positive comporte ici 4 plaques en parallèle, reliées par un connecteur (4). Pour éviter les courts-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur micro poreux isolant est placé entre ces plaques lors du montage (3).

Les plaques positives et négatives sont assemblées en faisceaux (6) et plongées dans une solution d'acide sulfurique et d'eau distillée. Chaque faisceau constitue ainsi un élément.

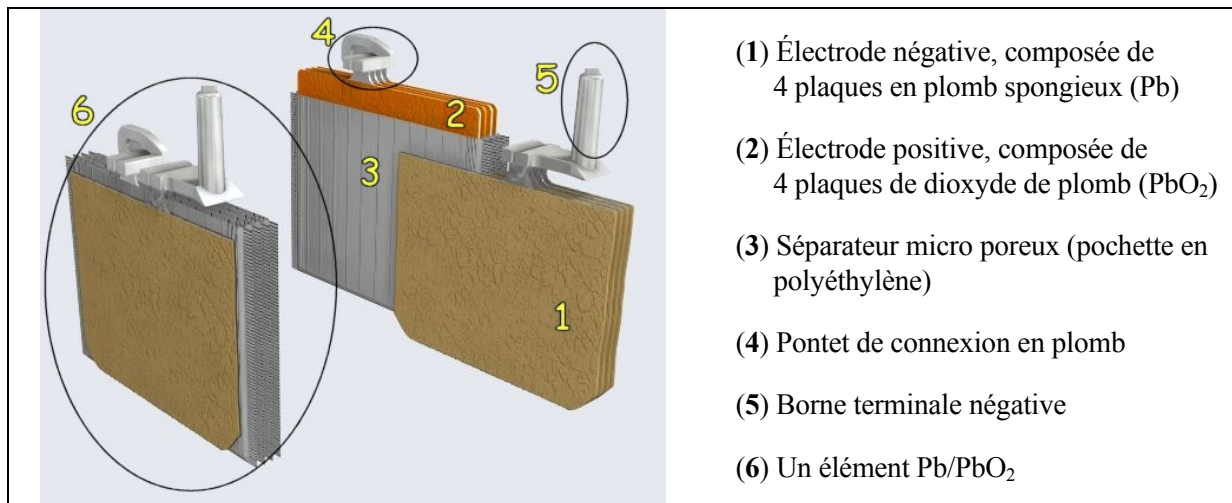


Figure 3 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage) [11]

L'ensemble est contenu dans un bac (en polypropylène, PVC ou ABS) muni d'orifices en partie supérieure pour permettre le remplissage des éléments et les compléments en eau si nécessaire ainsi que pour l'évacuation des gaz produits (Figure 4). Les deux bornes en plomb raccordées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur.

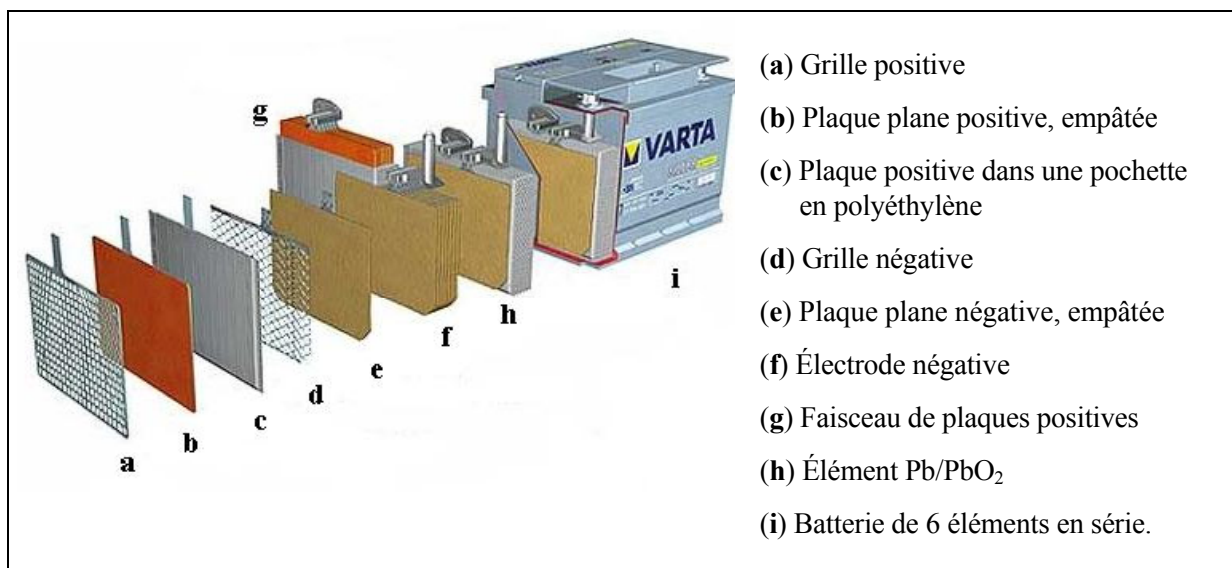


Figure 4 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage [11]

1.1.4.1. L'électrode positive

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

a) Les plaques planes [12]

Fabriquées selon le procédé Faure, elles sont constituées (Figure 4) d'une grille en alliage de plomb (**a**) qui assure la tenue mécanique de la plaque et la collecte du courant. Cette grille est garnie d'une pâte préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Lors de la formation de la plaque positive, la matière active est oxydée en dioxyde de plomb (PbO_2) de couleur brun foncé (**b**).

La granulométrie de la poudre est très importante car elle détermine la **surface spécifique** de la matière active, c'est-à-dire la **surface réactionnelle** : en moyenne la taille des pores est le micron. Pour les plaques positives, la surface réactionnelle est d'environ $2\text{m}^2/\text{g}$.

La technologie "plaques planes" est la moins chère (car elle contient un minimum de matière et son procédé de fabrication est simple), la plus fragile, et celle qui permet d'atteindre les meilleures performances massiques. Elle est principalement utilisée dans le domaine des batteries de démarrage.

b) Les plaques tubulaires

Les plaques tubulaires sont constituées d'épines en alliage de plomb (collecteur de charges) enfilées dans un tube poreux qui reçoit, dans l'espace libre entre l'épîne et la gaine, la matière active. Ainsi, l'électrode positive est composée d'une rangée de tubes cylindriques qui sont placés verticalement. La forme cylindrique permet à la matière active de se dilater et de se contracter au cours des cycles de charge et décharge, tout en conservant une excellente cohésion et un bon contact électrique avec le conducteur central : la longévité des électrodes s'en trouve améliorée.

Cette technologie plus robuste (plus lourde et plus volumineuse) sera utilisée dans les applications nécessitant des durées élevées en cyclage et durée de vie : la traction lourde, le stationnaire (de secours et photovoltaïque), les sous-marins...

1.1.4.2. L'électrode négative

Ses plaques sont toujours réalisées selon la technologie "plaques planes". Comme précédemment, elle est constituée d'une grille empâtée. La matière active en plomb spongieux (Pb) est également préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Pour que la porosité de la matière active se dégrade moins rapidement, d'autres produits, qualifiés d'expandeurs, lui sont ajoutés en faible quantité. La surface réactionnelle de la matière active négative est de l'ordre de $0,5\text{m}^2/\text{g}$.

1.1.4.3. Les grilles

Maillon fondamental de la batterie, les grilles (et les épines) sont constituées d'alliages de plomb. Elles servent à la fois à la collecte du courant et à la tenue mécanique de la matière active. De nombreuses recherches leur sont consacrées et beaucoup de soins sont apportés à leurs alliages, car c'est souvent la corrosion des grilles qui limite la durée de vie des batteries au plomb (cf. I.4.2.1).

Le choix du métal des grilles reste limité. Le plomb est à peu près le seul métal qui, sans constituer un poison pour la batterie, supporte convenablement les conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement, d'autres métaux (étain, antimoine, calcium, argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion.

Que ce soit pour les batteries de démarrage ou les batteries industrielles, les traditionnels alliages composés de "plomb-antimoine" tendent à être délaissés. Aujourd'hui, la plupart des alliages sont à base de "plomb-calcium" : en dérivent d'innombrables grilles, dites³ au "plomb-calcium-...", avec différentes teneurs en étain, argent, baryum... selon les utilisations [13, 14].

1.1.4.4. Le séparateur micro poreux

Pour isoler les plaques correctement, le séparateur (non conducteur électronique) doit avoir :

- une résistance mécanique appropriée, pour supporter les contraintes dues aux variations de volume des matières actives pendant les cycles de charge et décharge,
- une résistance chimique suffisante pour sa tenue dans le temps (immergé dans une solution très corrosive)
- une structure micro poreuse (pores de la taille du nanomètre), pour permettre la diffusion des anions et cations de l'électrolyte, et éviter tout transport de matière d'une électrode sur l'autre.

Parfois le séparateur peut avoir un rôle plus actif en appliquant une pression mécanique sur les électrodes : de nouveaux séparateurs ont été étudiés, comme l'AJS (Acid Jellying Separator) dans les batteries à recombinaison, afin d'augmenter la durée de vie des électrodes en limitant la dégradation des matériaux actifs et la corrosion des grilles positives [15].

Les séparateurs sont généralement réalisés en polymères (de plus en plus en polyéthylène) ou en fibres (laine de verre, fibre de bois) [16].

³ L'appellation "plomb-calcium" est ambiguë car elle peut désigner les alliages "plomb-calcium-étain", pour lesquels la proportion d'étain est plus de dix fois supérieure à celle de calcium (par ex. Ca : 0,09% et Sn : 1,2%) ; l'alliage final se composant d'au moins 98% de plomb. Comme le calcium a été choisi pour remplacer l'antimoine (qui avait l'inconvénient "d'empoisonner" les plaques négatives [12]), l'appellation "plomb-calcium" a succédé à celle du "plomb-antimoine".

1.1.4.5. L'électrolyte

Selon le type de batterie, l'électrolyte est liquide, gélifié ou absorbé. Au sein de l'accumulateur au plomb, l'électrolyte joue un double rôle : il assure le transport d'électricité par conduction ionique et participe, en tant que réactif, aux réactions de charge et décharge. Dans l'électrolyte, les déplacements ioniques sont dus à plusieurs phénomènes :

- la **migration** : effet du champ électrique sur les particules chargées,
- la **diffusion** : effet du gradient de concentration,
- la **convection** : effet des gradients de densité, dus par exemple aux effets thermiques dans l'accumulateur.

a) Electrolyte liquide ("libre")

L'électrolyte est une solution dont le solvant (composé en grande quantité) est de l'eau distillée, H_2O , et le soluté (composé en petite quantité) est de l'acide sulfurique, H_2SO_4 . La proportion du mélange définit la **densité** de l'électrolyte. Un électrolyte ayant 33% (en masse) de H_2SO_4 aura une densité de $1,25g.cm^{-3}$ (cf. I.3.3).

À l'état liquide, la molécule d'eau se dissocie en ions H_3O^+ et OH^- . L'ion H^+ n'existe pas seul, il est toujours associé à une molécule H_2O , pour former un H_3O^+ .

Dans l'eau, les molécules d'acide sulfurique se dissocient majoritairement en ions hydrogène H^+ (qui deviennent H_3O^+) et en ions hydrogénosulfate HSO_4^- (anion solvaté, entouré de molécules H_2O). Dans une plus faible proportion, il existe aussi des ions sulfate SO_4^{2-} .

b) Electrolyte gélifié ou absorbé ("immobilisé")

L'électrolyte **gélifié** est produit à partir d'une poudre de silice colloïdale, coagulée par réaction avec l'acide contenu dans l'électrolyte. Le gel ainsi formé permet d'immobiliser l'électrolyte à l'intérieur des bacs. L'électrolyte **absorbé** est un électrolyte liquide imbibant un séparateur fibreux placé entre les plaques de polarité différente. Mis à part le fait qu'ils soient immobilisés, ces électrolytes restent une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Le volume d'électrolyte et sa densité sont définis par les fabricants en fonction du type et de l'usage de la batterie. Ils résultent d'un compromis conciliant la capacité désirée, la durée de vie, l'intensité des courants à fournir, la tenue aux basses températures (la température agissant sur la viscosité et donc la conductivité de l'électrolyte).

I.1.5. FAMILLES TECHNOLOGIQUES DE LA BATTERIE AU PLOMB

Des familles de batteries ont été définies en distinguant notamment le type d'électrolyte (libre ou immobilisé). Puis dans une famille, il existe des différences de constitution pour mieux répondre aux besoins des applications. Actuellement deux grandes familles sont commercialisées : les batteries ouvertes et les batteries à recombinaison de gaz (Tableau 2).

TYPE DE BATTERIE AU PLOMB	OUVERTE (I.1.5.1)	À RECOMBINAISON DE GAZ (I.1.5.2)	
ÉLECTROLYTE	liquide	gélifié	absorbé (par le séparateur)
APPELLATION ANGLO-SAXONNE	flooded (ou vented) battery	Gel VRLA (ou sealed) battery	VRLA (ou sealed) AGM separator battery
AVANTAGES	<ul style="list-style-type: none"> • durée de vie pouvant être importante (5 à 15 ans) • technologie la moins chère 	<ul style="list-style-type: none"> • recombinaison => pas de perte en eau (<i>pas d'entretien</i>) • très faible taux de dégagement de gaz (<i>sécurité</i>) 	
INCONVÉNIENTS	<ul style="list-style-type: none"> • consommation d'eau (<i>maintenance</i>) • installation en locaux spécifiques (<i>dégagements gazeux</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> • plus faible durée de vie (<i>modes de défaillance spécifiques</i>) • plus sensible à la température 	

Tableau 2 : Principales comparaisons des 2 familles technologiques de la batterie au plomb

I.1.5.1. La batterie au plomb ouverte

Il s'agit de la technologie initiale, associée aujourd'hui par de nombreux utilisateurs à la batterie de démarrage des véhicules vu l'importance de ce marché (Figure 1, p.4), mais cette technologie s'emploie dans tous les domaines. En effet, la batterie au plomb ouverte est généralement considérée comme plus fiable et plus endurante que la batterie à recombinaison⁴.

Les paragraphes suivants traiteront de l'accumulateur ouvert. L'adjectif "ouvert" désigne le fait que les productions de gaz (dioxygène et dihydrogène) inhérentes à l'accumulateur s'échappent naturellement par les orifices prévus sur le bac.

Le dégagement de dihydrogène dans le lieu de stockage des batteries est source de danger, car son mélange avec l'air ambiant est potentiellement explosif à partir de 4% en volume. Dans le cadre du stationnaire de secours, une installation en locaux spécifiques ventilés est obligatoire (norme NF C 15 100 et CEI 60364).

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

⁴ Car le mécanisme de recombinaison a engendré d'autres phénomènes et que leur compréhension demande du temps : de nouvelles causes de défaillance sont apparues, de faibles durées de service ont été constatées (cf. II.3.2).

1.1.5.2. La batterie à recombinaison de gaz [17,18]

Les premières batteries à recombinaison de gaz sont apparues fin des années 1950. C'est la société SONNENSCHNEIDER qui introduisit cette nouvelle technologie, grâce à la fabrication d'un électrolyte gélifié. Puis dans les années 1970, la maîtrise des procédés d'absorption d'acide dans la fibre de verre a permis l'élaboration de séparateurs imbibés d'électrolyte : le marché de cette technologie à électrolyte immobilisé prenait son essor. Ce type d'électrolyte offre plusieurs avantages :

- ① il permet la formation de chemins gazeux facilitant le transfert rapide du dioxygène, qui suit alors un cycle interne : produit à l'électrode positive, sa diffusion vers l'électrode négative est optimisée (10^5 fois plus rapide qu'en électrolyte liquide) et il atteint l'électrode négative où il y est réduit (formation de molécules d'eau, cf. II.2.1.2).
Cette propriété se traduit par une très faible consommation en eau lors de surcharges de la batterie (cf. I.3.2) ; avantage séduisant pour le domaine du stationnaire de secours⁵.
- ② il supprime quasiment le phénomène de stratification de l'électrolyte.
- ③ il autorise le placement des batteries dans des locaux quelconques, dans n'importe quelle position (souvent horizontale, ce qui facilite l'accès aux bornes).

L'électrolyte immobilisé est la clef du processus de recombinaison, dont le rendement est élevé. Toutefois, 2 à 3% des gaz produits ne sont pas recombinaisonnés, et pour se prévenir de tout risque de surpression, une soupape⁶ d'aération régulée par pression est nécessaire.

C'est pourquoi les batteries à recombinaison de gaz sont appelées aussi batteries VRLA (pour Valve-Regulated Lead-Acid) et parfois improprement batteries étanches. Cette technologie est par construction "sans maintenance", donc cette précision n'est jamais mentionnée, contrairement aux batteries ouvertes où ce qualificatif est employé lorsque la consommation d'eau est amoindrie en surcharge.

1.1.5.3. Résumé des étapes de fabrication d'une batterie de démarrage

Les principales étapes des procédés d'assemblage et de fabrication pour une batterie de démarrage sont résumées en **Annexe 1**.

⁵ En stationnaire de secours, les batteries sont l'essentiel du temps dans des conditions de surcharge. Pour une installation de secours, la maintenance (annuelle) représente une part importante du coût total, comparé à l'investissement initial des batteries. Cette maintenance consiste la plupart du temps en un ajout d'eau distillée, soit un simple entretien ; supprimer la consommation d'eau se traduit alors par la suppression de la maintenance.

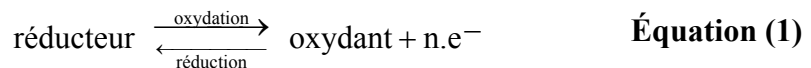
⁶ La soupape limite le dégagement des gaz vers l'extérieur et empêche l'entrée de l'oxygène atmosphérique en ne s'ouvrant que pour une surpression de l'ordre de 0,1 bar. La production d'hydrogène, bien que réduite, est inévitable et risquerait à terme de causer une surpression interne destructrice pour la batterie. Ainsi, plutôt que de fabriquer une batterie complètement étanche, l'échappement a été prévu.

I.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB OUVERT

Considérons un élément de technologie "plomb ouvert". À ses bornes, apparaît une **f.e.m.** d'environ 2,1V : l'électrode en dioxyde de plomb (PbO_2) correspond au pôle positif et celle en plomb (Pb) au pôle négatif.

I.2.1. OXYDATION/RÉDUCTION AUX ÉLECTRODES : DOUBLE SULFATATION

Système électrochimique réversible transformant l'énergie chimique en énergie électrique⁷, l'accumulateur est le siège de réactions d'oxydoréduction (transferts d'électrons) qui se produisent à l'interface des électrodes avec l'électrolyte :



Le fonctionnement **en décharge** du générateur électrochimique $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$ peut se schématiser de la façon simplifiée suivante :

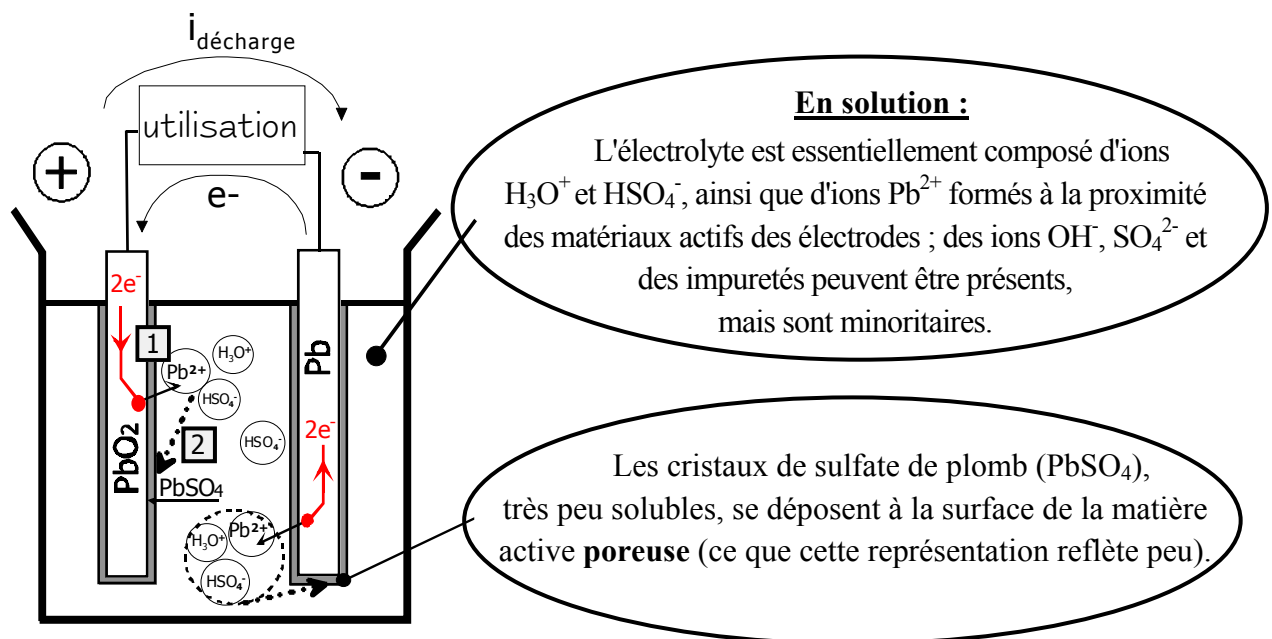
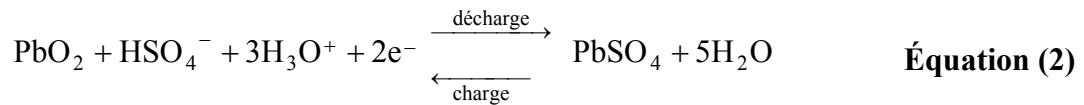


Figure 5 : Produits et réactifs d'un élément au plomb-acide, se formant en décharge

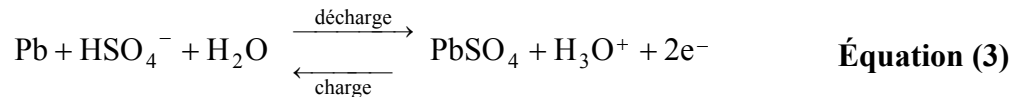
En décharge, les matériaux actifs positif et négatif produisent, respectivement par réduction et par oxydation, des ions Pb^{2+} {repère ① sur la Figure 5} qui, en se combinant avec des ions sulfate contenus dans l'électrolyte, se fixent en cristaux sulfate de plomb {repère ②}. Cette transformation du dioxyde de plomb et du plomb spongieux porte le nom de "double sulfatation". L'électrode où a lieu l'**oxydation** est appelée **anode** et celle où a lieu la **réduction**, la **cathode**.

⁷ La transformation de l'énergie électrique en énergie chimique se nomme "électrolyse".

• L'électrode positive a un comportement de **cathode en décharge** car le PbO_2 est **réduit** en PbSO_4 , et devient **anode en charge** puisque le PbSO_4 s'**oxyde** en PbO_2 (cf. Figure 7 et équation (1)) :



• L'électrode négative est anode en décharge (oxydation du Pb en PbSO_4) et cathode en charge (cf. Figure 7 et équation (1)) :



Au sein des électrodes poreuses, les mécanismes de dissolution-précipitation peuvent se schématiser comme sur la Figure 6. Par exemple, pour la matière active négative en décharge :

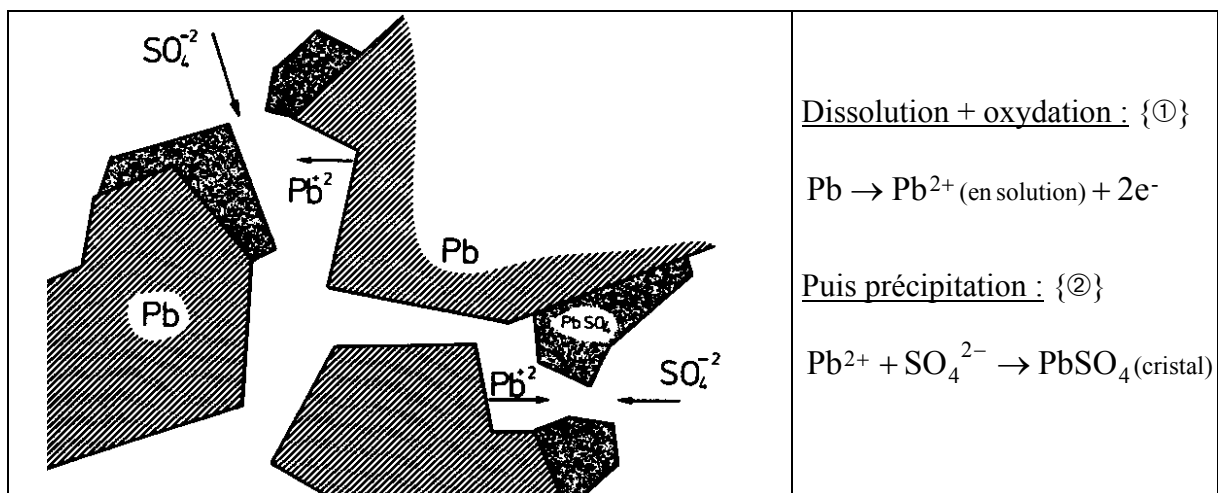
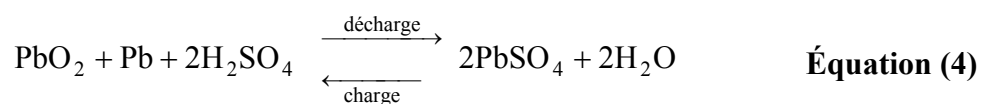
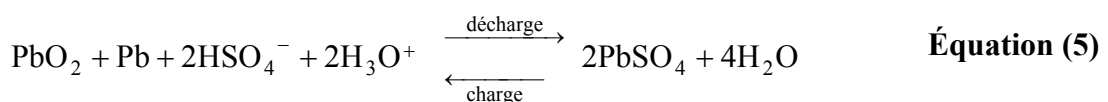


Figure 6 : Illustration schématique du mécanisme de dissolution-précipitation au sein des pores de la matière active négative

• Ces 2 réactions de charge et décharge peuvent se résumer en une seule réaction :



Double sulfatation qui s'écrit aussi, de façon plus rigoureuse :



L'équation bilan (5) de l'élément traduit une consommation d'acide sulfurique et une production d'eau lors de la décharge d'un élément.

I.2.2. DEGRÉS D'OXYDATION

Pour mieux aborder les phénomènes, il est utile de souligner les degrés d'oxydation par lesquels passe le plomb lors de charges et décharges. Figure 7, les flèches indiquent le sens (oxydation ou réduction) des changements d'état du plomb, en décharge. En charge, seules les flèches en trait plein existent, et sont inversées.

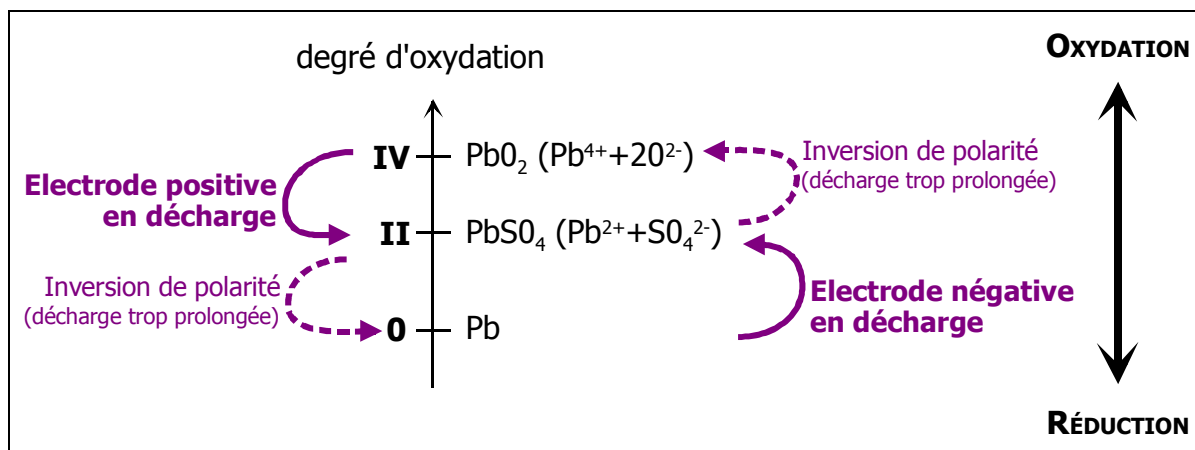


Figure 7 : Degrés d'oxydation du plomb ; changements d'état des matériaux actifs en décharge

Cette représentation illustre les 3 états chimiquement stables du plomb, susceptibles d'exister dans le système électrochimique $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$: le plomb métallique spongieux (nombre d'oxydation 0 : Pb^0), le sulfate de plomb (Pb^{II} : plomb à l'état Pb^{2+}) et le dioxyde de plomb (Pb^{IV} : Pb^{4+}).

On peut retrouver qu'en décharge, le plomb de l'électrode négative s'oxyde (à l'état Pb^{2+}) en sulfate de plomb et que le dioxyde de plomb se réduit en sulfate de plomb à l'électrode positive. Si la décharge est trop prolongée (au-delà de la capacité maximale de l'électrode), le matériau actif accessible a disparu et les cristaux de sulfate de plomb deviennent seuls disponibles. À leur tour, ils vont s'oxyder en dioxyde de plomb (électrode négative) et/ou se réduire en plomb (électrode positive) : c'est le phénomène d'**inversion de polarité**⁸.

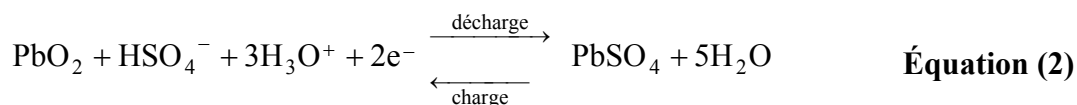
⁸ Lorsque la décharge d'un élément est poursuivie, une inversion de sa polarité s'observera en 2 temps. Tout d'abord, une des deux électrodes va "basculer" : la f.e.m. aux bornes de l'élément avoisinera 0V ; ensuite l'autre électrode s'inversera à son tour : -2V apparaîtront entre les anciens "+" et "-" alors inversés. Ce phénomène, électrochimiquement réversible, est toutefois néfaste pour les expandeurs de la matière active négative.

I.2.3. PRINCIPALES RÉACTIONS EN CHARGE/DÉCHARGE

Bien que les phénomènes électrochimiques mis en jeu pendant la charge et la décharge soient complexes et imparfaitement connus, certaines réactions prédominent et peuvent être décrites. En plus de l'évolution des matériaux actifs (équations (2) et (3)), une autre réaction (dite secondaire) se produit en permanence au sein de l'accumulateur : l'électrolyse de l'eau. Les principaux phénomènes en charge et en décharge aux deux électrodes sont donc :

I.2.3.1. À l'électrode positive

- Rappel de la réaction de la matière active positive :

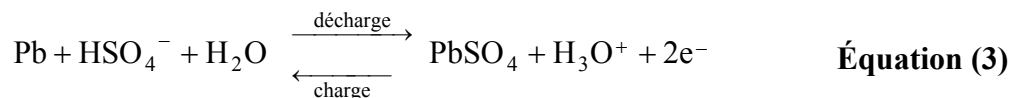


- Production permanente de dioxygène (gaz) :

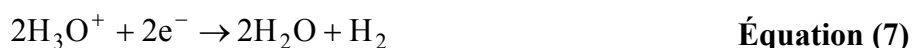


I.2.3.2. À l'électrode négative

- Rappel de la réaction de la matière active négative :



- Production permanente de dihydrogène⁹ (gaz) :



Au bilan, l'électrolyse de l'eau d'un élément s'écrit :



⁹ Par abus de langage, que ce soit pour le dioxygène ou le dihydrogène, les termes oxygène et hydrogène sont communément employés.

I.2.4. DESCRIPTION QUALITATIVE DES RÉACTIONS EN CHARGE ET DÉCHARGE [19]

I.2.4.1. En charge

En charge, le phénomène prépondérant pour l'élément est la reconstitution d'acide sulfurique au sein des électrodes. La concentration d'acide croît rapidement à proximité de l'interface réactionnelle. Ce phénomène est amplifié, côté positif, par une consommation d'eau. Il en résulte un engorgement du matériau actif en une solution d'acide très concentrée, plus visqueuse et plus dense que l'électrolyte situé entre les électrodes. Cet acide concentré s'écoule des électrodes et glisse le long de leurs parois vers le fond du bac. Les **densités** de l'électrolyte devenu hétérogène sont d'environ $1,15\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour l'électrolyte situé entre les électrodes et de $1,45\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour celui s'écoulant des électrodes.

Après une décharge relativement profonde, une importante quantité d'acide sera reconstituée. Vers 90% de recharge, l'électrolyte est "stratifié", c'est-à-dire que la partie basse des éléments contient de l'électrolyte concentré et la partie haute de l'électrolyte dilué. Arrêter la charge à ce stade aurait des conséquences désastreuses, à savoir un fonctionnement hétérogène des électrodes, menant à une fatigue rapide de leur partie inférieure.

À mesure que l'état de charge de la batterie augmente, la réaction de recharge des matériaux actifs devient plus difficile (cristaux de sulfate plus rares, donc moins accessibles) et c'est la réaction secondaire d'électrolyse de l'eau qui se substitue progressivement à la réaction de charge proprement dite. La phase de fin de charge est alors qualifiée de **surcharge**, signifiant que l'essentiel du courant fourni à la batterie ne contribue qu'à la réaction d'électrolyse de l'eau. Cette phase est généralement prolongée pendant un temps suffisant pour assurer les deux fonctions suivantes :

- le complément de charge proprement dite ; en effet, même si l'électrolyse de l'eau est majoritaire, il apparaît que les quelques pour cent de charge récupérés pendant cette surcharge sont nécessaires pour maintenir les performances de la batterie au cours des cycles charge/décharge
- l'homogénéisation de l'électrolyte ; la réaction d'électrolyse de l'eau produit du dégagement gazeux d'oxygène et d'hydrogène qui provoque, en remontant à la surface, une convection forcée qui brasse l'électrolyte.

Le besoin d'homogénéisation de l'électrolyte nous préoccupera peu, car en stationnaire de secours l'accumulateur est maintenu la majeure partie du temps à l'état chargé et subit très rarement une décharge profonde. En revanche, la notion de surcharge est primordiale et elle sera considérée avec beaucoup d'attention.

I.2.4.2. En décharge

Pendant la décharge, les ions sulfate actifs sont ceux situés à proximité de l'interface réactionnelle et donc contenus dans le volume poreux de l'électrode. Ces ions sulfate se lient aux ions Pb^{2+} , produits par la réaction de décharge, pour former du sulfate de plomb insoluble qui cristallise dans les pores.

Tout au long de la décharge, les conditions de la réaction se dégradent sous l'effet combiné des processus suivants :

- la cristallisation du sulfate de plomb consomme des ions sulfate, faisant chuter la concentration de ce réactif dans le volume poreux des électrodes.
- ces cristaux de sulfate, non conducteurs, font progressivement décroître, par recouvrement, la surface réactionnelle.
- le sulfate formé occupant un volume sensiblement plus grand que le matériau initial consommé, le volume poreux occupé par l'électrolyte tend à se restreindre, chassant ainsi l'électrolyte actif du sein des électrodes.

Face à ces trois processus qui se conjuguent pour dégrader les conditions de la décharge, un processus tente de rétablir la situation, ou plus exactement d'atténuer la dégradation : il s'agit de la diffusion, vers l'intérieur des électrodes, des ions sulfate contenus dans l'électrolyte entourant ces électrodes. Cette diffusion est lente, et plusieurs heures sont nécessaires pour en obtenir une efficacité maximum.

Une conséquence directe de ces processus sera l'évolution de la capacité (cf. I.4.1.1) de l'accumulateur en fonction du régime de décharge.

I.2.4.3. Définitions

- Une batterie est dite en décharge lorsqu'elle délivre un courant au circuit extérieur.
- Le terme "autodécharge" désigne, comme pour la décharge, un processus lié aux réactions de sulfatation des matériaux actifs. Il s'agit d'une "décharge interne" sans échange avec un circuit extérieur. En permanence, des échanges d'électrons sont occasionnés directement entre oxydants et réducteurs à la même électrode, sans transport de charge à travers l'électrolyte et donc sans génération de courant ; les matériaux actifs y participent, à leur détriment. **Une batterie est donc toujours en autodécharge** (cf. I.4.1.3).

Cette circulation interne équivaut à un courant de décharge. Son ordre de grandeur¹⁰ est de $10^{-4}C$. Lors de charges et décharges à des courants "standards", la contribution du courant d'autodécharge est habituellement négligeable. C'est seulement en circuit ouvert qu'elle se fait ressentir, d'où l'association "autodécharge \Leftrightarrow circuit ouvert".

- À l'inverse, une batterie est dite en charge dès qu'un courant lui est fourni, et non pas uniquement lorsqu'une tension supérieure à sa f.e.m. lui est appliquée.

En effet, imaginons la charge d'une batterie de capacité C égal à 40Ah et de f.e.m. initiale 12,65V : bien qu'alimentée par une source de courant constant de 40 μ A (soit $I=10^{-6}C$), sa tension après un mois de charge, dite "tension de charge", peut avoir chuté à 12,62V. Le courant d'autodécharge n'est pas négligeable, la charge est insuffisante. **D'un point de vue externe la batterie est en charge, mais d'un point de vue interne elle est en décharge.**

¹⁰ Exprimé numériquement par rapport à la capacité C de la batterie. Par exemple, pour une batterie de 100Ah, l'ordre de grandeur du courant d'autodécharge est de $10^{-4}.100Ah$, soit 10mA.

I.3. ÉLECTRICITÉ ET RÉACTIONS CHIMIQUES : ÉLECTROCHIMIE

I.3.1. LOI DE FARADAY [10]

La loi de Faraday postule que 96 500 Coulombs représentent la quantité d'électricité nécessaire pour faire évoluer un **équivalent gramme de matière** (une **mole**).

La définition de la mole (unité "mol") étant la suivante : c'est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012kg de carbone 12, soit $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes.

Cette quantité d'électricité de 96 500C liée à une mole est une constante électrochimique, le Faraday¹¹ : $F=96\,500\text{C/mol}$.

La loi de Faraday relie la masse de produit formée à une électrode avec la charge passée :

$$m = R_F \cdot \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} \quad \text{Équation (9)}$$

- Où :
- m : masse de produit formée à l'électrode (g)
 - R_F : rendement faradique, proche de 1 pour un accumulateur au plomb
 - M : masse moléculaire molaire (g/mol)
 - Q : quantité de courant passée (en C) { $Q=I \cdot t$; intensité (A) et temps (s)}
 - n : nombre d'électrons par molécule de produit formé
 - F : constante de Faraday, 96 500C/mol

I.3.2. QUANTITÉS TRANSFORMÉES PAR 1AH

En décharge, l'équation (4) p.13, fait apparaître que pour chaque mole transformée aux électrodes positive et négative, 2 moles d'acide sulfurique sont décomposées et 2 moles d'eau sont formées. De la classification périodique des éléments, s'obtiennent les masses atomiques de l'hydrogène, de l'oxygène et du soufre (en g/mol) :

$$\left. \begin{array}{l} \bullet \text{H}^{1,0} \\ \bullet \text{O}^{16,0} \\ \bullet \text{S}^{32,1} \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ a donc une masse atomique } M \text{ de :} \\ \mathbf{M = 2 \cdot 1,0 + 1 \cdot 32,1 + 4 \cdot 16,0 = 98,1 \text{ g/mol}} \end{array}$$

En appliquant la loi de Faraday, il ressort que pour chaque Ah déchargé (soit une quantité de 3600C), 3,660g d'acide sulfurique sont consommés avec les 3,865g de Pb et 4,462g de PbO₂ et 0,672g d'eau sont formés au sein de l'accumulateur [20, p.365].

¹¹ En réalité, la constante du Faraday avoisine 96 485C/mol. Dans la littérature, cette valeur varie parfois selon les approximations faites sur la charge de l'électron et sur le nombre d'Avogadro :

$q=(1,602\,192 \pm 0,000\,007) \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $N=(6,022\,17 \pm 0,000\,4) \cdot 10^{23} \text{ g/mol}$; car par définition : $F = q \cdot N$

Lors de la recharge, ce sera l'inverse (3,660g d'acide sulfurique produits et 0,672g d'eau consommés), sauf à partir du moment où l'élément a quasiment fini d'être rechargé, auquel cas le processus dit de "**surcharge**" est à considérer.

D'ailleurs, c'est par le même type de raisonnement que la notion de **consommation en eau** s'explique en grande partie : pour un élément en bon état, 1Ah de surcharge entraîne la perte de 0,336g d'eau pour cause d'électrolyse. En effet, lorsque l'élément est chargé, la quasi-totalité du courant qui lui est fourni ne sert qu'à la production d'hydrogène et d'oxygène (cf. équation (8), p.15). Maîtriser les surcharges sera un point clé pour limiter l'appoint d'eau à l'électrolyte, c'est-à-dire la maintenance.

I.3.3. DENSITÉ ET ÉTAT DE CHARGE

L'électrolyte est caractérisé le plus souvent par sa concentration en acide sulfurique (mol/l) ou sa densité (rapport de la masse volumique à la masse d'une unité de volume d'eau, en kg/l ou g/cm³). Puisque l'électrolyte participe aux réactions, sa concentration évoluera au cours d'une charge ou d'une décharge. Il est donc possible d'évaluer **l'état de charge** (cf. I.4.1.2) d'une batterie par la connaissance de la **densité de son électrolyte** au repos.

Par exemple, initialement de 1,250g.cm⁻³ lorsque l'accumulateur est chargé, la densité peut atteindre 1,100g.cm⁻³ en fin de décharge. Les correspondances entre densités et concentrations (voire degrés Baumé) sont reportées dans des tables [10].

Un paramètre capital pour une bonne mesure de la densité, est la connaissance précise de la température de l'électrolyte au moment de la lecture. D'autres précautions seront à prendre si l'électrolyte présente un risque d'hétérogénéité.

La densité de l'électrolyte est fonction de la concentration initiale d'acide sulfurique, de l'état de charge et de la température. Aussi elle peut varier pour un état de charge donné, selon le type de batterie et le fabricant. D'ailleurs pour une batterie ouverte chargée, il existe selon les domaines d'application, des plages de densité :

- 1,220 à 1,250 g.cm⁻³ pour le stationnaire
- 1,260 à 1,280 g.cm⁻³ pour la traction
- 1,270 à 1,300 g.cm⁻³ pour le démarrage

Toutefois, malgré quelques contraintes et risques d'erreurs, la densité reste certainement le moyen le plus simple pour définir approximativement l'état de charge d'un élément.

I.3.4. ÉLÉMENTS DE BASE D'ÉLECTROCHIMIE

Les paragraphes ci-dessus ont permis d'appréhender simplement l'accumulateur au plomb. L'objet de ce paragraphe est d'apporter quelques précisions supplémentaires et nécessaires pour aller plus loin dans nos analyses futures, sans pour autant parcourir les multiples lois régissant l'électrochimie (vouloir les rappeler serait trop ambitieux).

La grandeur la plus caractéristique d'un accumulateur au plomb est sa tension, V , et son évolution en circuit ouvert, en charge et en décharge. Derrière l'expression de l'équation (10) découle une approche électrochimique en deux temps : une analyse thermodynamique tout d'abord, puis une analyse dynamique [20, 21].

➤ L'approche thermodynamique considère les énergies des produits et réactifs d'un système électrochimique, permettant de déterminer les performances maximales que peut atteindre le système. La loi de Nernst, le diagramme de Pourbaix, les enthalpies libres des réactions en sont les fondements. Une analyse thermodynamique traite notamment des échanges énergétiques susceptibles de se produire en circuit ouvert, considérant un "état d'équilibre thermodynamique¹²", auquel est associé un "potentiel d'équilibre".

➤ L'approche dynamique prend en compte le passage d'un courant, et englobe l'étude de la cinétique¹³ électrochimique du transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte, et l'étude du transport de matière.

$$V = (E^+ - E^-)_{\text{éq}} + (\eta^+ - \eta^-) + \sum r_i \quad \text{Équation (10)}$$

- $(E^+, E^-)_{\text{éq}}$ potentiels d'équilibre des électrodes (positive, négative)
- η^+, η^- surtensions d'électrode : la surtension est la différence entre le potentiel de l'électrode en débit et son **potentiel d'équilibre**
- r résistance ohmique
- $\sum r_i$ somme des chutes d'origine ohmique dans l'électrolyte. Les connecteurs, les grilles, les matériaux actifs, les séparateurs, etc. sont à l'origine de ces chutes ohmiques.

¹² Dans un accumulateur au plomb, "l'équilibre thermodynamique" est un état théorique, impossible à atteindre expérimentalement, au même titre qu'un potentiel d'équilibre (cf. I.3.5).

¹³ Vocabulaire : L'intensité est un débit de charges ($i=dq/dt$), c'est donc aussi la vitesse de la réaction électrochimique considérée, c'est-à-dire par définition la cinétique de la réaction.

Le Tableau 3 ci-après résume l'étendue des facteurs à prendre en compte dans l'expression de la tension aux bornes d'une cellule électrochimique.

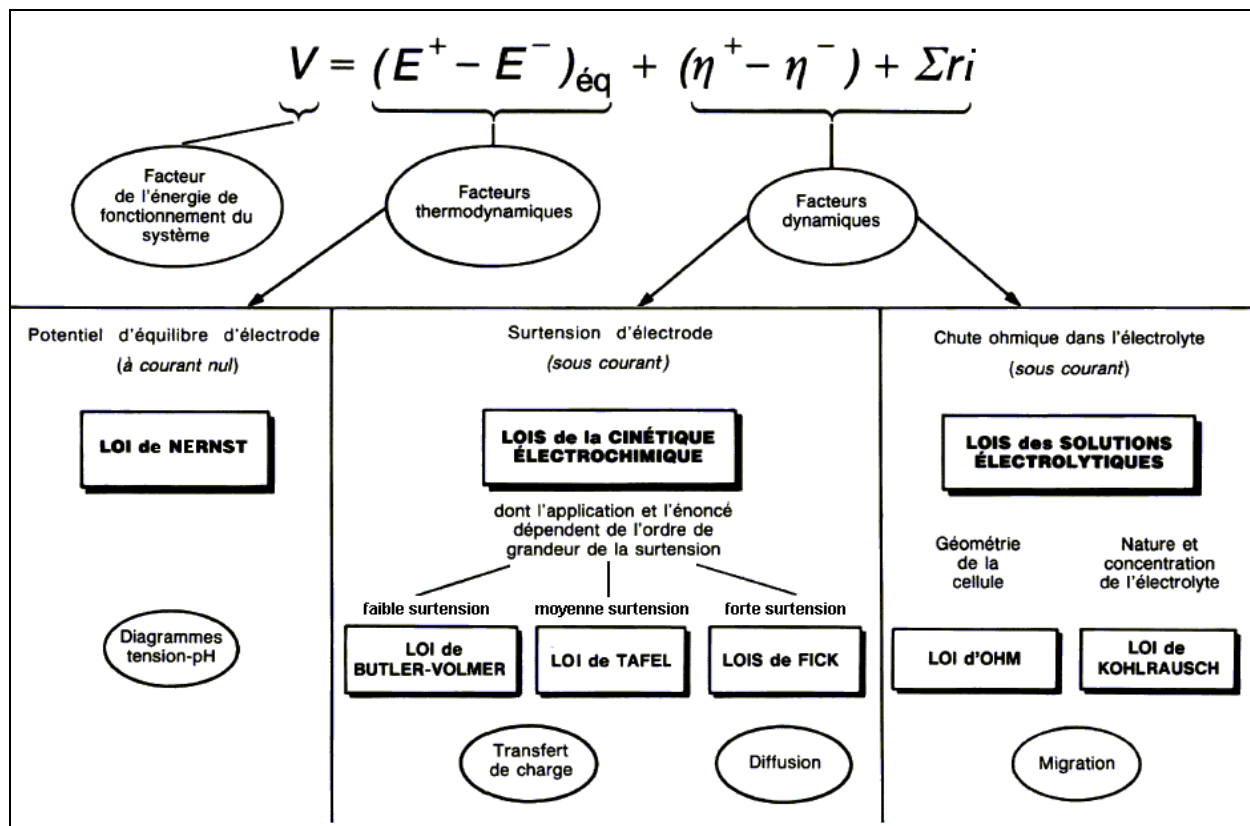


Tableau 3 : Expression de la tension aux bornes d'une cellule électrochimique (d'après [21])

‡ Contexte et hypothèses de travail

Dans le domaine du stationnaire de secours, les batteries sont maintenues en permanence à l'état chargé en imposant à la batterie une tension légèrement supérieure à sa tension de circuit ouvert (surtension de l'ordre de 100 à 150mV par élément). Pour l'essentiel de nos travaux, les surtensions étudiées seront au moins deux fois plus faibles (environ 50mV par élément).

Nos hypothèses de travail se situeront alors :

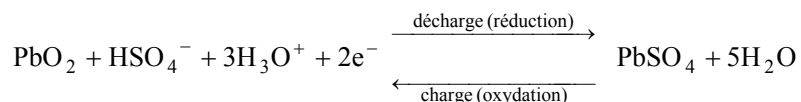
- soit sous faible ou moyenne surtension d'électrode (loi de Butler-Volmer, loi de Tafel) ainsi qu'un faible courant de maintien (chute ohmique dans l'électrolyte négligeable),
- soit sous courant nul.

I.3.5. COURBES "INTENSITÉ-POTENTIEL"

Pour représenter l'importance de chacune des réactions aux électrodes, une approche par des courbes "intensité-potentiel" est usuelle (Figure 8). Une courbe intensité-potentiel indiquera par un courant équivalent, dans quelle proportion évolue une réaction en fonction des polarisations des électrodes (à température constante).

I.3.5.1. Courant d'échange, lois de Butler-Volmer et de Tafel

Considérons par exemple la réaction d'oxydoréduction (2), p.13 :



Dans le sens de l'oxydation, cette réaction peut être représentée par un courant " i_{ox} " et par un courant " i_{red} " dans le sens de la réduction ($i_{\text{ox}} > 0$ et $i_{\text{red}} < 0$). À courant nul (i.e. en circuit ouvert), ces deux réactions se produisent simultanément, comme l'illustre la Figure 8 et un échange mutuel s'opère, définissant un état d'équilibre auquel est associé un potentiel d'équilibre ($E_{0, \text{PbSO}_4/\text{PbO}_2}$). En circuit ouvert, un "courant d'échange" ($i_{\text{éch}}$) est ainsi défini : la matière active positive se réduit perpétuellement en ions Pb^{2+} qui cristallisent en sulfate de plomb, tandis que des cristaux de sulfate s'oxydent et reforment du PbO_2 .

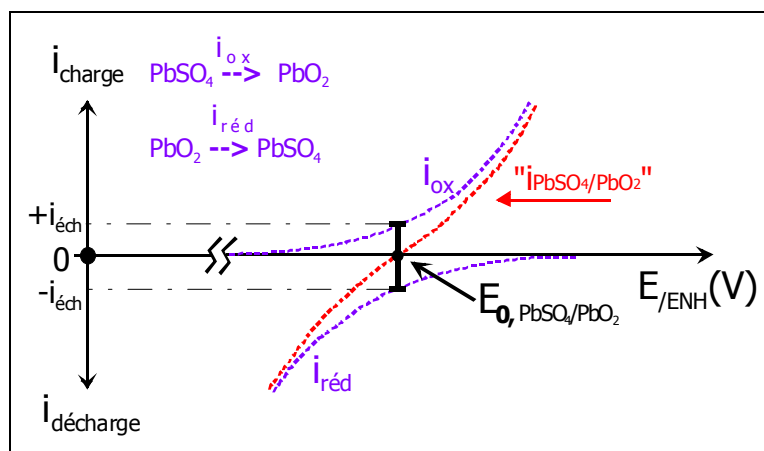


Figure 8 : "Zoom" au voisinage de l'équilibre de la courbe "intensité-potentiel" de la réaction rédox du dioxyde de plomb en sulfate de plomb. Existence d'un courant d'échange.

Sans entrer dans la théorie électrochimique, il est concevable que les courants i_{ox} et i_{red} dépendent directement des quantités (liées aux concentrations) de substances réactives qui fournissent ou absorbent des électrons dans la réaction considérée¹⁴.

¹⁴ Raisonons simplement sur un cas extrême, hypothétique : imaginons une batterie chargée de façon idéale au sens qu'il n'y aurait plus de PbSO_4 présent ; le courant i_{ox} serait alors nul.

Plus généralement, le courant "i" associé à une réaction globale, est donc la somme des courants i_{ox} et i_{red} et sa dépendance vis-à-vis du potentiel suit la relation de Butler-Volmer [20, 21], relation parfois écrite avec les densités de courant :

$i(E) = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}} = i_{\text{éch}} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_0) \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} (E - E_0) \right] \right\}$	Équation (11)										
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">i : courant global (A)</td> <td style="width: 50%; border: none;">α : coefficient de transfert ($0 < \alpha < 1$)</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">$i_{\text{éch}}$: courant d'échange (A)</td> <td style="border: none;">F : constante de Faraday (As.mol^{-1})</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">E : potentiel appliqué à l'électrode (V)</td> <td style="border: none;">n : nombre d'électrons échangés</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">E_0 : potentiel d'équilibre (V)</td> <td style="border: none;">R : constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">avec $(E - E_0) = \eta$, surtension</td> <td style="border: none;">T : température (K)</td> </tr> </table>	i : courant global (A)	α : coefficient de transfert ($0 < \alpha < 1$)	$i_{\text{éch}}$: courant d'échange (A)	F : constante de Faraday (As.mol^{-1})	E : potentiel appliqué à l'électrode (V)	n : nombre d'électrons échangés	E_0 : potentiel d'équilibre (V)	R : constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	avec $(E - E_0) = \eta$, surtension	T : température (K)	
i : courant global (A)	α : coefficient de transfert ($0 < \alpha < 1$)										
$i_{\text{éch}}$: courant d'échange (A)	F : constante de Faraday (As.mol^{-1})										
E : potentiel appliqué à l'électrode (V)	n : nombre d'électrons échangés										
E_0 : potentiel d'équilibre (V)	R : constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)										
avec $(E - E_0) = \eta$, surtension	T : température (K)										

En s'éloignant du potentiel d'équilibre, l'un des deux courants peut être négligé dans la contribution totale et la relation (11) se simplifie en une seule exponentielle. Il est alors pratique de tracer le logarithme du courant en fonction du potentiel. Cette représentation porte le nom de "droites de Tafel", liée à la relation (12) de Tafel. Évidemment, pour de fortes densités de courant, il faut considérer également les processus de migration, diffusion et les chutes ohmiques (cf. Tableau 3) : la dépendance du courant ne peut plus être décrite simplement par la relation de Tafel [7, 21] et [20, p.153].

Reprenons l'exemple de la réaction d'oxydoréduction (2) précédente. Dans le cas d'une surtension η^+ moyenne vis-à-vis du potentiel d'équilibre de l'électrode positive, l'expression de la relation de Butler-Volmer simplifiée s'écrit :

$$i_{\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2}(\eta^+) = i_{\text{éch, PbSO}_4/\text{PbO}_2} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} \eta^+ \right] \right\}$$

La loi de Tafel se déduit comme transformée logarithmique de la valeur absolue du courant en fonction de la surtension d'électrode appliquée :

$\lg i_{\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2} = a + b.\eta^+$	Équation (12)
avec $a = \lg i_{\text{éch, PbSO}_4/\text{PbO}_2}$ et $b = \frac{\alpha F}{2,3.RT}$ (en V^{-1})	

1.3.5.2. Électrodes de référence

Les potentiels des réactions de chaque électrode considérée séparément sont ici référencés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) encore appelée électrode normale à hydrogène (ENH). Elle est constituée d'une mousse de platine plongeant dans une solution de H^+ idéale de molarité égale à 1 dans laquelle est appliqué un courant d'hydrogène, sous une pression de 1 bar. Cette électrode a un rôle considérable puisqu'elle sert de référence à la définition des potentiels d'oxydoréduction et pourtant elle n'existe pas, du moins sous sa forme standard¹⁵.

¹⁵ En effet, il est impossible d'atteindre l'état de référence du proton qui est une solution molaire idéale hypothétique. En revanche, des électrodes à hydrogène sont réalisables avec des concentrations de H^+ suffisamment faibles pour avoir idéalité et extrapoler à la concentration molaire.

Étant difficile à mettre en œuvre, d'autres électrodes de référence seront choisies en pratique. Parmi celles utilisables en milieu acide sulfurique, l'électrode mercure/sulfate mercurieux ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) saturée en K_2SO_4 est souvent employée : $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4} = 0,658 \text{V}_{/\text{ENH}}$ à 25°C .

‡ Hypothèses de travail

Les potentiels peuvent être définis au millivolt, mais en pratique cette précision ne nous sera pas utile, et selon les sources les valeurs diffèrent [20]. Par la suite, les potentiels seront exprimés au centième de Volt et référencés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) et pour une température de 25°C . Cela sera aussi le cas pour les graphiques.

1.3.5.3. Potentiels d'équilibre

Les principales réactions (cf. I.2.3) au sein d'un accumulateur au plomb sont représentées à la Figure 9, par leurs courbes intensité-potentiel. Les courbes d'autres réactions secondaires, non négligeables, seront ensuite ajoutées pour une étude plus complète de l'autodécharge (cf. II.2.1) :

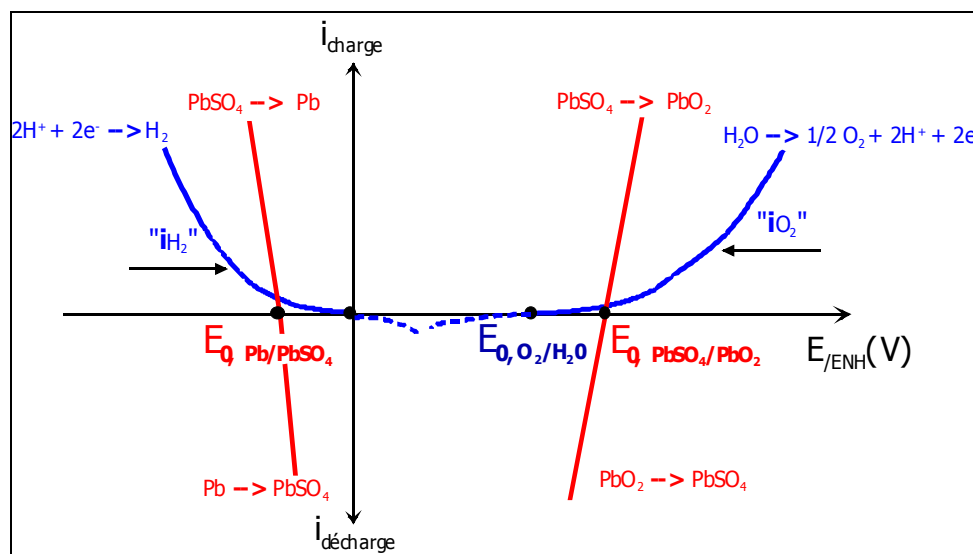


Figure 9 : Courbes "intensité-potentiel" des principales réactions d'un élément $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$

Les valeurs des potentiels d'équilibre $E_{0,\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2}$ et $E_{0,\text{Pb}/\text{PbSO}_4}$ dépendent de la concentration d'acide sulfurique [12], [20, p.92], [22, p.103]. Tableau 4, les potentiels d'équilibre des couples étudiés sont donnés pour 5mol/l de H_2SO_4 , c'est-à-dire une densité d'électrolyte de $1,28 \text{g.cm}^{-3}$ (à 25°C) [22].

RÉACTION	COURANT ASSOCIÉ	POTENTIEL D'ÉQUILIBRE
$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{charge}]{\text{décharge}} \text{PbSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	$i_{\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2} = i_{\text{MA}}^+$ *	$E_{0, \text{PbSO}_4/\text{PbO}_2} = 1,79\text{V}$
$3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	$i_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = i_{\text{O}_2}$	$E_{0, \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V}$
$\text{Pb} + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{charge}]{\text{décharge}} \text{PbSO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	$i_{\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2} = i_{\text{MA}}^-$ *	$E_{0, \text{Pb}/\text{PbSO}_4} = -0,34\text{V}$
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$i_{\text{H}^+/\text{H}_2} = i_{\text{H}_2}$	$E_{0, \text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00\text{V}$
* le courant est pris positif dans le sens de la charge et quand la Matière Active ("MA") se sulfate, le courant est alors négatif.		

Tableau 4 : Potentiels d'équilibre référencés par rapport à l'ENH des réactions des matériaux actifs des électrodes et des réactions de décomposition de l'eau, à 25°C pour 5M de H₂SO₄ ; notations des courants associés

1.3.5.4. Potentiels en circuit ouvert et surtensions

Considérons les réactions secondaires de la décomposition de l'eau, et plus particulièrement l'électrode positive et le dégagement d'oxygène : il existe une valeur unique du potentiel, pour laquelle le courant associé à la réaction d'oxydation (6) est de même intensité que celui associé à la réaction de réduction (2), p.15. Ces deux réactions engendrent un nouveau potentiel "à courant nul". Ce potentiel en circuit ouvert, appelé aussi potentiel mixte, se distingue donc du potentiel d'équilibre de la seule réaction (2) (Figure 10).

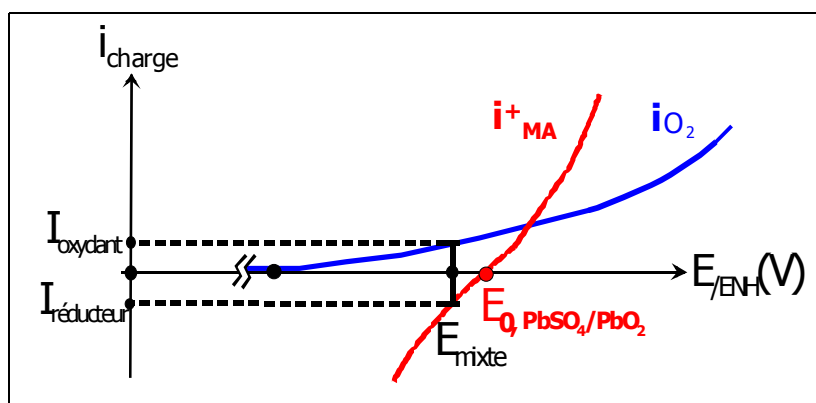


Figure 10 : Établissement d'un potentiel mixte en circuit ouvert, distinct du potentiel d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction du PbO₂ à l'électrode positive

Une confusion dans les appellations survient donc, car potentiel d'équilibre et potentiel mixte sont des potentiels distincts et peuvent tous deux être qualifiés de "potentiels en circuit ouvert". Sans précision supplémentaire, une bonne compréhension est difficile. De plus, comment faut-il définir la surtension d'une électrode, posée par rapport au potentiel sous courant nul, dit alors "d'équilibre" (cf. équation (10) et Tableau 3, p.21) ?

Cette question est essentielle pour notre étude expérimentale et la présentation de nos résultats, parfois au voisinage de ces deux potentiels. Pour y répondre, il s'avère utile de revenir quelque peu en arrière, loin des aspects électrochimiques dans lesquels nous commençons à entrer.

Prenons une batterie d'accumulateurs, pleinement chargée (son état est ainsi connu). À un instant T et en l'absence de courant depuis un temps suffisamment long, un état "d'équilibre" pour la batterie pourrait être prononcé, pour lequel des potentiels d'équilibre aux électrodes seraient associés (à l'instant T).

En fait, il est impossible à partir de la théorie, de connaître ces potentiels d'équilibre aux électrodes, dont la différence n'est autre que la "tension en circuit ouvert", c'est-à-dire la f.e.m.. Pourtant, différents potentiels dits d'équilibre¹⁶ (standard, mixte...) peuvent être établis, mais ils nécessitent la connaissance de paramètres non mesurables et très variables. Aussi, en dépit de considérations soignées (et lourdes à employer), il demeure un écart parfois non négligeable, entre la différence des potentiels d'équilibre théoriques aux électrodes et la f.e.m. réelle.

Ainsi, les "surtensions", définies par rapport à un potentiel d'équilibre théorique, sont inexploitable pour toute étude expérimentale au voisinage des potentiels en circuit ouvert. En revanche, il est utile de définir la différence entre le potentiel en circuit ouvert et le potentiel en charge. Nous avons préféré appeler cette d.d.p. la "**polarisation au-dessus du potentiel en circuit ouvert**", plutôt que de parler de surtension.

La lettre " η " sera réservée pour les surtensions, et nous prendrons la lettre " ρ " pour les polarisations au-dessus du potentiel en circuit ouvert. En circuit ouvert les polarisations sont nulles ($\rho^+ = \rho^- = 0$) et les surtensions non nulles $\eta^+ < 0$ et $\eta^- > 0$.

À partir de ces remarques, on conçoit mieux pourquoi il est préféré une relation empirique¹⁷ pour exprimer la f.e.m. d'un accumulateur. Pour une densité d'électrolyte, la tension en circuit ouvert d'un élément chargé laissé plusieurs heures au repos, est alors définie par :

$E_{C.O.} = d + k$		Équation (13)
Avec	d : densité à 25°C de l'électrolyte k : constante = 0,84 pour un élément chargé, à 25°C	

¹⁶ Aborder ces notions demande plusieurs compléments d'électrochimie, revenant à la loi de Nernst et aux hypothèses correspondantes, ainsi qu'aux lois de la thermodynamique. Être rigoureux alourdirait considérablement ce paragraphe et ce chapitre. Nous devrions considérer les potentiels d'équilibre standards, les potentiels d'équilibre dépendants des activités des réactifs ainsi que leur notion de dynamique (perceptible au I.3.5.1 et développée au Chapitre V), les potentiels mixtes etc. Pour l'essentiel, ces clarifications ont été portées, méticuleusement, dans quelques ouvrages, dont notamment celui de D. Berndt [22] (sur une centaine de pages).

¹⁷ Cette relation est une moyenne représentative d'observations expérimentales : une batterie estimée pleinement chargée, est laissée en circuit ouvert. Au bout de 24 à 48 h, sa f.e.m. se "stabilise" à une valeur par élément de $E_{C.O.} = 1,28 + 0,84 = 2,12V$. G.W. Vinal [10] propose aussi une valeur moyenne par rapport à quatre auteurs, dont lui : $E_{C.O.} = 2,125 V$ (25°C, 1,28g.cm⁻³), résultat en accord avec le précédent. D. Berndt [22] donne 2,126V.

‡ Vocabulaire

S'il est possible de définir un potentiel d'équilibre pour **une** réaction, il faut savoir que cette considération n'est plus valable dans un système électrochimique réel. Un système électrochimique réel est instable, car de multiples réactions, plus ou moins corrélées entre elles (échanges), se produisent en permanence et le déséquilibrent. Dès qu'une réaction vient en perturber une autre, elle est dite "parasite". La pondération d'une réaction parasite dépend de la température, de l'âge de la batterie, de la densité de l'électrolyte, des alliages de grilles...

Un système plomb/acide laissé en circuit ouvert dérive naturellement : il est dit "thermodynamiquement instable".

Comment alors parler d'état d'équilibre et y associer un potentiel ?

Nous utiliserons les potentiels d'équilibre des réactions, qui constitueront des références (pas forcément fixes), mais nous parlerons de potentiel en circuit ouvert (sans notion d'équilibre) lorsque nous considérerons la f.e.m. de l'accumulateur.

Enfin, une dernière précision s'avère utile pour des modélisations : pour une réaction donnée, toute surtension (d'électrode) est référencée sans ambiguïté par rapport au potentiel d'équilibre de la réaction. Lorsque plusieurs réactions entrent en jeu, il y a alors autant de références de surtension que de potentiels d'équilibre de réaction. Il est donc plus commode de ne considérer qu'une seule référence parmi toutes celles possibles¹⁸.

Surtension ou polarisation, les deux se définissent comme une d.d.p. entre un potentiel sous courant et un potentiel sans courant, ce dernier étant considéré comme une référence fixe. Cette référence doit impérativement être précisée :

- surtension par rapport au potentiel d'équilibre (notion "théorique")
- surtension apparente (référence par rapport à un potentiel d'équilibre autre, cf. I.3.5.5)
- polarisation par rapport au potentiel en circuit ouvert (notion plus "expérimentale")

1.3.5.5. Évolution des courants équivalents

En observant les précédentes courbes intensité-potentiel, il apparaît mieux pourquoi l'électrolyse de l'eau **se produit en permanence** (aussi bien en charge qu'en décharge). En effet, un élément au plomb fonctionne avec une d.d.p. pratique de l'ordre de 2,1V et l'électrolyse de l'eau est susceptible de se produire dès une d.d.p. de 1,23V¹⁹.

¹⁸ Le choix de la référence peut être très arbitraire. Dans la littérature, les deux potentiels d'équilibre des deux réactions d'oxydoréduction des matériaux actifs, sont souvent adoptés comme références aux deux électrodes ; mais lorsque des résultats expérimentaux sont présentés, le terme "surtension" n'est plus mentionné et il est question de polarisation. Certaines études, hélas, ne font pas cette distinction, ce qui peut mener à des confusions.

¹⁹ Si dès 1,23V de d.d.p., l'électrolyse peut thermodynamiquement avoir lieu, il faut en réalité appliquer des d.d.p. supérieures à 2,35V pour observer des dégagements gazeux significatifs. Pour un élément en circuit ouvert, les vitesses des réactions (6) et (7) p.15 sont faibles, se traduisant par une autodécharge faible (cf. I.4.1.3).

Cette réaction de décomposition de l'eau constitue l'une des principales réactions parasites aux réactions des matières actives de l'accumulateur.

Un autre phénomène visible est la réversibilité des réactions. Si au-dessus de $E_{0,O_2/H_2O}$ l'oxygène est stable sous sa forme oxydée (O_2), en dessous de $E_{0,O_2/H_2O}$ (1,23V) il peut être réduit. Il est alors possible à l'oxygène de se recombinaison sur l'électrode négative : cette propriété sera exploitée au maximum dans les batteries à recombinaison de gaz pour lesquelles la quasi-totalité de l'oxygène produit à l'électrode positive diffusera à l'électrode négative où il viendra se recombinaison.

Enfin, soulignons que pour des potentiels de l'ordre de 1,7V, la surtension d'oxygène permet de négliger la composante i_{red, O_2} (cf. Figure 8, p.22) et l'évolution de l'oxygène peut être décrite par une exponentielle.

De plus, pour comparer aux quelques modélisations faites dans la littérature, il sera pratique d'utiliser une même référence pour les surtensions, à savoir le potentiel d'équilibre $E_{0,PbSO_4/PbO_2}$. En notant η_{O_2} la surtension d'oxygène (prise donc par rapport au potentiel d'équilibre $E_{0,O_2/H_2O}$), nous définirons une "surtension apparente d'oxygène", telle que :

$$\eta_{apparente\ O_2} = \eta_{O_2} + E_{0,PbSO_4/PbO_2} - E_{0,O_2/H_2O}$$

Ce qui donne : $\eta_{apparente\ O_2} = \eta^+$, surtension de l'électrode positive.

Pour $\eta^+ > 0$,	$i_{O_2}(\eta^+) = i_{0, O_2} \cdot \exp\left(\frac{\eta^+}{b_{O_2}}\right)$	Équation (14)
i_{0, O_2} : courant d'échange "apparent" pour l'évolution de l'oxygène η^+ : surtension apparente pour l'évolution de l'oxygène b_{O_2} : pente de Tafel pour la réaction d'évolution de l'oxygène		

À l'électrode négative, par un raisonnement analogue, la surtension d'hydrogène est référencée par rapport au potentiel d'équilibre $E_{0,Pb/PbSO_4}$:

Pour $\eta^- < 0$,	$i_{H_2}(\eta^-) = i_{0, H_2} \cdot \exp\left(\frac{\eta^-}{b_{H_2}}\right)$	Équation (15)
i_{0, H_2} : courant d'échange "apparent" pour l'évolution de l'hydrogène η^- : surtension apparente pour l'évolution de l'hydrogène b_{H_2} : pente de Tafel pour la réaction d'évolution de l'hydrogène		

Remarque

Les équations (14) et (15) restent valables au voisinage des potentiels d'équilibre des électrodes, c'est-à-dire pour : $\eta^- > -100mV$ ou $\eta^+ < 100mV$; les potentiels d'électrode associés étant encore suffisamment éloignés des potentiels $E_{0,H^+/H_2}$ et/ou $E_{0,O_2/H_2O}$.

I.4. GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES

Les principaux paramètres couramment mesurés sur une batterie sont : sa tension, son courant et sa température. L'accès aux grandeurs chimiques est plus difficile ; pour les batteries ouvertes cependant, la densité de l'électrolyte liquide est mesurable et la transparence du bac permet parfois d'observer des dégradations internes.

De façon schématique, les grandeurs électriques d'une batterie sont indicatrices de son énergie stockée, c'est-à-dire de son état de charge, et les grandeurs physico-chimiques de son état de santé²⁰.

I.4.1. CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES

Les paragraphes suivants sont consacrés à la capacité d'une batterie, l'évaluation de son état de charge ou encore son autodécharge. Les autres caractéristiques électriques (résistance interne, énergie spécifique, puissance et énergie massiques, rendement, modèle équivalent d'un élément...) nous apporteront moins dans nos études. Leurs définitions et présentations sont traitées aux références [7, 9, 12].

I.4.1.1. La capacité

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

Plus généralement, même si le courant fluctue au cours de la décharge, il est possible de parler de capacité disponible ou restituée, en intégrant le courant de la manière suivante :

$$C = \int_0^t i(t)dt \quad \text{Équation (16)}$$

La diffusion des ions sulfate au sein des électrodes est un processus lent, par conséquent la quantité d'électricité restituable ne peut pas être la même selon les régimes de décharge²¹. Une même batterie offre ainsi plusieurs capacités, mais selon le domaine d'application, une valeur **nominale** est clairement définie.

²⁰ Nous verrons au cours de notre étude, qu'il est nécessaire de combiner les deux types de grandeurs pour préciser ces différents états.

²¹ Considérons une batterie pleinement chargée. Une décharge complète (définie par une tension d'arrêt) échelonnée sur 20 heures permettra une diffusion plus profonde et donc une utilisation supérieure des matériaux actifs, qu'une décharge sur 20 minutes (cf. I.2.4.2).

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

- 5h pour les batteries de traction capacité définie au "régime C_5 "
- 10h pour les batteries stationnaires capacité définie au "régime C_{10} "
- 20h pour les batteries de démarrage capacité définie au "régime C_{20} "

Cela signifie qu'une batterie de démarrage de capacité nominale 40Ah (indication constructeur) sera à même de fournir un courant de 2A (40/20) pendant 20h (régime C_{20}), jusqu'au seuil d'arrêt de 1,75V par élément. La tension de seuil d'arrêt est ajustée en fonction de la durée de décharge [10, p.206] et du nombre d'éléments en série²².

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

Dans le temps, l'âge et/ou l'histoire de la batterie influent aussi sur toute mesure de capacité. Donc en réalité, l'évaluation de la capacité en effectuant un test de décharge est une mesure **très relative**. Cet aspect sera discuté au V.2.5, nous y proposerons notamment un modèle d'évolution de la capacité d'une batterie au cours de sa vie.

1.4.1.2. L'état de charge

La batterie peut être vue comme un réservoir d'énergie dont la quantité évolue constamment. L'idée de pouvoir connaître la quantité disponible à tout moment a fait l'objet de nombreuses recherches, afin de trouver des jauges fiables et précises. Aujourd'hui, il existe différentes techniques pour estimer la quantité d'électricité que serait capable de fournir une batterie à un instant donné [23], appelée généralement "capacité résiduelle".

Mais que signifie l'expression "état de charge" ? Que représente un état de charge de 100% ? Une définition donnée est que l'état de charge maximal est atteint lorsque que le courant de recharge ne varie plus depuis 2h, pour une recharge à tension constante et température constante. Cette définition sera discutée à partir de nos études expérimentales.

²² Il faut définir une tension d'arrêt, car il n'est pas bon de décharger la batterie jusqu'à l'inversion de polarité des éléments. Pour un seul élément, la tension d'arrêt peut être basse mais lorsque beaucoup d'éléments sont en série, la tension d'arrêt pour la batterie d'éléments est nécessairement majorée : cela permet d'éviter au maximum qu'un élément particulièrement faible subisse une inversion de polarité, non visible par l'observation de la tension aux bornes de la batterie.

Le Tableau 5 (d'après [23]) résume quelques-unes des possibilités existantes, avec l'ajout en dernière ligne d'une technique destructrice que nous avons utilisée, afin de relier nos observations électriques (techniques traditionnelles) à l'évolution de la sulfatation par électrode (cf. I.4.2.3).

TECHNIQUE	INCONVÉNIENTS	AVANTAGES
TEST DE DÉCHARGE	Nécessite une déconnexion. Test long et perte d'énergie.	Simple et assez précis.
AMPÈRES-HEURES RECHARGÉS	Nécessite un modèle des pertes, celui-ci devra être re-calibré régulièrement. Coût élevé pour une bonne précision.	Simple, sans déconnexion, assez précis si les courants des réactions secondaires sont bien connus.
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ÉLECTROLYTE	Risque d'erreur si l'électrolyte est hétérogène. Sensible aux impuretés et à la température.	Sans déconnexion, donne une information sur l'état de santé (grandeurs chimiques).
TENSION EN CIRCUIT OUVERT	Peut nécessiter une déconnexion, risque d'erreur si l'électrolyte est hétérogène.	Simple et direct.
MESURE DES TAUX DE SULFATE DE PLOMB	Destruction de la batterie. Mesure longue (24h).	Connaissance de l'utilisation réelle de la matière active par électrode. Informations sur l'état de santé.

Tableau 5 : Résumé des différentes techniques de détermination de l'état de charge d'un accumulateur au plomb, présentées selon leurs avantages et inconvénients (d'après [23])

La technique des ampères-heures rechargés est celle utilisée la plupart du temps, de par sa simplicité : le seul enregistrement du courant suffit. La recharge d'une batterie étant une opération nécessaire et généralement périodique, cette technique est peu contraignante, contrairement à un test.

Expérimentalement, nous serons amenés à vouloir évaluer des capacités résiduelles supérieures à 90% de C_N . La qualité des techniques choisies sera discutée à ce moment-là.

I.4.1.3. L'autodécharge

Après une charge, même si la batterie n'est pas sollicitée en décharge, l'état chargé n'est pas acquis de façon définitive. Les accumulateurs au plomb sont en effet le siège de phénomènes d'autodécharge. **Indépendamment** à chaque électrode, ces phénomènes d'autodécharge sont associés à des réactions d'oxydoréduction (réactions parasites) alimentées par la réaction de décharge de l'électrode. On peut principalement citer :

- à l'électrode positive : production d'oxygène par électrolyse de l'eau de l'électrolyte et corrosion du collecteur de courant,
- à la négative : production d'hydrogène par électrolyse et recombinaison d'oxygène, dont l'origine peut être l'électrode positive ou l'air ambiant.

Le taux d'autodécharge des batteries actuelles, en terme de perte de capacité, est réduit en moyenne entre 2 et 5% par mois à 20°C.

Ce faible taux est le résultat des nombreuses améliorations apportées aux batteries au plomb ces 50 dernières années : les progrès réalisés dans le domaine de la métallurgie ont permis de mettre au point de nouveaux alliages augmentant les surtensions d'oxygène et d'hydrogène, la qualité des procédés de fabrication garantit de faibles proportions d'impuretés (dans les matériaux actifs, l'électrolyte...), etc. La cinétique d'autodécharge évolue fortement avec la température : typiquement, elle double lorsque la température de la batterie augmente de 10°C (cf. I.4.3).

Les phénomènes d'autodécharge ont constitué l'une de nos principales préoccupations. Ils seront davantage développés dès le début du chapitre II.

I.4.2. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Les principales caractéristiques physiques (dimensions, électrolyte, séparateurs) ont été évoquées, ainsi que leur influence sur les performances de l'accumulateur au plomb. Les quatre paragraphes suivants apportent certains compléments nécessaires à la compréhension des mécanismes de vieillissement d'un accumulateur au plomb.

I.4.2.1. La corrosion [15, 20, 24]

De nombreux paramètres interviennent dans tout processus de corrosion ; l'objet de ce paragraphe est de présenter ce processus au sein de l'accumulateur au plomb et les dégradations qu'il y provoque.

Comme le précise la norme ISO 8044, la corrosion est un processus physico-chimique qui se déroule à l'interface entre un milieu et un matériau, le plus souvent un métal. Ce qui intéresse le "corrosionniste", ce sont les vitesses des réactions chimiques et électrochimiques qui interviendront à cette interface et dans son voisinage immédiat. C'est ce qui permettra de définir la vitesse de corrosion ainsi que sa localisation.

Dans un accumulateur au plomb, des grilles métalliques en plomb sont en contact avec la matière active (MA) poreuse. Ce court-circuit grille/MA est a priori propice au processus de corrosion. À l'électrode négative, le phénomène de corrosion est cependant peu présent car :

- grille et matière active sont de même nature plomb métal, dont le degré d'oxydation est égal à zéro. Le court-circuit grille/MA est donc dans ce cas sans effet.
- lorsqu'une tension de charge est appliquée (polarisation négative : $\rho^- < 0$), la réaction va dans le sens d'une réduction du plomb (cf. Figure 9, p.24) : aucune possibilité de corrosion, la grille est dite "cathodiquement protégée",
- en décharge (potentiels d'électrode supérieurs au potentiel d'équilibre $E_{0,Pb/PbSO_4}$), le plomb métallique spongieux (matière active) ainsi que la surface du plomb métallique massif constituant la grille s'oxydent ; ils pourront, sans difficulté, être de nouveau réduits lorsqu'une polarisation négative sera imposée (charge).

En revanche, les dégradations causées par la corrosion sont visibles à l'électrode positive. Toute la zone de potentiels dans laquelle évolue l'électrode autorise l'oxydation du plomb. Le processus de corrosion se produit donc aussi bien en charge qu'en décharge ou en circuit ouvert.

Les produits de la corrosion de la grille positive présentent une structure multicouche composée d'oxydes de plomb de coefficients stœchiométriques différents (PbO , PbO_x avec $1 < x < 2$, puis PbO_2). D'une façon générale et très simplifiée, la composition et l'évolution dans le temps (sur plusieurs mois) de l'interface grille/MA à l'électrode positive peuvent être schématisées comme sur la Figure 11.a. Pour mieux illustrer les proportions, une vue en coupe au microscope optique est proposée, Figure 11.b. :

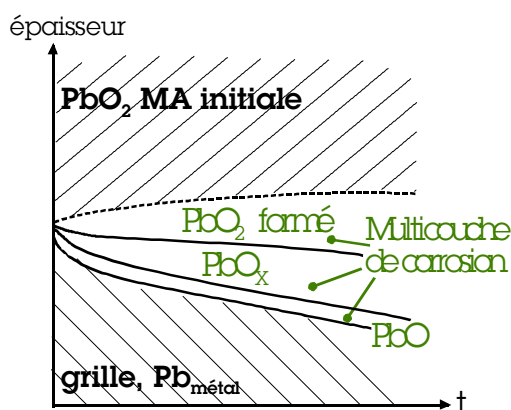


Figure 11.a

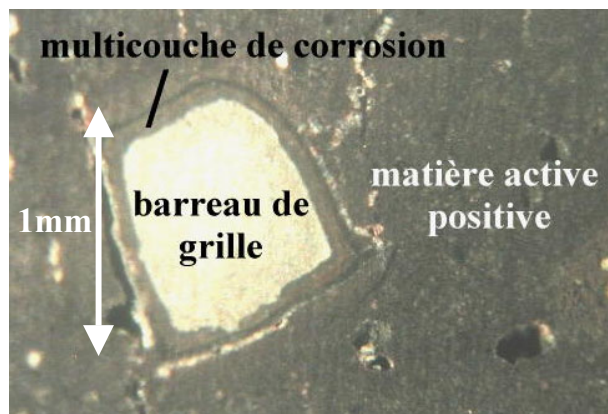


Figure 11.b

Figure 11 : **a.** évolution schématique sur plusieurs mois de la multicouche de corrosion à l'électrode positive
b. vue au microscope optique d'une grille positive sectionnée et polie, entourée de sa matière active, d'un élément de batterie rechargé 2 mois à 13,5V après 5 mois d'autodécharge

Selon le potentiel appliqué à l'électrode, les alliages de grilles et la qualité de la matière active, la structure de la multicouche sera différente et sa vitesse de développement variera. Cette multicouche, compacte, constitue une protection partielle pour la grille métallique : le régime de corrosion est initialement plus important (au cours d'une phase transitoire de quelques semaines), puis s'établit à une valeur quasi constante jusqu'à la fin de vie de la batterie. La formation de la multicouche est la suivante :

Le plomb métallique des grilles est progressivement transformé en oxyde de plomb. Cette oxydation s'effectue en deux étapes, correspondant chacune à la perte de 2 électrons :



Les électrons sont évacués par conduction. Restent les ions positifs dont les charges doivent être équilibrées par des ions négatifs (anions). Deux types d'anions sont disponibles au sein d'une électrode positive : O^{2-} et HSO_4^- .

- Les ions O^{2-} existent en phase solide dans le dioxyde de plomb (PbO_2 , i.e. $\{\text{Pb}^{4+}; 2\text{O}^{2-}\}$). Ce dioxyde est non stœchiométrique, sa composition pratique avoisine $\text{PbO}_{1,95}$, c'est-à-dire qu'il existe au sein des cristaux des lacunes permettant aux ions O^{2-} de se déplacer par saut. Cette diffusion en phase solide crée la zone intermédiaire PbO_x , entre la couche initiale de monoxyde (PbO) et le réservoir d'ions O^{2-} que constitue le matériau actif positif.

- Les ions HSO_4^- sont disponibles dans l'électrolyte, en solution. Ils peuvent atteindre les ions Pb^{2+} lorsque des chemins existent jusqu'à l'interface métal/oxyde (craquelures dans la multicouche d'oxydes). Il s'y forme alors du sulfate de plomb. Un tel apport d'anions (diffusion en phase liquide), provoque alors une corrosion plus rapide que la diffusion en phase solide des ions O^{2-} .

Ces mécanismes se traduisent par une croissance continue de la multicouche, schématisée Figure 11.a. Différentes fins de vie, dues au processus de corrosion, apparaissent alors :

- les oxydes, produits de la corrosion, occupent un volume plus important que le plomb métal initial. Il en résulte des efforts dans les trois directions, notamment dans celle de chaque barreau de grille. Sous ces efforts, les barreaux de grilles s'allongent, les dimensions de la grille augmentent. Cette déformation peut occasionner des courts-circuits internes, désolidariser le couvercle du bac...
- la couche de monoxyde (PbO , isolant) devient trop épaisse, et empêche tout échange entre grille et matière active (passivation de l'interface).
- la grille a disparu, entièrement consommée (cas de grilles fines, comme celles des batteries de démarrage) : son rôle de collecteur de courant ne peut plus être assuré (Figure 12).

L'étude des dégradations liées à la corrosion consiste donc à mesurer la perte de masse de la grille métallique pour connaître la quantité oxydée et à suivre l'évolution de la couche d'oxydes (croissance, composés, effets de contraintes mécaniques...).



Figure 12 : Plaque positive corrodée d'une batterie de démarrage, après 5 années de service dans une automobile [24]

Cette dernière figure montre l'effet destructeur du processus de corrosion sur la grille (fine) positive, d'une batterie de démarrage. Plus généralement, aujourd'hui, la principale cause de défaillance des batteries au plomb est la corrosion des grilles positives, notamment pour la stationnaire de secours.

1.4.2.2. Taux d'utilisation des matériaux actifs

Le matériau actif des électrodes, même au cours d'une décharge dite complète, n'est que très partiellement utilisé : 25 à 50% seulement participent réellement à la réaction [10, p.208] et [19]. Le pourcentage de matériau actif non transformé en fin de décharge dépend de nombreux facteurs, mais principalement du régime de décharge et de l'épaisseur des électrodes. Ce résultat peut être relié aux précédentes raisons qui limitent le calcul de la capacité théorique :

- ① l'utilisation du matériau actif ne peut être que partielle puisqu'au fur et à mesure de la décharge, les pores se bouchent,
- ② le sulfate de plomb formé est non conducteur et lorsque 50% du matériau actif comprend du sulfate, la résistance offerte devient très élevée,
- ③ enfin, l'utilisation à 100% est impossible, car cela signifierait qu'il n'existerait plus de contact électrique entre la matière active (sulfatée à 100%, isolante) et la grille.

1.4.2.3. Les taux de sulfate de plomb des matériaux actifs

La connaissance de la proportion des cristaux de sulfate de plomb formés à chaque électrode est une double information : tout d'abord, la quantité de matière transformée est liée à la quantité d'électricité échangée (loi de Faraday), cela ouvre les discussions sur les effets réels de charges et décharges ; de plus, connaître les taux de sulfate offre une indication plus précise du taux d'utilisation réel des matériaux actifs.

La technique de mesure, lourde (et coûteuse car destructrice), est présentée au chapitre III : accéder aux taux de sulfate demande de nombreuses étapes de rinçages, démontages afin d'extraire la matière active des plaques de la batterie. L'attaque chimique, en 23 étapes, d'un échantillon de matière active requiert environ 24 h. Une fois démontée, la batterie pourra aussi révéler d'autres informations sur la porosité des matériaux actifs, la corrosion des grilles... Soulignons que le comportement séparé des électrodes pourra ainsi être mieux analysé.

1.4.2.4. La porosité

L'altération de la porosité des matériaux actifs des électrodes est synonyme de fin de vie. À l'électrode positive, cette dégradation résulte d'une augmentation de la porosité, c'est-à-dire que la matière active tend à se désagréger (et s'écoule au fond du bac). À l'électrode négative, à l'inverse, la porosité est susceptible de diminuer dans le temps : la matière active se compacte et donc la surface d'échange s'amointrit, d'où une perte de capacité à la négative (les expandeurs ralentissent ce phénomène).

Ainsi, lorsque la porosité des matériaux actifs se dégrade, la fin de vie d'un accumulateur est proche puisque celui-ci ne pourra plus fournir la quantité d'électricité habituellement nécessaire à l'application pour laquelle il a été dimensionné.

I.4.3. LA TEMPÉRATURE

La température a une influence sur la f.e.m. de l'élément, sur la résistance des constituants et surtout sur la résistivité et la viscosité de l'électrolyte.

Par grand froid (ex. -15°C), les éléments perdent une partie importante de leur capacité par suite de l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte, qui limite les phénomènes de diffusion, et ils présentent une chute de tension supplémentaire due surtout à l'augmentation de la résistivité de l'électrolyte.

À l'inverse, une température excessive accélère les cinétiques des réactions. Cette tendance est décrite par la loi d'Arrhénius, qui affirme qu'une augmentation de 10°C double les cinétiques des réactions. Des expériences montrent que cette relation se vérifie bien pour des températures supérieures à 20°C . Cette propriété sera très appréciée pour réaliser un vieillissement accéléré, mais la complexité des interactions au sein d'un accumulateur en modère l'utilisation : à température plus élevée, les courants et tensions appliqués à l'accumulateur doivent être modifiés et contrôlés pour qu'ils aient la même influence qu'à l'ambient, mais la difficulté est de savoir comment les ajuster ; de plus, au-delà de 70°C des distorsions apparaissent. Tout cela complique et rend discutable toute extrapolation [25].

Pour une batterie étudiée, sa propension à évacuer la chaleur dépend fortement de sa conception (fabricant, technologie...), d'où des différences de comportement notables pour des tests identiques sur deux types de batteries VRLA [26]. Il est donc impossible de définir globalement une technique de vieillissement valable. Enfin, des essais à température élevée peuvent créer d'autres causes de défaillance non représentatives d'une utilisation normale.

Expérimenter sous une température de 70°C (accélération des cinétiques d'un facteur 16) révélera une tendance de vieillissement, mais ne pourra pas suffire pour valider et justifier l'ensemble des comportements et phénomènes.

Toutefois, il est certain que l'impact de la température est considérable sur la durée de vie : pour une batterie stationnaire de secours placée dans un environnement à 70°C , sa durée de service n'excédera pas 2 ans, alors qu'il serait possible d'atteindre 10 à 15 années sous $20-25^{\circ}\text{C}$. Des températures de fonctionnement proches de 60°C sont fréquentes pour des batteries VRLA (cf. II.3.2.2).

La température va influencer sur la plupart des grandeurs du système électrochimique plomb-acide : la capacité va augmenter avec la température (puisque le phénomène de diffusion est favorisé), l'autodécharge augmente aussi, la densité va également être modifiée.

Sans considérer la température, la description des différentes grandeurs caractéristiques est complexe. Lorsque la température est prise en compte, son action est exprimée de préférence par des coefficients correcteurs (issus d'observations expérimentales), afin de ramener la grandeur étudiée à une température typique de 20-25°C. Bien que la majorité de nos expérimentations se fassent pour une température ambiante de $23 \pm 3^\circ\text{C}$, une correction sera parfois utile sur certaines mesures de tensions et capacités, d'où le Tableau 6. Par exemple, une f.e.m. mesurée à 28°C de 12,790V sera ramenée à 12,783V pour 23°C .

	TENSION	CAPACITÉ ²³
Coefficient correcteur	+0,20 mV/°C par élément	+0,7 à 1,2 %/°C
Références	[10]	[9, 10]

Tableau 6 : Coefficients correcteurs en température, pour une densité d'électrolyte de $1,28\text{g.cm}^{-3}$

²³ L'évolution des capacités des plaques positives et négatives en fonction de la température est très différente, notamment pour des densités d'électrolyte élevées (autour de $1,30\text{g.cm}^{-3}$) [10, p.224].

INDEX

A

Accumulateur · 5
Anode · 12
Autodécharge · 17, 31

C

Capacité · 6, 29
Cathode · 12
Charge
 définition · 17
 description qualitative · 16
 réactions · 13, 15
Consommation en eau · 19
Corrosion · 32
Courbes intensité-potentiel · 22, 24

D

Décharge
 définition · 17
 description qualitative · 16
 réactions · 13, 15
Densité · *voir* Électrolyte
Diffusion · 9, 17, 29

E

Électrode
 de référence · 23
 positive, négative · 7
Électrolyse · 12, 15, 27
Électrolyte
 densité · 9, 16, 19
 liquide, gélifié, absorbé · 9

Élément · 5, 6
État de charge · 19, 30
Expandeurs · 7

F

f.e.m. · 12, 26
Fabrication
 constitution · 6
 étapes de · 11
 technologies · 10
Faraday
 loi, constante · 18

G

Grille · 8
 corrosion · 34

I

Inversion de polarité · 14

M

Maintenance · 10, 11, 19
Matière active
 évolution · 13
 porosité · 7, 35
 taux d'utilisation · 35

O

Oxydation
 degré d'oxydation · 14
 réduction · 12

P

Plaques
 assemblage · 6
 planes · 7
 tubulaires · 7
Polarisation · 26
Porosité · *voir* Matière active
Potential d'équilibre · 20, 25, 27

S

Séparateur · 8
Sulfatation · 12, 17
Surcharge · 16, 19
Surtension · 20, 23, 25
 d'hydrogène · 28
 d'oxygène · 28

T

Tafel
 loi · 21, 23
 pente · 28
Technologie
 à recombinaison · 11
 ouverte · 10
Température · 36
Tension
 cellule électrochimique · 20

V

VRLA · *voir* Technologie à recombinaison

CHAPITRE II - MAINTIEN EN CHARGE DE BATTERIES STATIONNAIRES DE SECOURS

En stationnaire de secours, les batteries sont rarement sollicitées en décharge. Pour les maintenir à l'état chargé, la technique de maintien traditionnelle est le "floating". Les deux premiers paragraphes posent tout d'abord le contexte lié au stationnaire de secours, puis la problématique qu'amène la conservation de la charge d'une batterie déjà chargée. Ensuite une 3^{ème} partie est consacrée à l'adéquation du floating comme technique de maintien et aux causes de défaillance induites. Le 4^{ème} paragraphe est relatif aux résultats publiés après expérimentations de charges intermittentes.

II.1. GÉNÉRALITÉS

II.1.1. LE STATIONNAIRE DE SECOURS

Une batterie "stationnaire" est une batterie qui reste là où elle a été placée, en opposition aux batteries de traction et de démarrage, soumises à des déplacements, vibrations... Les deux grands secteurs d'applications stationnaires sont les alimentations de secours (par abus de langage, "le secours") et le photovoltaïque. Ce dernier, en terme de batteries installées (et donc achetées) représente une très faible part ; l'obtention de chiffres significatifs est d'ailleurs difficile, seule une tendance de marché est donnée, typiquement de +5% de croissance annuelle. En 2002-2003, la demande pour le marché du secours au plomb s'élevait en Europe à plus de 620 millions d'euros, contre 600 millions en 1999 [5].

II.1.2. DOMAINES D'APPLICATIONS

De nombreux domaines sécurisent leurs systèmes par des alimentations de secours : les réseaux des opérateurs de télécommunications, les hôpitaux, les centrales de production d'électricité et les grands centres informatiques de gestion (centres financiers, centres de contrôle des trafics aériens et ferroviaires...), etc.

En cas de défaillance du réseau principal, l'alimentation de secours a pour fonction de fournir l'énergie pour laquelle elle a été dimensionnée, énergie (en wattheures) stockée dans les batteries. Lorsque l'alimentation de secours doit se substituer au réseau (fournir une tension alternative de même valeur efficace) celle-ci est appelée "A.S.I." pour Alimentation Sans Interruption. En langue anglaise, l'équivalence du terme A.S.I. est U.P.S., "Uninterruptible Power Supply". Les A.S.I., qui incluent une conversion onduleur, sont principalement utilisées dans les réseaux informatiques ; en revanche, en télécommunications, la charge peut être alimentée directement en continu, donc l'interface est différente. La Figure 13 schématise une alimentation de secours, la fonction onduleur étant typique aux A.S.I. Celles-ci sont catégorisées : A.S.I. en interaction avec le réseau ("UPS on-line"), A.S.I. en attente passive ("UPS off-line"), etc. [27, 28].

En 1996, les télécommunications et les A.S.I. couvraient plus de 90% du marché des batteries de secours [29].

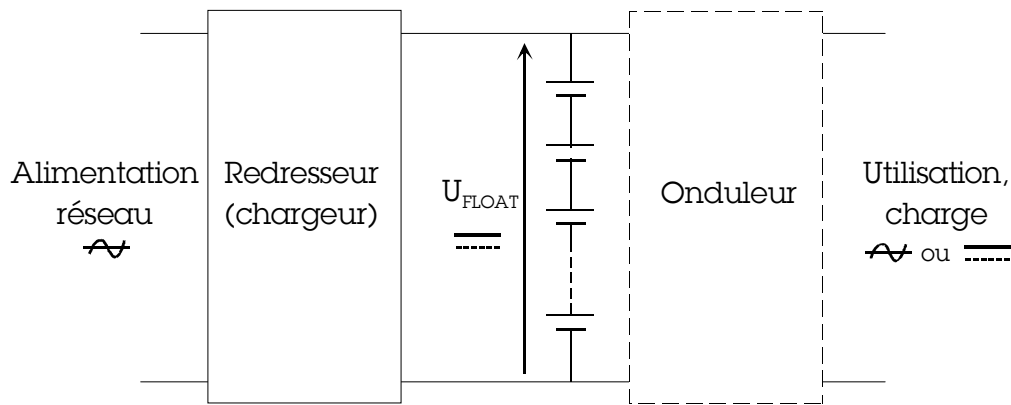


Figure 13 : Schéma général d'une alimentation de secours

Une alimentation de secours est dimensionnée pour pallier les perturbations du réseau à secourir. Ces dernières sont différenciées : coupures de tension, coupures brèves de tension et creux de tension, microcoupures, surtensions, etc. [27]. Une alimentation de secours peut ainsi être sollicitée sur quelques dizaines de millisecondes à quelques minutes.

II.1.3. LE FLOATING

Afin d'intervenir immédiatement en cas de défaillance du réseau, les batteries de secours nécessitent d'être constamment maintenues à l'état chargé. Le mode de maintien classique de l'état chargé est celui du "floating" : les phénomènes d'autodécharge sont compensés en imposant à la batterie une tension supérieure à sa tension de circuit ouvert (de l'ordre de 100 à 150mV par élément, noté par la suite **mV/élt**).

Cette tension provoque un courant de charge, dit de floating, ou de maintien de charge. Ce courant est permanent ; pour une batterie, par exemple de capacité 100Ah, à 20°C, l'intensité du courant de floating peut se stabiliser à une valeur de l'ordre de 30mA.

Le choix du floating dans la totalité des alimentations de secours (commercialisées) s'explique en grande partie par sa simplicité : entre le réseau et la charge, un redresseur est nécessaire, et pour un maintien en floating, il suffit juste de connecter les batteries sur la sortie du redresseur (Figure 13).

L'avancée technologique des semi-conducteurs de puissance permettrait aujourd'hui des réalisations plus élaborées en terme de commande. Par de légères adaptations et en prenant soin d'introduire une gestion simple des batteries, sans modifier la connexion directe batteries/utilisation, de nouveaux modes de maintien sont envisageables.

II.2. PROBLÉMATIQUE DU MAINTIEN EN CHARGE

Lorsqu'un accumulateur est pleinement chargé, il a emmagasiné de l'énergie sous forme chimique et il est prêt à la restituer. En stationnaire de secours, la fréquence de restitution est généralement basse : l'accumulateur est rarement sollicité en décharge. Sachant qu'il existe des phénomènes d'autodécharge, comment alors conserver et/ou entretenir cette énergie stockée pendant que celui-ci reste en attente ?

Une réponse spontanée serait : "en appliquant un courant égal au courant d'autodécharge". On pourrait croire qu'un maintien de type floating le permet déjà, mais l'exemple ci-dessus donne un courant de floating I_{float} d'environ $3 \cdot 10^{-4} \cdot C$; alors que l'ordre de grandeur d'un courant d'autodécharge (cf. I.2.4.3 et § V) est de $0,3 \cdot 10^{-4} \cdot C$. Ces valeurs sont représentatives de la pratique : le courant de floating est environ 10 fois supérieur au courant d'autodécharge !

Cette majoration est nécessaire si la technique du floating est employée, aussi on peut s'interroger sur la qualité de cette méthode et se demander qu'elles autres possibilités sont envisageables. Pour y répondre, la problématique du maintien à l'état chargé doit être posée.

II.2.1. PHÉNOMÈNES D'AUTODÉCHARGE, RÉACTIONS PARASITES

Comme présentée au chapitre I, l'autodécharge n'est rien d'autre que la sulfatation des électrodes, donc une perte d'énergie stockée, provoquée de façon interne sans échange avec le circuit extérieur. Cette perte est identifiée : elle est causée par des réactions parasites propres aux électrodes positive et négative.

En revanche, se demander quelles sont ces réactions parasites qui gouvernent le processus d'autodécharge est une question plus complexe. Les réponses dépendent de la technologie de la batterie et des matériaux utilisés. Des études ont été menées sur les alliages des grilles, l'influence des impuretés, les conditions de formation, la composition des expandeurs [30]. Outre la nature et la pureté des constituants, le potentiel appliqué aux électrodes va également accentuer certaines réactions (courbes intensité-potentiel).

Différents auteurs se sont focalisés sur les réactions parasites au sein d'un accumulateur au plomb, et leurs variations en fonction du potentiel [17, 20, 24, 30, 31]. Il ressort que les réactions parasites dominantes sont la décomposition de l'eau, la corrosion, la recombinaison du dioxygène et du dihydrogène.

Dans un 1^{er} temps, chacune de ces réactions parasites va être présentée indépendamment, en faisant l'hypothèse que les autres n'existent pas.

II.2.1.1. Évolution de l'eau : décomposition

Considérons l'accumulateur en circuit ouvert. Comme décrit au I.3.5.4, il existe des courants i_{H_2} et i_{O_2} et un échange s'opère entre oxydant et réducteur : un potentiel en circuit ouvert s'établit.

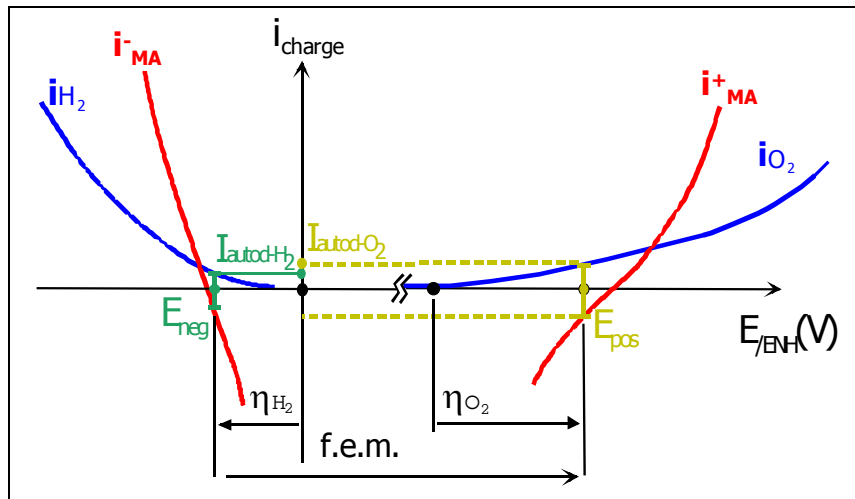


Figure 14 : Zoom pour un élément de 2V au voisinage du potentiel en circuit ouvert, courants d'autodécharge d'oxygène et d'hydrogène

En l'absence de courant du circuit extérieur, l'échange interne se traduit par les relations suivantes :

$$i_{O_2}(E_{pos}) + i_{MA}^+(E_{pos}) = 0 \quad \text{et} \quad i_{H_2}(E_{neg}) + i_{MA}^-(E_{neg}) = 0$$

Qui deviennent :

$$i_{O_2}(E_{pos}) = I_{autod-O_2} = -i_{MA}^+(E_{pos})$$

$$i_{H_2}(E_{neg}) = I_{autod-H_2} = -i_{MA}^-(E_{neg})$$

Aux électrodes, les réactions de dioxygène et dihydrogène, permanentes, échangent les électrons nécessaires à leur production : les matériaux actifs se sulfatent, à des cinétiques différentes ($I_{autod-H_2} \neq I_{autod-O_2}$). Ces courants d'autodécharge sont faibles, et dépendent beaucoup des alliages utilisés pour les grilles. En effet, les alliages ont un impact direct sur les surtensions de dioxygène et de dihydrogène (η_{O_2} et η_{H_2}). Certains composés ont des effets connus (Tableau 7), par exemple lorsque de l'étain est introduit dans l'alliage de grille positive, celui-ci atténuera la production de dioxygène [32] :

	Faible dégagement gazeux (augmente la surtension)	Fort dégagement gazeux (diminue la surtension)
Grille positive (dioxygène)	étain	argent, arsenic
Grille négative (dihydrogène)	étain, bismuth	antimoine, arsenic, nickel

Tableau 7 : Influence des composés d'alliages de grilles sur les productions d'oxygène et d'hydrogène [32]

Enfin, illustrons ce qui se produit en recharge, et particulièrement le comportement en fin de charge (cf. I.2.4.1) : "à mesure que l'état de charge de la batterie augmente, la réaction de recharge des matériaux actifs devient plus difficile et c'est la réaction secondaire d'électrolyse de l'eau qui se substitue progressivement à la réaction de charge proprement dite".

Cela se caractérise par une évolution des courants $i_{MA}^+(E)$ et $i_{MA}^-(E)$ (Figure 15). Ainsi, pour $E > E_{0,PbSO_4/PbO_2}$ la "pente"²⁴ de $i_{MA}^+(E)$ va décroître au fur et à mesure que se reforme le dioxyde de plomb, pour devenir quasi horizontale lorsque tout le matériau actif est recouvert.

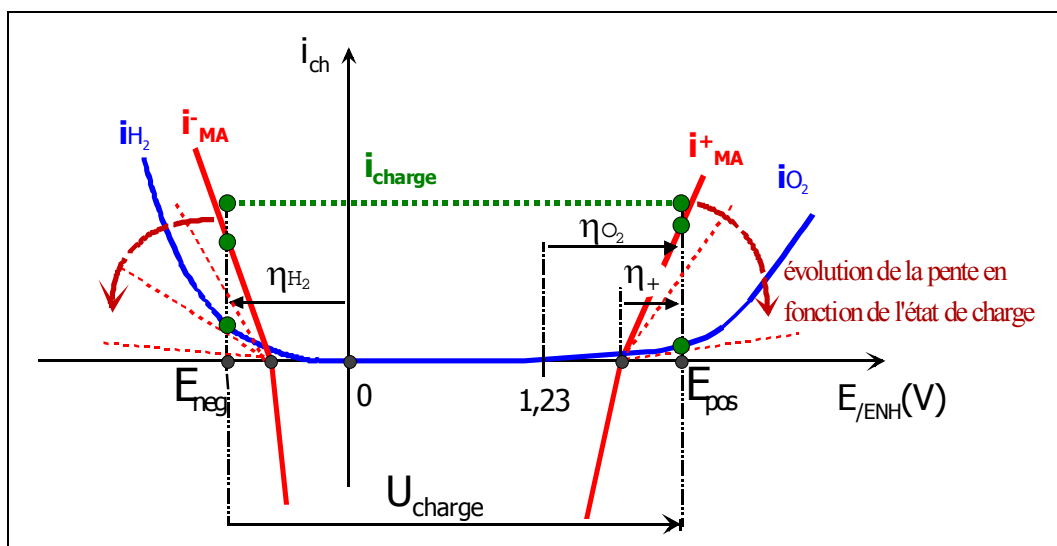


Figure 15 : Tension de charge et surtensions d'électrodes ; évolution des courants en recharge

Dans le cas d'une recharge à tension constante (Figure 15) chacune des deux électrodes se recharge à sa vitesse, l'une sous le potentiel E_{neg} et l'autre sous le potentiel E_{pos} ; mais pour un courant de charge commun. Figure 16, imaginons par exemple que l'électrode négative ait fini sa recharge mais pas l'électrode positive, le courant i_{MA}^- est quasi nul. Par conséquent :

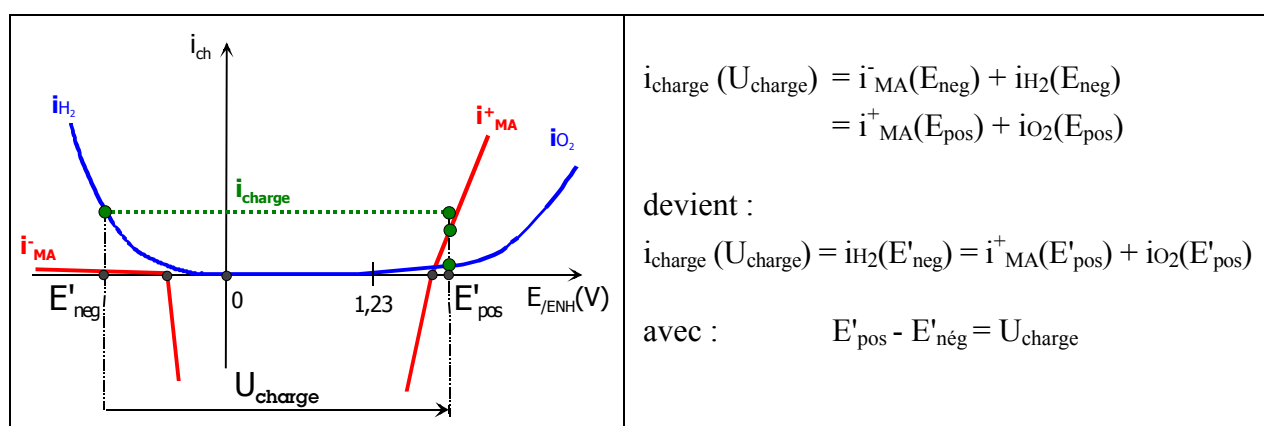


Figure 16 : Exemple d'une fin de charge à tension constante pour laquelle l'électrode négative a fini en premier sa recharge

²⁴ Le courant d'échange de i_{MA}^+ étant très faible, l'exponentielle peut être confondue à une droite.

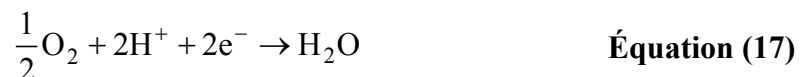
Les potentiels positifs et négatifs en fin de charge ont eux aussi évolué et sont tels que le courant i_{H_2} au potentiel $E'_{nég}$ soit égal à la somme des 2 courants " $i_{MA}^+ + i_{O_2}$ " au potentiel E'_{pos} ²⁵. L'électrode négative prend dans ce cas l'essentiel de la polarisation (et/ou de la surtension) et dégage du dihydrogène, alors que l'électrode positive doit terminer sa recharge. Les alliages de grilles auront donc un rôle déterminant dans le processus de recharge.

II.2.1.2. Évolution de l'eau : recombinaison [31]

Les réactions du dioxygène et du dihydrogène sont réversibles. Une fois produits, la recombinaison des gaz est théoriquement possible (d'un point de vue thermodynamique) dès lors que les molécules atteignent l'électrode opposée.

Le constat est que le dihydrogène produit s'échappe : son taux de recombinaison à l'électrode positive est négligeable. Lorsque une molécule de dihydrogène H_2 est produite, elle est quasi "irré récupérable".

Par contre, une partie non négligeable de dioxygène se recombine à la négative. Celui-ci provient de l'électrode positive ou de l'air ambiant (technologie ouverte). Ce taux de recombinaison, de l'ordre de quelques mA/100Ah pour les batteries ouvertes, peut atteindre des valeurs de quelques A/100Ah pour les batteries VRLA. La recombinaison du dioxygène à l'électrode négative réduit, par compétition, le dégagement de dihydrogène, avec production d'eau selon la réaction globale :



À cette réaction sera associé le courant réducteur i_{recO_2} , qui dépend évidemment de la production d'oxygène (i_{O_2}) et qui est indépendant du potentiel appliqué à l'électrode négative. Dans les batteries ouvertes, ce courant de réduction est très vite limité par la diffusion de l'oxygène à travers l'électrolyte : $i_{recO_2}(i_{O_2}) \leq i_{recO_2,max}$, dès qu'une tension de charge "normale" est appliquée [31, 33]. Dans les batteries à recombinaison, l'évolution de i_{recO_2} dépend de l'efficacité des chemins gazeux qui permettent la bonne diffusion.

II.2.1.3. La corrosion

Il existe une variété de réactions de corrosion, associées à la consommation du plomb métallique des grilles (positives principalement) et au développement de la multicouche d'interface grille/MA, avec les différents réactifs que sont l'acide sulfurique, les gaz, les matières actives solides et les composés d'alliages (étain, bismuth, argent...). Pour la description des espèces présentes dans la multicouche de corrosion, notamment en fonction du potentiel d'électrode, les résultats divergent selon les auteurs [34].

Toutefois, ces diverses réactions ont un caractère en commun : cumulées, elles correspondent à un courant oxydant à l'électrode positive et à un courant réducteur à l'électrode négative, qui consomment le plomb métallique. Nous considérerons ces courants en les notant i_{corr}^+ et i_{corr}^- .

²⁵ E'_{pos} est alors imposé par U_{charge} et l'électrode négative qui a fini sa recharge.

Pour étudier en détail le processus complexe qu'est la corrosion, il n'a souvent été expérimenté que sur du métal nu. L'évolution en fonction du potentiel d'électrode des composés créés, l'influence de la concentration d'électrolyte, l'influence des alliages... sont des paramètres observés, ainsi que la perte de masse de l'échantillon étudié. Les résultats publiés en 1956 par J.J. Lander [35], et par P. Ruetschi [36, 37] en 1964 et 1973, constituent une base pour la compréhension de la corrosion d'une grille en alliage de plomb dans une solution d'acide sulfurique. En 1996, D. Berndt et U. Teutsch [31] ont cherché à mettre en équation le courant de corrosion, s'intéressant de fait à 5 autres publications. En 2004, P. Ruetschi propose une "mise à jour" en prenant en compte des résultats plus récents, et en détaillant certains mécanismes aujourd'hui mieux connus [24]. Dans ces études, le processus n'est observé que sur quelques heures (<72h), c'est-à-dire le début de formation de la multicouche de corrosion.

La synthèse de ces publications sur métal nu met en exergue trois zones distinctes de potentiels, pour lesquelles la corrosion évolue différemment (Figure 17) :

- ① en circuit ouvert (c'est-à-dire pour des polarisations $\rho^+ = \rho^- = 0$, i.e. des surtensions $\eta^+ < 0$ et $\eta^- > 0$), l'existence de PbSO_4 va influencer sur le mécanisme de corrosion. Pour cette zone de potentiels, l'attaque du métal est élevée et passe par un maximum : le circuit ouvert est particulièrement néfaste pour les grilles. Soulignons que la corrosion de la grille négative peut devenir préoccupante si la batterie est laissée l'essentiel du temps en circuit ouvert, ou lorsque la polarisation ρ^- est positive, malgré l'application d'une tension de floating (dépoliarisation d'électrode, cf. II.3.2).
- ② pour des polarisations ρ^+ légèrement positives, la corrosion de la grille, au regard du circuit ouvert, diminue nettement et atteint un minimum. La valeur de la polarisation ρ^+_{\min} pour laquelle la corrosion est minimale est encore discutée aujourd'hui (cf. III.1.3).
- ③ pour des polarisations ρ^+ supérieures à ρ^+_{\min} , le courant de corrosion augmente à nouveau.

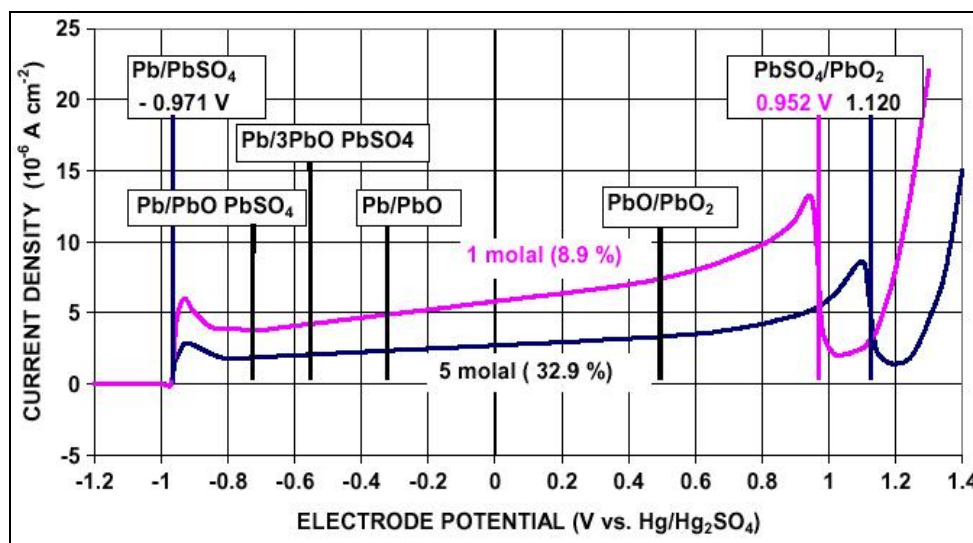


Figure 17 : Allure du courant de corrosion du plomb métallique, en fonction du potentiel d'électrode et de la concentration d'acide sulfurique. Les potentiels d'équilibre des couples électrochimiques possibles avec le Pb, PbO, PbO₂ et PbSO₄ sont encadrés [24]

Connaître la proportion des courants de corrosion, i_{corr}^+ et i_{corr}^- , vis-à-vis des autres courants parasites est difficile. En effet, lorsque la multicouche de corrosion est formée (cf. I.4.2.1), c'est-à-dire dès les premières semaines de la vie d'un accumulateur au plomb, la grille est alors partiellement protégée. La vitesse de corrosion n'est donc plus la même que sur métal nu. Aussi, le filtre qui constitue la multicouche de corrosion et la matière active, a pour effet d'atténuer l'attaque du plomb [38]. Enfin, avec la matière active, les contraintes exercées sur la multicouche de corrosion ne sont plus les mêmes, ce qui altère les mécanismes de développement [39].

Aussi, la technique expérimentale retenue pour évaluer i_{corr} consiste à mesurer la perte de masse d'une grille ou l'épaisseur de la multicouche de corrosion, d'une batterie âgée (10 ans, pour avoir une mesure significative). Cette mesure est convertie en courant (loi de Faraday) et ramenée en $\mu\text{A}/\text{Ah}$, en effectuant d'éventuelles corrections en température [33]. C'est donc un courant moyen qui est obtenu, occultant un changement de vitesse de corrosion au cours du temps.

II.2.1.4. Synthèse des courants d'autodécharge aux électrodes

Les réactions des matières actives représentent les deux principales réactions au sein de l'accumulateur. Des réactions, dites secondaires, interagissent avec les matériaux actifs, et doivent être considérées lorsqu'on cherche à atteindre le meilleur compromis pour conserver l'énergie stockée. Enfin, il existe d'autres réactions parasites, de 3^{ème} ordre, qui seront négligées dans cette analyse.

Précisons que la cinétique d'un processus série est imposée par l'étape la plus lente. Cette étape la plus lente n'est pas la réaction de décharge, puisqu'on la sait capable de s'effectuer à des régimes de l'ordre de 10^5 fois supérieurs à celui de l'autodécharge. Ce sont donc les réactions de production ou recombinaison de gaz, ainsi que les réactions de corrosion qui provoquent l'autodécharge et non l'inverse.

Aux électrodes les courants d'autodécharge sont attribués principalement à :

	Courant oxydant	Courant réducteur
Électrode positive	$i_{\text{corr}}^+, i_{\text{O}_2}$	/
Électrode négative	/	$i_{\text{corr}}^-, i_{\text{recO}_2}, i_{\text{H}_2}$

Tableau 8 : Courants oxydants et réducteurs associés aux réactions parasites dominantes aux électrodes d'un accumulateur au plomb

II.2.2. DIFFICULTÉ D'UNE MISE EN ÉQUATIONS

II.2.2.1. Modèles développés

Le maintien en charge par une tension de floating se fait en appliquant une polarisation de 100 à 150mV/élt : $100\text{mV} < (p^+ - p^-) < 150\text{mV}$. Face aux défaillances des batteries stationnaires de secours (cf. II.3.2), des expérimentations ont été réalisées afin de mieux quantifier les ordres de grandeur des courants secondaires.

La façon dont se répartit cette polarisation a pu alors être mieux comprise, grâce aux modèles qui en ont découlé. Parmi les études les plus précises en la matière, les travaux de E. Willihnganz [33] sur la technologie ouverte Pb-Ca, et ceux de D. Berndt et U. Teutsch [31] sur la technologie à recombinaison font référence.

Les modélisations ont illustré par exemple la dépolarisation de l'électrode négative causée par la recombinaison de l'oxygène [31]. Lorsqu'une tension de floating est "insuffisante", la polarisation ρ^- reste positive, ce qui provoque une décharge des plaques négatives.

Dans la lignée de ces précédents travaux, D. Berndt expose en 2001 [17], sur un même graphique les courbes intensité-potential de toutes les réactions parasites précédemment évoquées, pour un accumulateur à recombinaison (Figure 18), dans la zone de potentiels pratique du maintien en floating. On peut noter que le courant de réduction de l'oxygène est constant à la négative, et assez significatif du fait d'un taux de recombinaison important dans les batteries VRLA. Le courant de corrosion à l'électrode négative est en revanche non considéré.

Les courbes i_{MA}^+ et i_{MA}^- passent par leur potentiel d'équilibre théorique, qui dépend de la concentration de l'électrolyte. Ce potentiel se situe donc dans une zone, hachurée par D. Berndt, qui dépend des densités des accumulateurs étudiés. Il suffit juste de translater la courbe.

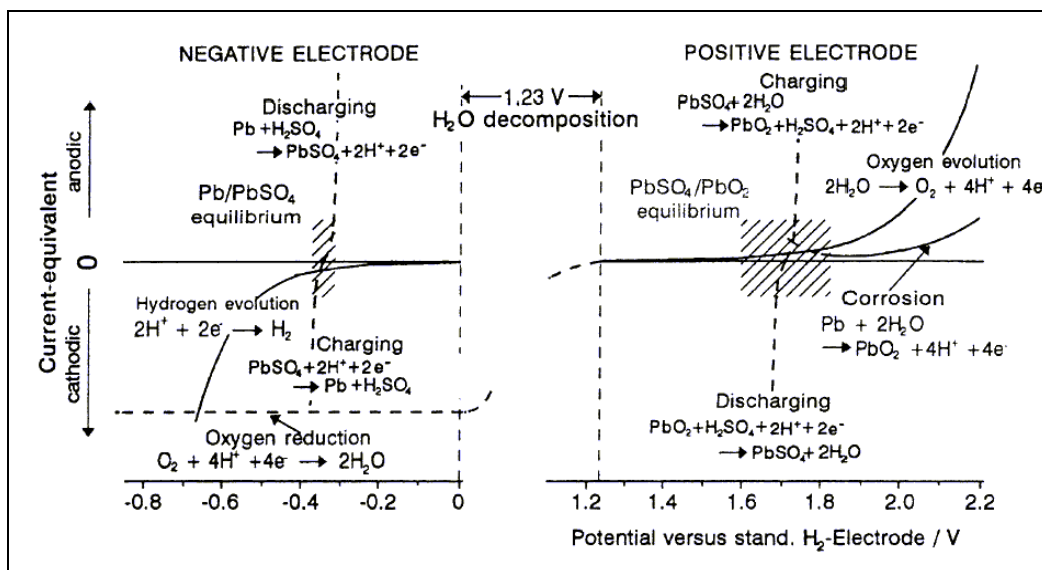


Figure 18 : Courbes intensité-potential des réactions parasites (corrosion, décomposition de l'eau, recombinaisons) et des réactions des matériaux actifs des électrodes, pour un élément à recombinaison [17]

G. Karlsson [40] a également proposé un modèle simplifié, applicable au stationnaire de secours. Les postulats de tous ces modèles se rejoignent : en maintien en charge, les courants i_{MA}^+ et i_{MA}^- sont nuls (pas de réactions de sulfatation), le courant de charge ne contribue qu'à l'évolution de l'oxygène et de l'hydrogène, la polarisation de l'électrode négative est toujours négative, le risque de corrosion est écarté. Enfin, le courant de corrosion à la positive peut être posé comme une exponentielle dès que la polarisation $\rho^+ > \rho_{min}^+$ (cf. II.2.1.3 ci-dessus) ; pour les modélisations, cette exponentielle est plutôt exprimée en fonction de la surtension η^+ , avec $\eta^+ > \eta_{min}^+$ (cf. I.3.5.4, p.27). Les différents courants parasites, à l'exception de i_{recO_2} , sont caractérisés par leur équation de Tafel et ses coefficients.

Sur ces mêmes bases, les coefficients et ordres de grandeurs des modèles proposés divergent quelque peu. D'ailleurs G. Karlsson [40] a synthétisé des valeurs publiées par Berndt, Willihnganz, Teutsch. Le Tableau 9 récapitule les proportions attribuées aux courants parasites ; les surtensions pour l'oxygène, l'hydrogène et la corrosion sont apparentes (cf. I.3.5.5, équations (14) et (15)) et sont référencées par rapport aux potentiels d'équilibre des électrodes ($E_{0,PbSO_4/PbO_2}$ et $E_{0,Pb/PbSO_4}$).

Références	courant au potentiel d'équilibre de l'électrode			pente de TAFEL		
	i_{0,H_2} ($\mu A/Ah$)	i_{0,O_2} ($\mu A/Ah$)	$i_{0,corr}^+$ ($\mu A/Ah$)	b_{H_2} (mV/décade)	b_{O_2} (mV/décade)	b_{corr}^+ (mV/décade)
Willihnganz [33]	1-5	1-8	5	-110	70	240*
Teutsch [31]	8	40	8	-120	90	240*
Berndt [41]	1-3	10-30	20	-120	80	150-250*

Willihnganz mentionne pour un accumulateur ouvert un courant $i_{recO_2,max}$ compris entre 20 et 50 $\mu A/Ah$; Berndt propose comme valeur typique 23 $\mu A/Ah$.

* Ruetschi [24] annonce une valeur plus intrigante de 60mV/décade, obtenue récemment par l'équipe de L.T. Lam, qui n'a pas encore publié.

Tableau 9 : Synthèse bibliographique des ordres de grandeurs associés aux courants parasites, à 25°C

Les ordres de grandeurs indiquent que la pente relative au courant de corrosion à l'électrode positive est environ 3 fois plus grande que celle relative au courant de dégagement d'oxygène, pour des polarisations $\rho^+ > \rho^+_{min}$. Cela signifie que l'essentiel du courant de maintien contribue à la réaction de production d'oxygène à l'électrode positive. Notons que dans ces trois références, i_{0,H_2} est estimé inférieur à i_{0,O_2} .

II.2.2.2. Généralisation

Dans l'objectif d'expérimenter de nouveaux modes de maintien en charge (cf. III.1), nous ne pourrions pas nous contenter de ce degré d'approximation pour interpréter nos résultats futurs. Nous serons obligés de considérer l'ensemble des courants d'autodécharge, sans aucune simplification possible, ce qui augmente la complexité de modélisation.

En effet, nous souhaitons travailler au voisinage du circuit ouvert, avec des polarisations et/ou des surtensions aux électrodes parfois légèrement positives et/ou légèrement négatives, fluctuant avec la température et dans le temps. Les matières actives ont toutes les chances de présenter des cristaux de sulfate, il n'est pas certain que la réaction de corrosion n'ait pas lieu aux grilles négatives.

Lorsque nous appliquerons un courant de maintien en charge, i_{charge} (associé aux polarisations ρ^- et ρ^+), les deux électrodes, en série, seront parcourues par le même courant. En reprenant les différents courants du Tableau 8, nous obtenons la double relation générale (18) avec laquelle nous travaillerons, sans simplification possible.

Électrode positive	$i_{\text{charge}}(\rho^+, \rho^-) = i_{\text{O}_2}(\rho^+) + i_{\text{corr}}^+(\rho^+) + i_{\text{MA}}^+(\rho^+, \text{EdC}^+)$	Équation (18)
Électrode négative	$i_{\text{charge}}(\rho^+, \rho^-) = i_{\text{H}_2}(\rho^-) + i_{\text{corr}}^-(\rho^-) + i_{\text{MA}}^-(\rho^-, \text{EdC}^-) + i_{\text{recO}_2}(i_{\text{O}_2})$	
i_{charge} : courant fourni à l'accumulateur $i_{\text{O}_2}, i_{\text{H}_2}$: courants de production de gaz i_{recO_2} : courant de recombinaison d'oxygène $i_{\text{corr}}^+, i_{\text{corr}}^-$: courants de corrosion EdC : Etat de Charge $i_{\text{MA}}^+(\rho^+, \text{EdC}^+)$: (>0 quand $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$), évolue en fonction de l'EdC de la positive $i_{\text{MA}}^-(\rho^-, \text{EdC}^-)$: (>0 quand $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$), évolue en fonction de l'EdC de la négative		

a) Cas entreposé (circuit ouvert)

Dans ce cas de figure, l'équation (18) s'écrit ($\rho^+ = \rho^- = 0$, notés ρ_0^+ et ρ_0^-) :

$$0 = i_{\text{O}_2}(\rho_0^+) + i_{\text{corr}}^+(\rho_0^+) + i_{\text{MA}}^+(\rho_0^+) \quad \text{et} \quad 0 = i_{\text{H}_2}(\rho_0^-) + i_{\text{corr}}^-(\rho_0^-) + i_{\text{recO}_2}(\rho_0^+) + i_{\text{MA}}^-(\rho_0^-)$$

Électrode positive	$i_{\text{MA}}^+(\rho_0^+) = - [i_{\text{O}_2}(\rho_0^+) + i_{\text{corr}}^+(\rho_0^+)]$	Équation (19)
Électrode négative	$i_{\text{MA}}^-(\rho_0^-) = - [i_{\text{H}_2}(\rho_0^-) + i_{\text{corr}}^-(\rho_0^-) + i_{\text{recO}_2}(\rho_0^+)]$	

Les deux électrodes s'autodéchargent à leur rythme. Les polarisations ρ_0^- et ρ_0^+ sont forcées par les réactions parasites. Elles sont susceptibles d'augmenter en valeur absolue pour des périodes longues en circuit ouvert.

b) Cas en "surcharge" (charge continue, d'une batterie pleinement chargée)

Dans ce cas de figure, l'équation (18) s'écrit :

$$i_{\text{charge}}(\rho^+, \rho^-) = i_{\text{O}_2}(\rho^+) + i_{\text{corr}}^+(\rho^+) + i_{\text{MA}}^+(\rho^+) = i_{\text{H}_2}(\rho^-) + i_{\text{corr}}^-(\rho^-) + i_{\text{recO}_2} + i_{\text{MA}}^-(\rho^-)$$

$$\qquad \qquad \qquad = 0 \qquad \qquad \qquad = 0 \qquad \qquad \qquad = 0$$

Électrode positive	$i_{\text{charge}}(\rho^+, \rho^-) = i_{\text{O}_2}(\rho^+) + i_{\text{corr}}^+(\rho^+) = i_{\text{H}_2}(\rho^-) + i_{\text{recO}_2}(\rho^+)$	Équation (20)
Électrode négative		

La totalité du courant fourni (en floating) ne contribue qu'aux productions de gaz et à la réaction de corrosion du collecteur positif. Pour le plomb ouvert, i_{recO_2} est souvent négligeable par rapport à i_{H_2} ; pour le plomb à recombinaison, i_{recO_2} est élevé [31] et la condition nécessaire et suffisante pour que le maintien en charge soit efficace est que la polarisation de l'électrode négative assure $i_{\text{MA}}^-(\rho^-)$ nul, auquel cas il n'y a pas de sulfatation des matériaux actifs, et tout le gaz produit se recombine (pas de perte en eau). Dans l'absolu, le principe de la technologie VRLA est idéal pour le stationnaire de secours, mais les retours d'expériences ne vont pas dans ce sens (cf. II.3).

II.2.2.3. Conclusion

Pour tout utilisateur, la connaissance des courants d'autodécharge ne peut qu'être partielle et grossière pour toutes les raisons évoquées dans ce paragraphe II.2. Lorsqu'on ajoute les deux variables aléatoires que sont la température et le vieillissement de l'accumulateur, on conçoit aisément qu'il est impossible d'appliquer un courant équivalent au courant total d'autodécharge.

Vouloir garantir un maintien suffisant par la méthode floating en tenant compte de tous ces paramètres, conduit à devoir appliquer un courant globalement dix fois supérieur au courant d'autodécharge.

Mais pour contrer les phénomènes d'autodécharge, ne pourrait-on pas trouver un meilleur compromis ? Dans cette optique, aucune recherche ne semble avoir réellement été entreprise. C'est pourquoi, avant de présenter nos nouvelles méthodes de maintien au paragraphe III.1, nous remettons d'abord en cause la technique floating (§ II.3), puis discuterons des initiatives de techniques intermittentes (§ II.4) et des conclusions associées.

II.3. LE FLOATING : UNE MÉTHODE DE MAINTIEN À L'ÉTAT CHARGÉ ADAPTÉE ?

II.3.1. DURÉE DE SERVICE EN FLOATING

Une batterie est dite en fin de service lorsqu'elle ne peut plus assurer correctement sa fonction. En pratique, ce critère est atteint lorsque sa capacité résiduelle n'est plus qu'une fraction donnée de sa capacité initiale (généralement 80% ou 50% selon l'application à secourir).

La durée de service dépend d'une part de la robustesse de la batterie, déterminée par sa constitution et, d'autre part, des contraintes d'utilisation.

En floating, 20 années de service sont possibles avec des batteries ouvertes, placées dans un environnement thermique favorable [42]. En environnements chauds, telles que les armoires de téléphonie dans le sud des États-Unis, la durée de vie peut se trouver réduite à 1 an [43]. La collecte et l'analyse d'informations sur l'utilisation de batteries VRLA révèlent que leur **durée de service moyenne n'excède pas 4 ans**, même pour des batteries conçues pour durer une dizaine d'années [44, 45, 46].

Une difficulté demeure : arriver à corréliser conditions d'utilisation et durée de service [44].

II.3.2. PRINCIPAUX MODES DE DÉFAILLANCE

Aujourd'hui, la quasi-totalité des applications utilise la technique du floating pour le maintien en charge, par conséquent les défaillances en question sont implicitement dues au floating. Les problèmes principalement liés aux cycles réguliers de charge et de décharge, comme la passivation (perte prématurée de capacité) et la stratification (besoin d'homogénéisation de l'électrolyte en fin de charge, suite à une décharge profonde), ne seront pas abordés, car sans objet ici.

Si les accumulateurs à recombinaison semblent adaptés pour les applications de secours sans aucune maintenance, les constats expérimentaux révèlent toutefois que ceux-ci ont une durée de service limitée au regard des accumulateurs ouverts. Pire encore, ils vieillissent plus rapidement que prévu, n'atteignant bien souvent pas la moitié de l'espérance de vie annoncée par le constructeur.

L'une des raisons évocables est la consommation d'eau. Contraignante pour un accumulateur ouvert, un entretien régulier n'en fait pas une cause de défaillance. En revanche, un accumulateur à recombinaison est (par principe) sans entretien et donc la moindre perte en eau a rapidement des conséquences dramatiques sur sa durée de vie. Ainsi, les batteries à recombinaison se voient affectées de modes de dégradation spécifiques, en plus des risques de défaillance classiques des batteries ouvertes [47, 48]. Et bien que certaines améliorations aient permis de remédier à des défaillances particulières aux VRLA, comme la corrosion du groupe de plaques négatives, il subsiste encore des différences marquées.

11.3.2.1. Modes de dégradation communs aux 2 technologies

a) La sulfatation

La transformation des matériaux actifs en sulfate de plomb est le produit final naturel de la décharge. Cependant, si les cristaux de sulfate de plomb restent trop longtemps (plusieurs jours) sur les plaques, ils vont "s'endurcir" et les matériaux actifs seront très difficiles à régénérer : le terme de "sulfatation dure" de la plaque est parfois employé. La capacité alors disponible en décharge s'amointrit, et lorsque le seuil décidé de 50% ou 80% de la capacité nominale est atteint, la fin de vie de l'accumulateur est prononcée.

Contrairement à l'ouvert, la technologie à recombinaison est plus exposée à la sulfatation des plaques négatives. En effet, en venant se recombinaison sur les plaques négatives, l'oxygène va dépolariser l'électrode. Le potentiel négatif peut alors s'avérer insuffisant pour assurer le maintien à l'état chargé des matériaux actifs. Révélé en 1995, ce phénomène a depuis été étudié en détail par différentes équipes [49].

b) La corrosion et dégradation du groupe de plaques positives

Il s'agit de la principale cause de défaillance des accumulateurs au plomb en charge d'entretien. Par exemple, sur un lot de 150 batteries étanches utilisées en stationnaire de secours, 95% sont "mortes" de la corrosion du collecteur positif [46].

D'ailleurs, dans le cas des batteries VRLA, cette dégradation est beaucoup plus sérieuse. Le cycle de l'oxygène diminue la tension des plaques négatives, la surtension négative est quasi nulle. Ainsi, pour une tension de floating donnée, c'est l'électrode positive qui récupère l'essentiel de la polarisation appliquée. Par conséquent, le milieu oxydant se renforce, provoquant un dégagement plus important de dioxygène et davantage de corrosion des collecteurs positifs (cf. Figure 18, p.49).

II.3.2.2. Modes de dégradation spécifiques aux batteries VRLA

a) Assèchement de l'électrolyte

En fonctionnement, le mécanisme de recombinaison n'est jamais efficace à 100%, ce qui provoque une faible perte d'eau. Cette consommation d'eau inéluctable se fait toutefois dans une proportion bien en deçà de celle d'un accumulateur ouvert de taille équivalente, mais peut devenir une cause de défaillance, puisqu'aucun appoint d'eau n'est prévu au cours de la durée de service d'une batterie VRLA. L'assèchement de l'électrolyte peut aussi être renforcé par des températures de fonctionnement élevées.

Dans le cas d'un assèchement, la concentration en acide tend à augmenter, ce qui accélère la sulfatation, qui engendre alors une diminution de la densité de l'électrolyte. Ainsi, s'équilibre la densité, ce qui signifie que pour ce type de défaillance, la surveillance de la tension n'est pas un indicateur fiable.

b) L'emballlement thermique

Rare pour les batteries de type ouvert, il se produit plus fréquemment avec les VRLA. Le fait que les batteries à recombinaison soient plus sujettes à un emballlement thermique s'explique simplement : lorsque la température augmente alors que la tension de floating est constante, les cinétiques des réactions augmentent. Par conséquent, davantage d'oxygène sera recombiné (réaction exothermique de combustion) sur l'électrode négative, contribuant à l'élévation de la température au sein de l'accumulateur. Des observations et modélisations sur le comportement thermique des batteries VRLA révèlent qu'une plage de température ambiante de 22-26°C, peut équivaloir à des températures internes de 35-42°C pour les batteries ; une plage de 38-42°C à 53-66°C internes [50]. Des différences similaires ont été relevées avec des batteries VRLA-AGM, montrant même un risque d'emballlement thermique pour 37°C ambiants, pour une tension de floating constante de 2,27V par élément [26].

Lorsque la capacité à évacuer la chaleur est insuffisante, la température des éléments continue d'augmenter et donne lieu à un courant de plus en plus fort ainsi qu'à une production de chaleur non contrôlable qui finira par provoquer l'emballlement thermique.

Parmi les moyens pour éviter un emballlement, il est préconisé de placer les batteries à recombinaison dans des locaux bien aérés et/ou ventilés, ou encore d'effectuer une compensation en température au niveau de la tension de floating appliquée.

Toutefois, sur la question de l'efficacité d'une telle compensation, les avis divergent [17, 48, 51]. Un risque en la pratiquant est de ne pas maintenir l'électrode négative suffisamment en charge, celle-ci se sulfat alors : la cause de défaillance n'est plus l'emballlement thermique mais la sulfatation.

II.3.2.3. Récapitulatif des causes de fin de vie des batteries stationnaires de secours

Aujourd'hui, l'essentiel du parc de batteries stationnaires de secours est en technologie à recombinaison (cf. II.3.4). Maintenues à l'état chargé par une tension de floating tout au long de leur service, elles "meurent" (restituent moins de 80% leur capacité initiale) principalement à cause de la corrosion [24,46]. Leurs autres causes de défaillance sont l'emballement thermique, l'assèchement de l'électrolyte ou encore la sulfatation de la matière active négative.

II.3.3. LA TECHNIQUE DU FLOATING

II.3.3.1. Choix de la tension de floating, en pratique

Chaque constructeur préconise ses niveaux de tension, adaptés à telle catégorie de batterie, conseillant parfois une compensation en température. En effet, une batterie d'une même désignation (ex 12V-5Ah) choisie auprès de constructeurs différents ne présente pas du tout les mêmes caractéristiques [52], il faut donc en conclure que l'application d'une tension de floating se fait au cas par cas.

C'est pourquoi, une fourchette de 100 à 150mV/élt est souvent mentionnée, correspondant à une réalité : la tension de floating dépend du type de batterie (ouvert, à recombinaison, procédés de fabrication), de la température d'utilisation...

En d'autres termes, il n'existe donc pas une seule tension de floating. Cela implique une gestion vigilante du maintien en charge des batteries stationnaires de secours tout au long de leurs durées de service, vigilance qui devra se poursuivre au moment du remplacement de batteries défectueuses.

II.3.3.2. Répartition d'une tension constante sur des éléments en série

D'un élément à l'autre, la constitution n'est jamais exactement la même : il existe une disparité. Lorsqu'une tension de floating est appliquée à une batterie, sa répartition par élément se voit alors inégale. Par exemple, pour 180 éléments à recombinaison en série, une tension de floating de 405V est appliquée, correspondant à 2,25V/élt ; certains éléments verront 2,31V à leurs bornes, d'autres 2,20V [53]. Sur une batterie, cela signifie que le risque d'appliquer une tension insuffisante à une partie des éléments est inévitable, tandis que les autres éléments sont soumis à une tension de maintien excessive (Figure 19).

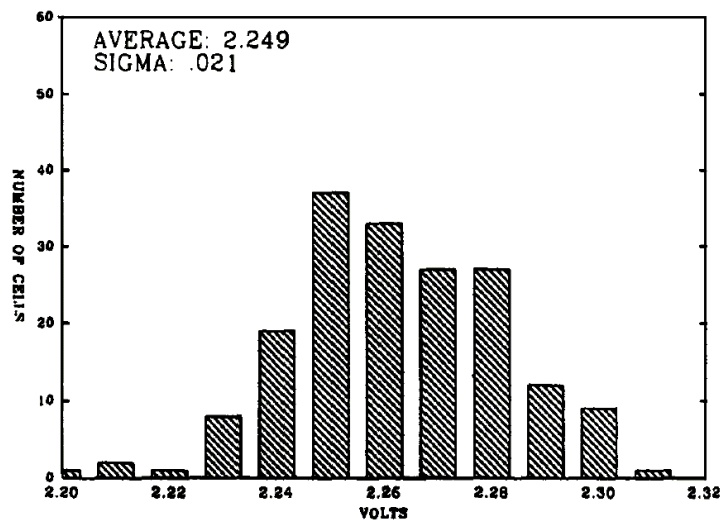


Figure 19 : Répartition des 405V de tension sur 180 éléments en série, depuis 5 années en floating [53]

- Pour la technologie à recombinaison, la dispersion des tensions de floating reflète celle des polarisations des électrodes positives. En effet, lorsque la recombinaison de l'oxygène se produit (et normalement c'est le cas en floating) la polarisation (et la surtension) de l'électrode négative reste au voisinage de zéro (avec le risque d'une sulfatation). Le potentiel négatif est quasi fixe, c'est donc sur l'électrode positive que la dispersion va se répercuter. Figure 19, l'écart type est de 21mV. J.M. Hawkins [54], ou encore D. Berndt [31], ont relevé des écarts types de 30mV et 33mV.

- En revanche, pour la technologie ouverte Pb-Ca, lorsque plusieurs éléments sont en série (parcourus par un même courant) c'est sur l'électrode négative que la dispersion apparaît, et les polarisations positives varient peu [55], comme illustré Figure 20. L'écart type est ici de 58,8mV pour les 50 éléments. La sensibilité des polarisations de l'électrode négative a été étudiée au sein d'un même accumulateur, mais aussi en fonction du fabricant (influence des alliages, des séparateurs, des expandeurs...) [56].

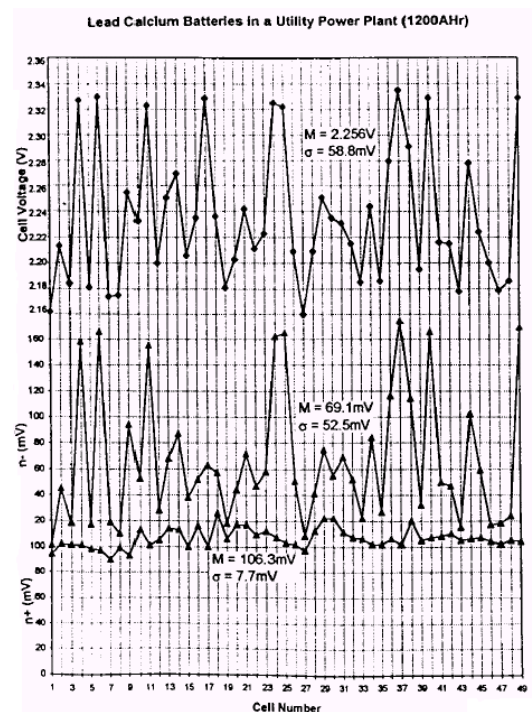


Figure 20 : Répartition des 113V de tension sur 50 éléments Pb-Ca en série, depuis 9 années en floating

Toutefois, au cours du temps, ce n'est pas toujours sur le même élément que la plus faible tension est maintenue. En réalité, les tensions de floating internes évoluent [57], et vouloir corrélérer l'historique de la tension de floating par élément (historique généralement inconnu) à sa cause de fin de vie est délicat.

Une tension de floating mal choisie peut rapidement conduire à des pertes en eau, de l'emballement thermique, une perte de capacité due à une sulfatation des plaques... et finalement une fin de vie précoce [58]. P. Butler et al. [44], concluent que de mauvais ajustements expliquent certainement le taux actuel d'installations ayant des défaillances dès les 3 premières années ; ajoutant qu'une tension de floating supérieure à 2,25V/élt est préférable. Toutefois, une tension de floating un peu trop élevée ouvre le risque de l'emballement thermique.

Vouloir assurer le maintien de chacun des éléments, tout en évitant de les fatiguer inutilement est complexe. La simplicité du floating est peut-être mal adaptée pour répondre efficacement à la disparité des constituants d'un système. Or, les installations de télécommunications ont souvent un bus continu de 125V, obtenu par une cinquantaine d'éléments en série [44].

II.3.3.3. Le floating : essentiellement de la surcharge

À partir des retours d'expérience, il est préconisé d'appliquer une tension de floating assez importante ("sur-surcharge") pour pallier les risques de sous-charge, de conséquences plus dramatiques sur la durée de vie [58]. Ce procédé apparaît plus favorable pour maintenir les batteries VRLA à l'état chargé [31, 44], tout comme les batteries ouvertes [59].

Or, sur 99% de sa durée de service, une batterie stationnaire de secours est en maintien en charge, cela revient à dire que dans les alimentations de secours, les batteries sont surchargées 99% du temps [45].

C'est pourquoi l'idée d'une tension unique, soumise en permanence aux batteries, n'apparaît pas forcément comme la meilleure des solutions de maintien. Cela nous pousse à penser qu'une autre technique de maintien plus appropriée pourrait améliorer sensiblement leur durée de service.

II.3.4. CONCLUSION INTERMÉDIAIRE – ASPECT HISTORIQUE

Que ce soit pour des raisons de sécurité ou de concurrence, certains domaines d'applications se doivent de fournir des services d'information et de communication des plus fiables possibles : l'emploi d'alimentation de secours devient une nécessité. La conséquence est que la fiabilité des installations à secourir repose directement sur la fiabilité du système de stockage utilisé.

Suite à l'engouement des années 90 pour la "nouvelle technologie prometteuse" qu'inspirait le plomb à recombinaison de gaz, la majorité des alimentations de secours s'en sont vues équipées [29, 49]. Mais le constat actuel est plutôt décevant pour beaucoup d'investisseurs : la durée de service des batteries VRLA n'excède pas 3 à 4 années, ce qui est trop peu vis-à-vis de la fiabilité requise.

En dépit de toutes les recherches accomplies et des efforts menés sur les batteries VRLA pour en améliorer la constitution, leur suivi en maintien, pour mieux en comprendre les mécanismes de défaillance et chercher à les amoindrir, la limite des batteries VRLA semble être atteinte et envisager d'autres technologies devient inévitable.

Certaines compagnies ont déjà changé de technologie pour leurs accumulateurs de secours : Bell System's, groupe de télécommunications très actif dans le développement des technologies stationnaires, emploie depuis 1998 des batteries Ni-Cd (avec succès et donc une meilleure satisfaction), expérimente depuis peu (2001) le Lithium Métal Polymère et compte essayer le Lithium-Ion [43, 49]. Le Ni-Cd, malgré un coût d'investissement plus élevé que le plomb, est préféré notamment parce qu'il est beaucoup moins sensible aux températures extrêmes. C'est d'ailleurs la technologie retenue pour le plus grand système au monde de stockage d'énergie par accumulateur, mis en exploitation commerciale à l'automne 2003, en Alaska : d'un coût de 30 millions de dollars, il se compose de 13 760 éléments pour 40MW pendant 6 à 7 minutes.

Le nouveau millénaire et un recul plus important sur les nouvelles technologies soulèvent la question d'un changement technologique dans le domaine du stationnaire de secours [60]. Mais cette réalité peut être modérée si l'on garde à l'esprit que la technologie au plomb ouvert répond à des durées de vie bien supérieures à celles des VRLA, et que la technologie au plomb calcium n'a pas été étudiée à sa juste valeur ; enfin, que d'autres stratégies de maintien en charge n'ont quasiment pas été considérées, seul le floating est employé... empiriquement. Mieux maintenue à l'état chargé, la batterie au plomb peut encore séduire, de par ses nombreux atouts. Cette question, au sujet du mode de maintien à l'état chargé en stationnaire de secours est donc ouverte :

Le système plomb-acide a-t-il atteint ses limites, ou les stratégies utilisées aujourd'hui sont simplement inadaptées et il ne s'agit que d'une borne à franchir ?

II.4. TECHNIQUES INTERMITTENTES

La recherche d'un autre Mode de Maintien à l'Etat Chargé (MMEC) est effectué à partir de la réflexion suivante : une batterie laissée en circuit ouvert pendant un temps donné (quelques secondes, quelques heures ou quelques semaines) perd par autodécharge une fraction de sa capacité qui peut être restituée par une phase de charge. Au terme de cette séquence, si la batterie est revenue à son état initial, l'opération peut être répétée indéfiniment, ce qui constitue ainsi une méthode de maintien en charge autre que le floating. Ce procédé, qualifié de "technique intermittente", a été étudié par plusieurs équipes de recherches, que nous allons présenter ci-dessous. Les résultats publiés sont variés. On conçoit que le nombre de combinaisons des paramètres à expérimenter est important (durée en circuit ouvert, conditions expérimentales définissant la phase de charge) et que ces essais s'inscrivent dans la durée. Ce domaine de recherche n'a donc pas atteint son terme.

II.4.1. TECHNIQUES DÉJÀ CONSIDÉRÉES

L'idée de maintenir les batteries stationnaires de secours à l'état chargé par une méthode autre que le floating est déjà ancienne. Dès 1984, ce concept était proposé par Bell pour le maintien des batteries utilisées dans les systèmes de télécommunications [61]. D'autres études ont depuis été menées sur différents MMEC, qualifiés de "modes intermittents", et bien que leurs intérêts semblent communément acceptés, les facteurs sur lesquels ils influent réellement sont moins éloquents.

Si tous ces modes sont dits "intermittents", c'est parce qu'ils correspondent toujours à un mode "ON/OFF" ; c'est-à-dire un mode alternant une phase dite "ON", où une tension (de floating) constante est appliquée (voire un courant constant) et une phase dite "OFF", où la batterie est laissée en circuit ouvert. Et, dans tout ce paragraphe sur les différents modes étudiés, tous sont du type intermittent (ON/OFF) et aucune publication ne fait état d'autres techniques.

Parmi les MMEC étudiés, le principe de recharges espacées semble bien plus bénéfique que le floating, pour le vieillissement de la batterie [45, 51, 62]. Ces articles synthétisent plusieurs années d'étude sur des systèmes en application bien différents. Les résultats convergent tous vers la même conclusion qu'un MMEC intermittent permet d'augmenter la durée de vie des batteries sur site, comparativement aux batteries soumises à un floating. Il reste encore à quantifier à quels niveaux sont les améliorations.

De même, les travaux précurseurs de D.P. Reid et I. Glasa [61], mentionnent une nette augmentation de la durée de service des batteries VRLA, entretenues par des MMEC différents du floating. Ainsi maintenues, les batteries se voyaient durer deux fois plus longtemps (13 ans en intermittent contre seulement 6 années par un floating classique). Cette amélioration doit cependant être nuancée : le comparatif 6ans/13ans résulte d'une projection issue d'un vieillissement accéléré en enceinte thermique à 71°C.

Depuis, il a souvent été montré le taux accru de défaillance des batteries VRLA soumises à des températures élevées. Et effectivement, pour des batteries VRLA sous de telles contraintes environnementales, les MMEC intermittents sont particulièrement bénéfiques [63, 64].

II.4.2. INTERMITTENT POUR BATTERIES VRLA - HISTORIQUE

Tout comme les premiers travaux en 1984 [61], les études [45, 51, 62, 63] ont aussi été portées exclusivement sur des batteries à recombinaison. Il est important de souligner que historiquement, suite à l'introduction dans les années 1980 des batteries VRLA, il a été observé qu'elles supportaient mal les températures élevées, au point d'avoir des durées de service d'une année à peine. Au regard de ces comportements, des MMEC ont été imaginés pour tenter de maintenir les batteries VRLA différemment du floating.

En fait, le bénéfice principal des modes intermittents est qu'ils permettent de moins soumettre la batterie à une température excessive, lui évitant la cause de défaillance qu'est l'emballement thermique. Il s'agit d'un apport indéniable pour les batteries à recombinaison.

Cet aspect concernant les contraintes thermiques précise le propos d'une "augmentation de la durée de service" liée à l'emploi d'une technique intermittente. En réalité il s'agit surtout de dire que la durée de service n'est plus amoindrie de façon dramatique par une tension de floating, et que la batterie peut enfin prétendre à une durée de service normale !

II.4.3. CARACTÉRISATION D'UN MMEC INTERMITTENT

Rappelons que chacun des MMEC intermittents considérés est de type ON/OFF. Ces deux phases successives définissent un "cycle", qui se caractérisera selon :

- ① la durée de la phase "OFF", T_B
- ② la nature de la phase "OFF" : la batterie est laissée en circuit ouvert
- ③ le critère de fin de phase "OFF"
- ④ la durée de la phase "ON", T_H , liée à T_B
- ⑤ la nature de la phase "ON" : la batterie est soumise à une tension constante, ou à un courant constant.
- ⑥ le critère de fin de phase "ON"

Quelle que soit l'amplitude du niveau (en tension ou en courant) appliquée pendant la phase "ON", la durée T_H se doit d'être suffisante pour bien recharger les matériaux actifs autodéchargés pendant T_B . Ce lien entre T_H et T_B nous amène à définir un rapport cyclique, 7^{ème} caractéristique :

$$\textcircled{7} \quad \alpha = \frac{T_H}{T_H + T_B}$$

II.4.4. MÉTHODE INTERMITTENTE, ALGORITHMES

Sur ce principe de recharger les batteries de façon intermittente, une infinité d'algorithmes peuvent être mis en œuvre. Par contre, les stratégies intermittentes adoptées se rejoignent, et peuvent être catégorisées en "durées fixes ou modulables".

II.4.4.1. Durées fixes

T_B et T_H sont parfois fixées initialement de façon quelque peu arbitraire, suite à des essais préalables. Leurs durées doivent simplement garantir qu'au terme de la phase "ON", les quelques pour cent perdus en autodécharge soient bien récupérés. Basique, cette méthode surcharge donc un peu la batterie lors de la phase "ON" peu optimisée, mais celle-ci est bien inférieure à celle produite par un floating permanent, et il n'est pas exclu que cette étape de surcharge n'ait pas un effet bénéfique pour la batterie. C'est le procédé utilisé par H. Giess [63], dans le but d'étudier et d'éviter l'emballement thermique de batteries VRLA confinées thermiquement et cela s'est révélé adapté.

De façon similaire et toujours avec des batteries VRLA, E. Rossinot et al. [65] ont étudié la conservation de la charge par un mode intermittent, en fixant des seuils de tension très proches. Les durées T_B et T_H restaient quasi constantes. Leurs conclusions sont que ce type de méthode assure un état de charge maximal et que vis-à-vis du floating, moins de courant a été fourni aux batteries, laissant présager moins de corrosion.

II.4.4.2. Durées modulables

Pour mieux tenir compte du vieillissement de la batterie, les durées T_B et T_H sont souvent flexibles au fil du temps. La durée T_B dépend de l'état de charge de la batterie et la durée T_H est soit définie par un seuil haut de tension ou un seuil bas de courant, soit "mathématiquement" (algorithme) en fonction de la durée T_B .

Il existe différentes méthodes pour avoir une bonne connaissance de l'état de charge d'une batterie [23]. En utilisant cette information, le raisonnement est le suivant : la batterie est laissée en circuit ouvert, période sur laquelle elle s'autodécharge, tant que sa capacité résiduelle reste supérieure à 90% de sa capacité initiale (cette valeur peut différer selon les utilisateurs). Lorsque cette limite est atteinte, la phase de recharge des 10% manquants est nécessaire : la phase "ON" est activée.

Souvent, l'état de charge est estimé via la mesure de la tension en circuit ouvert. Le principe intermittent se prête bien à l'utilisation de la f.e.m. comme indicateur de l'état de charge. Ainsi, la durée de T_B est réglée par un seuil bas de tension [45, 62]. Posséder du matériel d'acquisition et de traitement est de plus en plus répandu, et des considérations plus complexes peuvent approcher plus précisément l'état de charge des batteries. Ainsi, les cycles du principe intermittent de T. Sideris et al. [51], sont rythmés par une mesure hebdomadaire de capacité résiduelle (in situ, grâce à leurs propres algorithmes) qui permet de déterminer si les batteries requièrent une recharge (limite fixée entre 80 et 95% de la capacité initiale).

II.4.4.3. Synthèse des MMEC pratiqués

Selon les références, certaines données ne sont pas communiquées, par confidentialité ou par omission. Aussi, le Tableau 10 est une synthèse des informations disponibles parmi quelques articles traitant de MMEC intermittents. Cela illustre la majeure partie des procédés envisagés pour améliorer la durée de service des batteries stationnaires de secours, de technologie VRLA.

		RÉFÉRENCES				
		Cun et al. [45]	Reid, Glasa [61]	Brevet Yuasa [62]	Giess [63]	Rossinot et al. [65]
CARACTÉRISTIQUES	① T_B	≈ 15s	NC	≈ 2 mois	108h	≈ 1100s
	② circuit ouvert	oui	pas vraiment*	oui	oui	oui
	③ critère de fin de phase "OFF"	seuil en tension (NC)	NC	seuil en tension 2,125V/élt	aucun	seuil en tension 2,16V/élt
	④ T_H	≈ 1s	NC	NC	60h	≈ 6s
	⑤ nature de la phase "ON"	courant constant NC	tension constante 2,375V	NC ≈ 12Ah restitués	tension constante 2,25V	courant constant 23,8mA/Ah
	⑥ critère de fin de phase "ON"	seuil en tension (NC)	NC	Durée T_H calculée, en fonction de T_B	aucun	seuil en tension 2,34V/élt
	⑦ α	0,0625	0,5	NC ≈ 0,1 à 0,03	0,357	0,0054
NC : Non Communiqué * Au lieu de laisser les batteries en circuit ouvert, il a été préféré de leur appliquer une tension équivalente à leur f.e.m. à vide à l'état chargé. Ainsi, durant T_B , une tension d'environ 2,17V/élt était soumise, plutôt qu'un vrai circuit ouvert.						

Tableau 10 : Synthèse bibliographique des caractéristiques des modes de maintien à l'état chargé intermittents de batteries au plomb VRLA

II.4.5. CONCLUSIONS : FLOATING OU MAINTIEN INTERMITTENT ?

Si les recherches tentent d'améliorer la robustesse des constituants des batteries, peu sont orientées vers une amélioration des méthodes d'utilisation, qui se répercutent directement sur la durée de service. La technique du floating pour maintenir la charge des batteries stationnaires de secours demeure quelque peu empirique.

Si un doute pour les batteries ouvertes existe [42], il est certain que pour les batteries à recombinaison, le floating n'est pas la meilleure technique. Songer à une technique intermittente est immédiat sachant que les stratégies de recharge influencent fortement la durée de service des batteries VRLA [58]. Mais quel impact aurait un MMEC intermittent sur des batteries ouvertes ?

En effet, les techniques intermittentes n'ont pas été pensées sur la technologie ouverte au plomb-calcium, technologie quasiment sans entretien, avec comme objectif d'améliorer sa durée de service, connue et établie seulement en floating. Alors que les résultats de plus de 20 années de recherches offraient enfin une meilleure compréhension des comportements des batteries ouvertes au plomb-calcium (destinées à remplacer les batteries au plomb-antimoine dans les centraux téléphoniques), les batteries VRLA ont été introduites. Très prometteuse pour le stationnaire de secours, la technologie à recombinaison soulève à son tour une multitude de questions, délaissant l'intérêt porté sur l'ouvert au plomb-calcium [49].

Au regard du floating, une méthode intermittente diminue le risque d'emballement thermique [61, 63, 64] et peut garantir un plein état de charge [64, 65] à condition d'avoir correctement paramétré l'intermittence pour ne pas risquer un maintien en charge insuffisant [66]. Enfin, sachant que la principale cause de défaillance est la corrosion, on peut se demander si un MMEC intermittent permet de la limiter. En soulignant qu'une plus faible quantité d'électricité est fournie en intermittent, il est supposé que cela a très probablement l'effet bénéfique de moins alimenter le courant de corrosion [58, 62, 64, 65]. Cette dernière affirmation sera discutée.

Le constat des recherches pratiquées nous mène à vouloir mieux caractériser l'influence de différents modes de maintien en charge sur la durée de service des batteries stationnaires de secours au plomb **ouvert**. Cela passe par une meilleure compréhension des phénomènes d'autodécharge, et la recherche d'une méthode de recharge efficace. Compte tenu de l'étendue des paramètres à explorer, l'obtention d'un optimum ne sera pas encore possible.

Enfin, nos nouvelles techniques prospectées sur la technologie ouverte, auront comme second objectif d'être applicables sur la technologie à recombinaison.

CHAPITRE III - NOUVEAUX MODES DE MAINTIEN EN CHARGE ET TECHNIQUES DE MESURES

Nous allons d'abord présenter les nouveaux Modes de Maintien à l'Etat Chargé (MMEC) que nous avons envisagés, et quelles en sont les motivations. Ensuite, une partie est réservée aux dispositifs, techniques et montages expérimentaux, afin de résumer ce que nous avons développé pour ces études. Nous avons eu recours à de l'acquisition de données, réalisé des conditionnements particuliers, effectué des dosages chimiques, imaginé une façon de mesurer le courant de corrosion...

III.1. NOUVELLES TECHNIQUES DE MAINTIEN À L'ÉTAT CHARGÉ

Plutôt que de surcharger une batterie pour la maintenir en charge, l'idée est de la laisser s'autodécharger de quelques pour cent de sa capacité et de la recharger périodiquement. Vis-à-vis des techniques intermittentes précédentes, l'originalité des travaux réside par un maintien de type courant constant, de l'ordre de grandeur des courants d'autodécharge (ou plutôt 2 à 10 fois plus faible que le courant de floating).

Une batterie est ainsi soumise à un faible courant sur de longues durées, de sorte que sa capacité reste proche de sa valeur maximale. Ensuite, elle est rechargée pour s'assurer d'un plein état de charge.

Bien que nos techniques s'apparentent aux "MMEC intermittents", une appellation plus appropriée s'impose : nous parlerons de **Faible Maintien A Recharges Périodiques (FMARP)**.

III.1.1. PRINCIPE

Le FMARP se caractérise par des phases en **Faible Maintien**, dites de niveau bas ("**niv_B**") et des phases de **Recharges Périodiques**, dites de niveau haut ("**niv_H**"). Cette alternance de deux niveaux définit un **cycle**, dont les paramètres sont :

- ① la durée T_B de la phase en **niv_B**
- ② la nature de la phase **niv_B** : la batterie est soumise à un faible courant constant ou une faible tension constante ou une combinaison des deux
- ③ le critère de fin de phase **niv_B** : durée T_B fixe ou seuil de tension franchi
- ④ la durée T_H liée à T_B , de la phase en **niv_H**
- ⑤ la nature de la phase **niv_H** : la batterie est rechargée sous une tension constante ou un courant constant, ou une puissance constante ou une combinaison des trois
- ⑥ le critère de fin de phase **niv_H** : ampères-heures rechargés ou durée fixe, voire calculée et/ou attente de stabilisation du courant et/ou de la tension

Un **cycle commence** toujours par un **niv_B** et se termine par un **niv_H**.

Nous avons expérimenté avec des batteries EXIDE, **12V-40Ah**, dont la f.e.m. à l'état chargé avoisine 12,8V. Pour le **niv_B**, sur le continuum de valeurs possibles entre le courant de floating et les courants d'autodécharge, nous avons choisi deux courants de "Faible Maintien".

Après des essais, le courant de floating (I_{float}) pour 13,4V était compris entre 9 et 12mA sous 23°C, selon les batteries ($I_{\text{float}} \approx 10,5\text{mA} \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot C$). Ainsi, sans connaître les courants d'autodécharge, nous avons décidé d'étudier 1mA et 4mA, correspondants à $I_{\text{float}}/10$ et $I_{\text{float}}/2,5$.

D'ailleurs, pour des tensions de surcharge allant de 14,4V à 12,95V, nous avons relevé les courants de floating sur 2 batteries déjà chargées (Figure 21). Ces courants de floating reflètent une superposition des courants exponentiels i_{O_2} et i_{H_2} . En les extrapolant jusqu'à 12,8V, cela peut donner **une idée des courants d'autodécharge** en circuit ouvert : de l'ordre du milliampère ($\approx 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot C$), soit effectivement $I_{\text{float}}/10$ (cf. II.2).

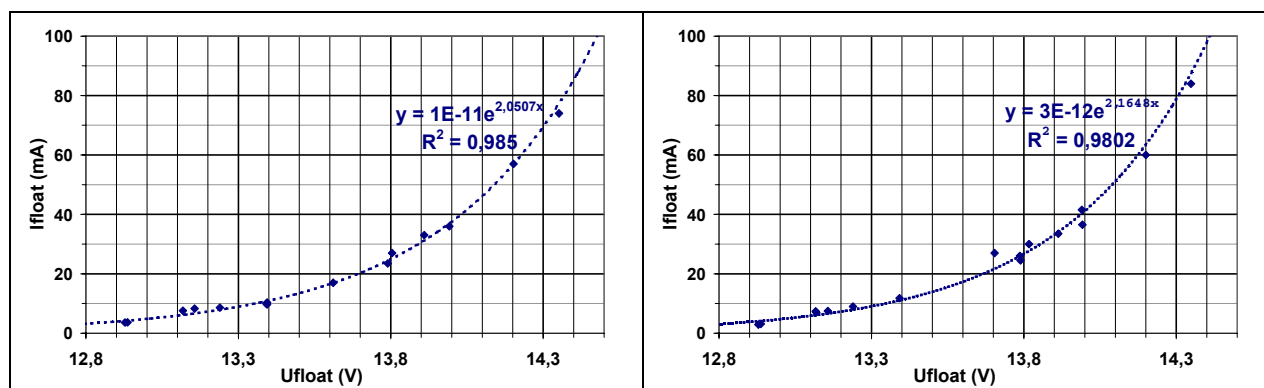


Figure 21 : Évolution des courants de floating de 2 batteries en fonction de la tension de floating appliquée, et tendance exponentielle correspondante. Relevés sous 22-24°C, avec attente de stabilisation (entre 8 et 30h) pour chaque point

Pour mieux quantifier les effets de nos techniques de maintien, les techniques plus traditionnelles seront également étudiées et permettront de comparer. Ainsi, nous avons mis en place un banc de batteries en floating (qualifié de "faible" floating, puisqu'une polarisation de 100mV/élt a été choisie), un banc de batteries intermittent (ON/OFF), et des batteries laissées en circuit ouvert. Les différents paramètres affectés à ces bancs sont présentés Tableau 11.

		APPELLATIONS DES MMEC EXPÉRIMENTÉS				
		FAIBLE FLOATING	CIRCUIT OUVERT	INTERMITTENT	FMARP 1mA	FMARP 4mA
CARACTÉRISTIQUES	① T_B	/	permanent	20 à 40 jours	20 à 40 jours	20 à 40 jours
	② nature de la phase "niv_B"			circuit ouvert	$I=C^{te}=1\text{mA}$	$I=C^{te}=4\text{mA}$
	③ critère de fin de phase "OFF"			Aucun (influence de T_B étudiée)		
	④ T_H	permanent	/	2 à 5 jours		
	⑤ nature de la phase "niv_H"	tension constante 13,4V (2,23V/élt)		tension constante 13,8V (2,30V/élt)		
	⑥ critère de fin de phase "niv_H"	/		Seuil bas en courant (stabilisé)		
	⑦ α	/		0,0625 à 0,12		
Nombre de batteries		8	15	8	3	3

Tableau 11 : Synthèse des paramètres choisis pour l'étude comparative de MMEC

Ces choix seront justifiés dans les chapitres dédiés aux niveaux bas et haut. Le fait d'avoir plusieurs batteries nous permet d'observer statistiquement les comportements. Des moyennes seront souvent utilisées, évitant de se cantonner à une ou deux batteries, avec le risque probable de travailler sur une batterie particulière (donnant des résultats plutôt exceptionnels).

III.1.2. CHOIX DE LA TECHNOLOGIE OUVERTE, DE DÉMARRAGE

III.1.2.1. Avantages

Face à la tendance actuelle des recherches, axées davantage sur d'autres couples électrochimiques que le plomb/acide ou si c'est le cas, c'est sur la technologie VRLA, notre étude peut sembler décalée. En fait, de multiples raisons motivent notre choix d'utiliser des batteries ouvertes de démarrage, pour des applications stationnaires de secours :

- la recherche de MMEC autre que le floating n'a jamais été considérée sur des batteries ouvertes, qui permettent aujourd'hui une très faible consommation d'eau, soit un entretien réduit (tous les 2 à 5 ans)

- le choix de la technologie de démarrage s'inspire aussi du retour des batteries d'automobilistes, qui les changent après 3 à 7 années d'utilisation. Une durée de service de 5 ans est une moyenne [24]. Cette durée de service est remarquable si l'on garde à l'esprit que ces batteries ont une constitution relativement fragile (plaques planes, grilles fines...), que leur mode de maintien à l'état chargé (de type intermittent) est complètement aléatoire et qu'elles subissent parfois des contraintes thermiques sévères.

On peut se dire qu'en prenant davantage de soin dans la technique de maintien, la durée de service peut certainement s'approcher de 7 voire 8 années.

- la batterie de démarrage est de loin la moins chère de tous les types de batterie. Par conséquent, si une batterie de démarrage tient 7 à 8 ans, cela va se traduire par un gain énorme en coût d'investissement²⁶.

- une batterie ouverte sera d'ailleurs moins sensible à la température, et surtout, aura des températures de fonctionnement bien en deçà d'une batterie VRLA (cf. II.3.2.2). D'où un vieillissement moins rapide.

Dès lors, nous nous consacrerons à la technologie ouverte et n'aborderons pas les questions supplémentaires rencontrées avec des batteries à recombinaison de gaz.

²⁶ Dans la mesure où le coût d'une batterie de démarrage est environ 4 fois inférieur à celui d'une batterie stationnaire industrielle, dont la durée de service est de l'ordre de 10 ans.

III.1.2.2. Batteries étudiées

Afin de minimiser le facteur dispersion, nos MMEC ont été caractérisés avec 50 batteries de démarrage (**12V**) issues du même fabricant (EXIDE) et d'un même lot de fabrication.

De capacité nominale **40Ah**, leur fiche descriptive est donnée en **Annexe 2**. Soulignons que les grilles positives et négatives sont en alliages Pb-Ca.

Au bout d'un an, un 2nd lot de 30 batteries (EXIDE, même désignation) a été commandé, non pas pour nos bancs expérimentaux mais pour des analyses plus particulières (cf. IV.3).

Ainsi, la dispersion des f.e.m. est relativement faible : par exemple, sur le 2nd lot des 30 batteries neuves (fabriquées environ 1 mois auparavant) un écart type de 20mV a été relevé entre les f.e.m., avec comme moyenne 12,675V. Précisons d'ailleurs que pour ce lot, les densités des batteries sont légèrement inférieures par rapport à celles du 1^{er} lot. Ainsi les f.e.m. à l'état chargé sont environ 50mV en dessous.

Cette dispersion est attribuable aux écarts de densités, entre éléments d'une même batterie, mais aussi entre les lots de fabrication. L'étude de E. Rossinot et al. l'illustre [52]. Sur la fiche technologique en **Annexe 2**, il est précisé que la densité est de $1,28 \pm 0,01$. La f.e.m. d'une batterie sera donc (équation (13), p.26) : $E_{\text{batt}} = 6.(0,84 + 1,28 \pm 0,01) = 12,72 \pm 0,06 \text{ V}$

III.1.3. BÉNÉFICES ATTENDUS

III.1.3.1. Limiter la corrosion des grilles positives

Parmi les différentes publications sur la corrosion des grilles positives, l'existence d'une zone où celle-ci est minimale a plusieurs fois été illustrée. Comme avancé au II.2.1.3, cette zone se situerait pour des potentiels légèrement supérieurs au potentiel en circuit ouvert de l'électrode positive. Le Tableau 12 synthétise les résultats obtenus et les raisonnements opérés :

Références	Lander 1956, [35]	Ruetschi 1964, [36]	Willihnganz 1968, [67]	Brecht et al 1988, [68, 69]	Berndt 1996, [31]	Ruetschi 2004, [24]
Raisonnement	Métal nu, quelques heures	Métal nu, quelques heures	Durée de vie (accélérée)	Croissance de couche (accélérée)	Synthèse littérature	Synthèse littérature
Plage du minimum	$30 < \rho^+ < 200$	$100 < \rho^+ < 250$	$50 < \rho^+ < 100$	$30 < \rho^+ < 70$	$40 < \rho^+ < 80$	$20 < \rho^+ < 80$
ρ^+_{min} (mV)	"plateau"	180	non défini	40	60	60

Tableau 12 : Synthèse bibliographique des études menées sur le minimum de corrosion, et la plage de polarisation associée

Les travaux de J.J. Lander [35] et de P. Ruetschi [36] ont été les premiers à soulever l'existence d'un minimum de corrosion, mais surtout le fait qu'en circuit ouvert celle-ci était particulièrement élevée (cf. II.2.1.3). Leurs études se limitaient à l'analyse sur métal nu, du développement de la couche de corrosion pendant environ 72 heures.

Ensuite, des recherches plus axées sur le maintien en charge avec des polarisations dans cette zone de potentiels ont affiné l'allure de la courbe du courant de corrosion. Les travaux de E. Willihnganz [67] et de W.B. Brecht et al. [68] sur des batteries plomb-calcium donnent des plages plus précises. Leur raisonnement en terme de durée de vie (vieillesse accéléré sur 2 ans) confortent les publications de J.J. Lander et P. Ruetschi, pour des polarisations positives.

Enfin, D. Berndt [31], dans une optique de modélisation, a retenu une plage plus intermédiaire de $40\text{mV} < \rho^+ < 80\text{mV}$. La mise à jour de P. Ruetschi [24], nous amène à définir une zone où le courant de corrosion est le plus faible :

$$30\text{mV} < \rho^+_{\text{min}} < 80\text{mV} \quad \text{pour les alliages Pb/Ca} \quad \text{Équation (21)}$$

L'un des objectifs du FMARP est de se placer le plus souvent dans cette zone de potentiels. En s'inspirant de la Figure 17 p.47, notre étude se situerait de façon schématique comme ci-dessous :

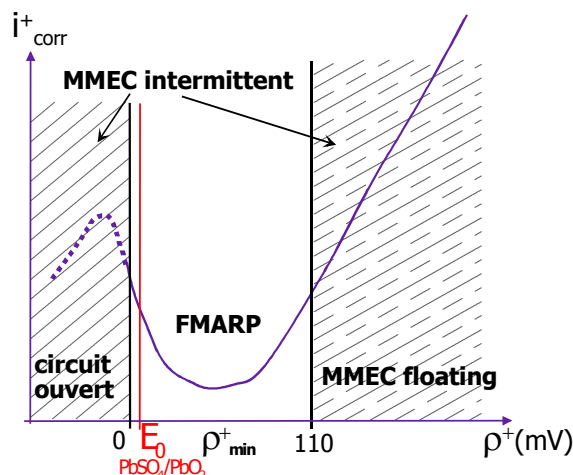


Figure 22 : Représentation schématique du positionnement en FMARP sur la polarisation positive, vis-à-vis des traditionnels MMEC intermittent et floating. Existence d'un minimum de corrosion

III.1.3.2. L'idée du faible maintien par un niveau bas

Savoir que nous appliquons un faible maintien à la batterie change les préoccupations. Le risque d'une corrosion excessive est réduit, celui d'un emballement thermique est faible, les proportions de gaz dégagés sont limitées.

Les batteries seront soumises à un niveau bas sur de longues périodes (étude de 20 à 40 jours) et rechargées sur quelques jours (étude de 2 à 5 jours) : l'essentiel du temps, elles sont donc en faible maintien (avec la recherche d'une corrosion minimale) et non en surcharge.

Comme schématisé Figure 22, toute tension intermédiaire entre la f.e.m. et la tension de floating peut être envisagée pour le niveau bas. Se placer dans cette zone de potentiels peut se faire en imposant la tension ou le courant.

Fixer la tension a l'avantage de laisser le courant appelé par la batterie se réguler, notamment lors de variations thermiques importantes, mais il survient le risque d'avoir un des éléments en série sous une tension de floating inadaptée.

Fixer le courant a l'avantage de ne pas laisser un élément de la série "décider pour les autres du courant de maintien", mais l'inconvénient est que les variations thermiques ne sont pas prises en compte.

Avant d'engager nos études, nous inclinons à penser que le niveau bas optimal serait une combinaison "tension constante - courant constant", mais avant de le rechercher, il faut étudier les effets de ces modes séparément. Nous avons concentré cette étude sur le niveau bas de type courant (1mA et 4mA) et nous considérons le banc "faible" floating ($\rho \approx 100\text{mV}/\text{élt}$) comme un complément.

III.2. ACQUISITION ET INSTRUMENTATION

Pour suivre l'évolution en charge, décharge et autodécharge des batteries, il existe plusieurs possibilités et plusieurs indicateurs. Les plus observés sont : la tension, le courant, la température et l'impédance interne [44]. En exploitant ces paramètres, l'information primordiale de l'état de charge et/ou de la capacité résiduelle, peut être approchée.

Pour nos 80 batteries, nous faisons l'essentiel du temps un "suivi manuel", surtout que les MMEC pratiqués ont des phases longues de niveau bas, sur lesquelles l'évolution est très lente. En revanche, certains phénomènes transitoires ou les besoins d'observations continues de plusieurs paramètres nous ont conduit à faire de l'acquisition de données.

III.2.1. MATÉRIEL D'INSTRUMENTATION

Pour les recharges et/ou maintien en charge, nous utilisons trois alimentations linéaires stabilisées, double voies, METRIX AX-502 (2,5A/30V). Elles permettent ainsi d'effectuer des charges à courant constant et/ou à tension constante.

Pour l'alimentation des cartes de composants, une autre alimentation, de signal, AGILENT E3036A (0,5A/ $\pm 20\text{V}$) est utilisée.

Les mesures de température ambiante se font ponctuellement avec un thermomètre à mercure et, lors d'acquisitions, avec un capteur semi-conducteur LM35.

En dehors des acquisitions, toutes les mesures de tension et de courant seront réalisées avec le multimètre True RMS, Fluke 187. Utilisé en continu, les précisions des mesures selon les calibres sont données dans le Tableau 13. En fonction voltmètre, sa résistance d'entrée est de $10\text{M}\Omega$.

Function	Range	Resolution	Accuracy
			DC
DC mV	50.000 mV	0.001mV	0.1% +20
	500.00 mV	0.01 mV	0.03% + 2
	3000.0 mV	0.1 mV	0.025% + 5
DC V	5.0000V	0.0001V	0.025% + 10^3
	50.000V	0.001V	0.03% + 3^3
	500.00V	0.01V	0.1% + 2^3
	1000.0V	0.1V	0.1% + 2^3
DC μA	500.00 μA	0.01 μA	0.25% + 20
	5.000 μA	0.1 μA	0.25% + 2
DC mA	50.000 mA	0.001 mA	0.15% + 10
	400.00 mA	0.01 mA	0.15% + 2

Tableau 13 : Précision du multimètre Fluke 187, selon les calibres utilisés en continu (DC)

III.2.2. MATÉRIEL D'ACQUISITION

Nous avons effectué de l'acquisition de données sur PC via une carte d'acquisition (enfichée) Lab-PC+ de National Instruments et le logiciel LabVIEW 6 [70]. Grâce aux drivers fournis et aux interfaces avancées de LabVIEW, le contrôle matériel de l'électronique se voit facilité.

III.2.2.1. Carte d'acquisition

La carte Lab-PC+ est une carte multifonctions que nous avons employée uniquement pour ses entrées analogiques (cf. Figure 23). Celles-ci sont directement reliées aux voies d'entrée d'un multiplexeur utilisé en mode bipolaire (signaux référencés à une masse commune).

La sortie du multiplexeur délivre le signal sélectionné à un amplificateur programmable, dont le gain a été laissé à 0dB. Les signaux sont donc directement échantillonnés puis convertis par un CAN 12 bits. Les données numériques sont ensuite stockées dans un registre avant d'être écrites dans un fichier tabulé (via LabVIEW).

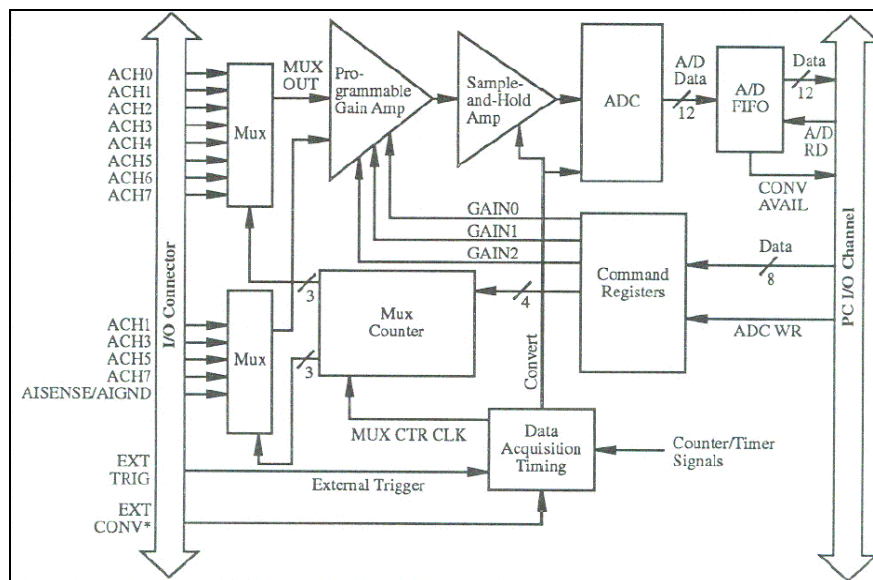


Figure 23 : Schéma-bloc du circuit d'acquisition des entrées analogiques

Les potentiomètres de réglages de la carte (compensation d'offset, gains) ont été ajustés afin que les mesures par la carte soient étalonnées avec celles du Fluke. Les principales caractéristiques de la carte sont indiquées ci-dessous :

Quantum (CAN 12 bits)	Plage du CAN	Entrées analogiques
q=2,44mV	Bipolaire, ±5V	8 voies simples (même référence)

Tableau 14 : Caractéristiques et configuration des entrées de la carte Lab-PC+

III.2.2.2. Développement logiciel : LabVIEW 6

LabVIEW est un progiciel, c'est-à-dire un logiciel spécialement conçu pour l'acquisition de données [71]. Il permet de développer à un niveau supérieur au simple niveau "pilote", puisqu'il appelle les fonctions du logiciel driver pour organiser les opérations d'acquisition de données et va y ajouter des opérations de traitement et de présentation.

Mis au point par National Instruments, LabVIEW s'est imposé comme un langage de programmation graphique, dit langage "G". Les programmes sont en fait des diagrammes composés d'icônes fonctionnelles reliées entre elles.

Aidés des bibliothèques préconçues pour l'acquisition de données, nous avons développé une interface graphique, disposant ainsi d'un instrument virtuel (VI), en l'occurrence un oscilloscope enregistreur 8 voies.

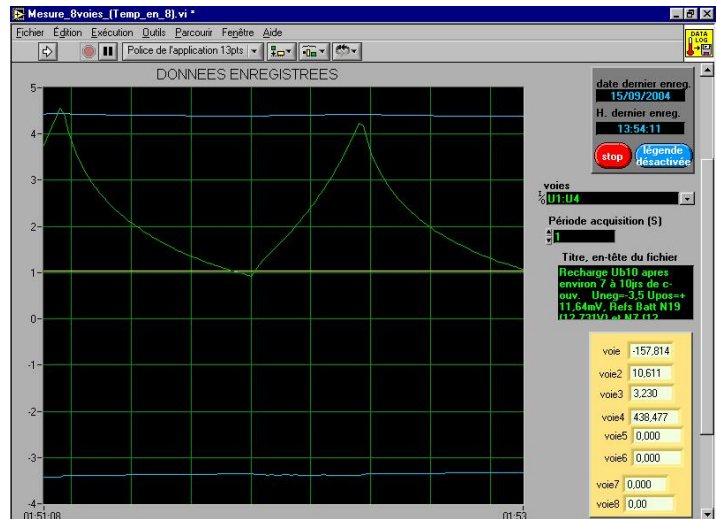


Figure 24 : Face "avant", oscilloscope numérique 8 voies

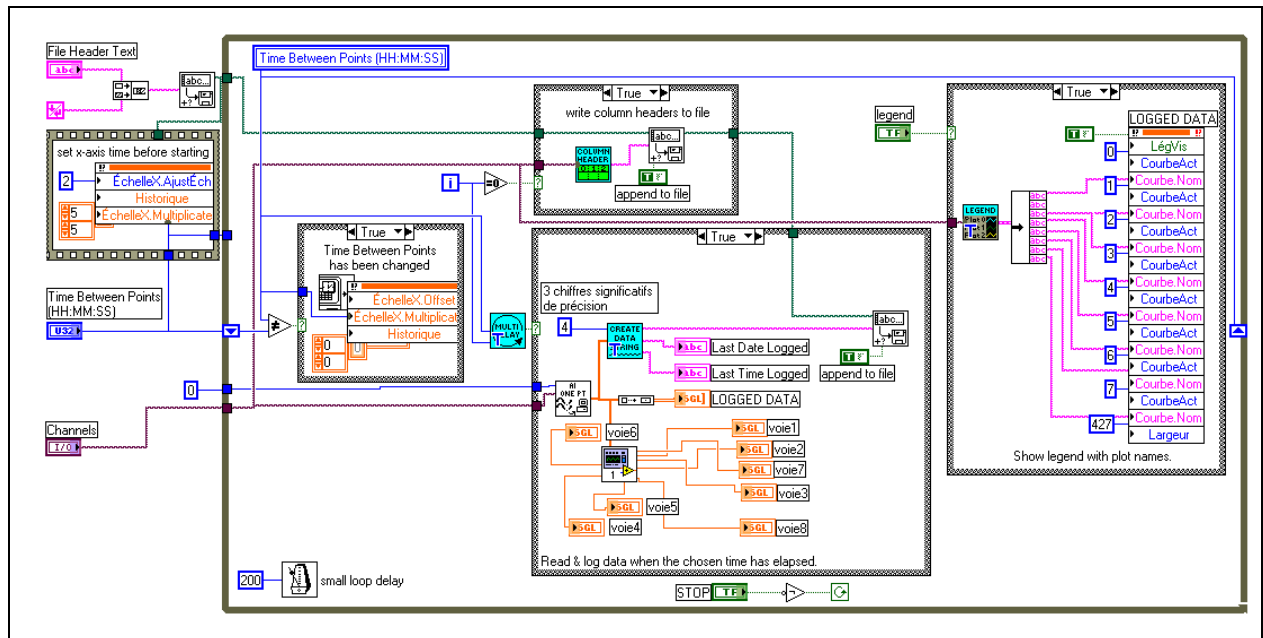


Figure 25 : Diagramme du Virtual Instrument (oscilloscope 8 voies) réalisé. Celui-ci se compose d'autres sous-VI

III.2.2.3. Traitement de données

Un traitement en temps réel avec LabVIEW n'apporte rien de supplémentaire vis-à-vis d'un traitement différé, puisque notre objectif premier consiste en une meilleure compréhension des phénomènes d'autodécharge, dans des conditions différentes. Ce ne sera qu'au terme de nos analyses qu'une démarche de type commande sera envisageable. Les travaux présentés par la suite se limitent à de la simple acquisition avec un traitement ultérieur sous Excel de Microsoft.

III.2.3. CONDITIONNEMENT DES SIGNAUX

En première approximation, un accumulateur peut être modélisé comme l'association en série d'une f.e.m., d'une faible résistance (10^{aine} de $m\Omega$) et une grosse capacité (100^{aine} de F). Cela donne, lors d'échelons de courant ou de tension, des constantes de temps de l'ordre de la seconde. En début de recharge, la période d'acquisition des échantillons est donc d'une seconde, ensuite les échantillons sont généralement acquis toutes les 60s (cela fait encore beaucoup d'échantillons, afin de permettre un moyennage).

III.2.3.1. Choix généraux

Les expérimentations se font dans une salle isolée, éloignée de la plupart des pollutions électromagnétiques existantes dans un laboratoire d'électrotechnique et d'électronique de puissance. Quelques petites perturbations sur le réseau existent, mais ces bruits ne se répercutent pas sur les relevés. Les quelques composants placés sur des cartes de conditionnement se voient donc peu exposés à des rayonnements, les alimentations et le PC/écran sont éloignés des cartes, et les batteries ne créent aucun bruit. Ces conditions favorables permettent de s'affranchir de la fonction filtrage.

L'intention de filtrer numériquement (conditionnement avec LabVIEW) a également été écartée, puisque le simple moyennage de points, acquis à la seconde, est largement suffisant.

- Le conditionnement par logiciel s'est limité à quelques moyennages et à de la linéarisation (pour la mesure de température par pont de Wheastone, cf. III.3.1.2).
- Quant au conditionnement matériel des signaux, cela se résume à des amplifications et des ponts diviseurs, afin de profiter au mieux de pleine échelle de $\pm 5V$ du CAN.

III.2.3.2. Phase de niveau bas - montage

Le banc "faible floating" peut être vu comme un niveau bas ou un niveau haut, permanent. Pour ces deux cas, le montage est unique : les batteries sont directement alimentées sous 13,41V, câblage en étoile, avec une résistance série de 1Ω (montage similaire à la Figure 26).

Le niveau bas "circuit ouvert" pour l'intermittent n'a rien de particulier. Précisons que les batteries sont réellement déconnectées de tout, sans circuit adjoint.

Les niveaux bas 1mA et 4mA sont réalisés, simplement, en plaçant une résistance de plusieurs $k\Omega$ en série ($17k\Omega$ et $4,32k\Omega$ respectivement) avec l'alimentation réglée à 30V.

III.2.3.3. Phase de recharge (niveau haut) - montage

Les recharges sont de type "I-U" : "200/300mA-13,8V". Lors d'une recharge, l'alimentation linéaire METRIX AX-502 est d'abord en limitation de courant (2A répartis entre les 8 batteries, d'où 200 à 300mA par batterie) puis lorsqu'elle atteint 13,87V elle maintient " U_b+U_R " constante (Figure 26). L'ajout en série d'une faible résistance de $2,21\Omega$ permet notamment l'acquisition du courant, et donne alors un dérivé de la recharge "I-U", qualifié de recharge "semi-I-U" [10] et IV.1.1. Afin d'éviter des boucles de masse, les batteries sont câblées en étoile. Ainsi, les tensions finales des batteries sont de $13,80V \pm 0,01V$ (Figure 27).

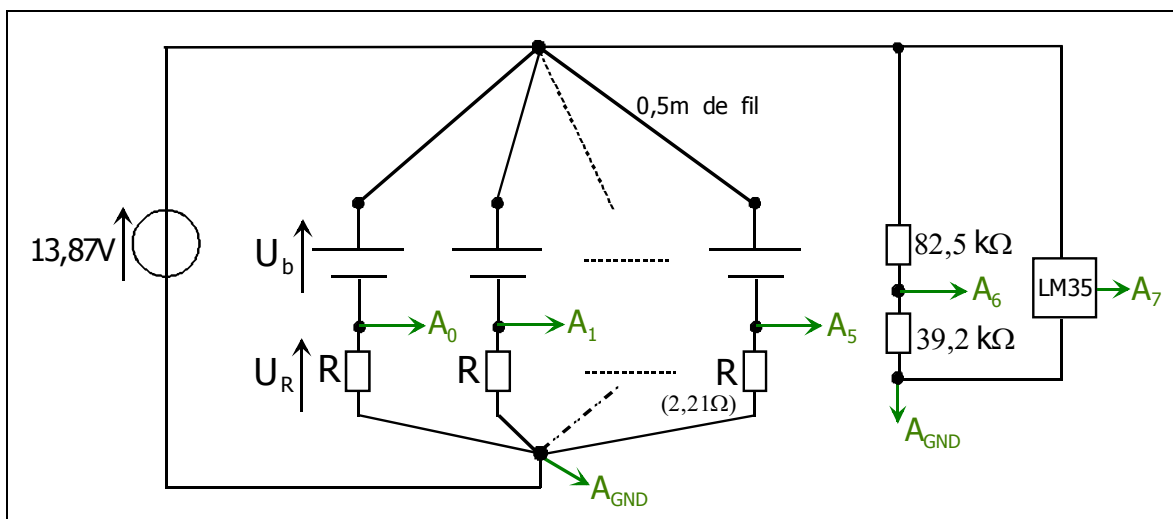


Figure 26 : Schéma du montage utilisé lors du niveau haut "semi-I-U"

N'ayant que 8 voies disponibles, nous avons choisi d'enregistrer certaines grandeurs, de façon à pouvoir tout déduire. Ainsi nous utiliserons la tension d'alimentation des bancs pour déduire la tension de chaque batterie.

- Une voie sera utilisée pour la mesure de la tension d'alimentation (A_6)
- Une voie sera utilisée pour la mesure de la température (A_7)
- Les six autres voies enregistreront l'intensité du courant de chaque batterie (A_0 à A_5)

NB : l'acquisition de l'intensité du courant de deux batteries (parmi les 8) ne pourra donc pas se faire. En revanche, des relevés manuels sont effectués sur toutes les batteries.

Par traitement logiciel, les chutes de tensions dues aux câbles et aux résistances de $2,21\Omega$ sont retranchées pour déduire les tensions par batterie. Enfin, les 8 entrées analogiques étant multiplexées (capacités commutées), les résistances vues par la carte ne doivent pas excéder la centaine de $k\Omega$ pour avoir une prise d'échantillon correcte (constante de temps), d'où ce choix de pont diviseur voie 6.

Au cours d'une acquisition, nous effectuons des relevés de vérification avec le multimètre Fluke pour conforter les enregistrements et ôter certains risques d'erreurs (faux contacts...).

III.2.3.4. Profils typiques sur un cycle

Illustrons les relevés typiques sur un cycle, pour un MMEC intermittent et un FMARP 4mA. Les périodes de niveau bas (respectivement de 26 et 28 jours) correspondent à du circuit ouvert et à du courant constant 4mA ; le niveau haut consiste en une recharge "250mA-13,8V", qui dure ici 3 jours en maintien intermittent et 2 jours en FMARP 4mA (Figure 27). Le critère de fin de niv_H étant, "stabilisation du courant depuis 2h, après avoir franchi un seuil minimal de 40mA" (cf. IV.1.1.3). La durée en limitation de courant (phase "I") est brève dans les deux cas (environ 5 minutes). L'allure des profils sera discutée aux chapitres suivants mais précisons qu'ici, l'évolution en niv_B est grossière car seuls six points la composent, d'où les "pentes" assez marquées.

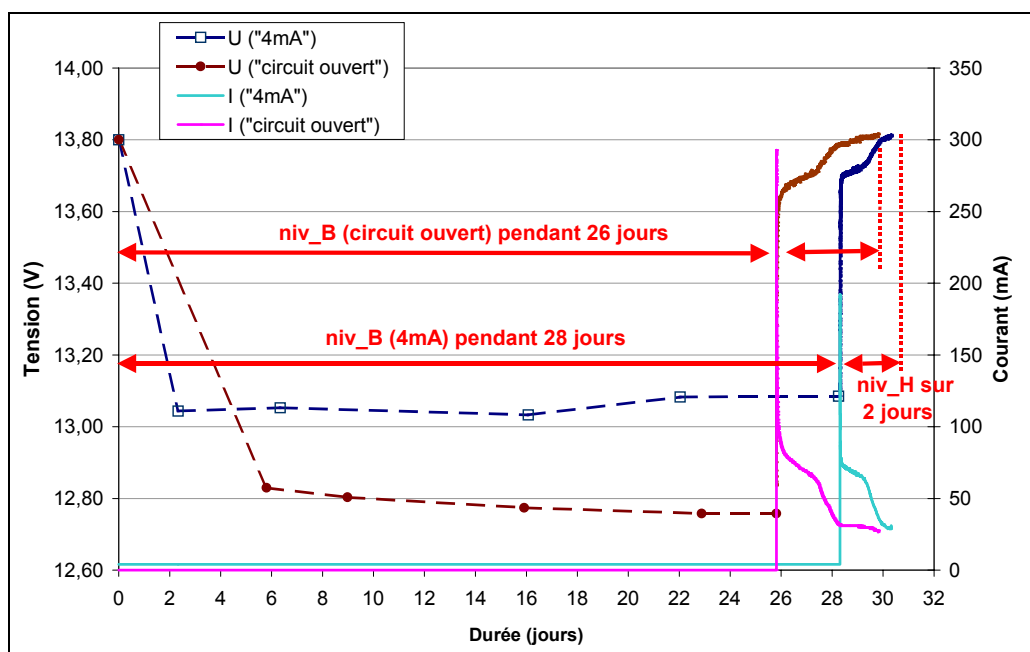


Figure 27 : Profils types des tensions et courants sur un cycle, pour une batterie en intermittent et une batterie en MMEC 4mA

III.3. TECHNIQUES DE MESURES

III.3.1. INDICATEURS DE CHARGE ET DE DÉCHARGE UTILISÉS

Pour jauger au mieux "l'état de la batterie" (cf. I.4.1.2), nous avons employé un maximum d'indicateurs. Ainsi, nous pourrions à terme corréler observations électriques (tension, courant, quantités déchargées et rechargées) et chimiques (densité d'électrolyte, taux de sulfate). Une difficulté sera de **pouvoir évaluer des pertes de capacité d'environ 5 à 10%**. Cette fenêtre de travail nous obligera à être critique sur les précisions de nos mesures dans les chapitres IV et V. Mais avant, des distinctions notables existent entre les indicateurs et vont être présentées. **Tous donnent une information relative** à chaque batterie, mais le fait d'expérimenter avec un même lot de fabrication (cf. III.1.2.2) permettra des comparaisons entre batteries.

III.3.1.1. Mesure de la tension de la batterie

La tension des batteries est un indicateur de l'état de décharge et de la dynamique de recharge de la moyenne des 6 éléments.

En autodécharge, le suivi de la tension de la batterie donne une estimation de l'état de décharge. En charge, la tension de la batterie n'est qu'une information de "niveau", et c'est plutôt le courant qui permet d'estimer l'état de charge.

L'indicateur tension sera surtout utile en autodécharge ; sa résolution est celle du multimètre Fluke calibre 50V, soit 1mV, pour une précision de 0,03%.

III.3.1.2. Mesure des polarisations de 2 demi-éléments

Une batterie est une mise en série d'éléments, donc certains phénomènes risquent d'être occultés si seule la tension globale est observée. L'accès aux éléments devient nécessaire pour une bonne compréhension. Nous y sommes parvenus par une "astuce", obtenant ainsi 2 indicateurs des polarisations positive et négative sur 2 éléments distincts. Ensemble, ils donnent les polarisations d'un "pseudo-élément", combinaison de 2 demi-éléments, comme présenté ci-dessous.

Les polarisations sont un indicateur de l'état de décharge et de la dynamique de recharge par pseudo-élément.

a) Électrode de référence

Il est possible de mesurer des polarisations d'électrode en utilisant une 3^{ème} électrode, dite de référence, qui est insérée aux côtés de l'électrode étudiée. L'ENH, l'électrode mercure/sulfate mercurieux en sont des exemples (cf. I.3.5.2). Remarquons qu'une batterie à électrolyte liquide rend possible une telle intrusion, mais pas la technologie à recombinaison.

Cette électrode de référence doit avant tout constituer un potentiel stable, constant dans le temps. Cela implique qu'elle ne doit pas interagir avec le milieu dans lequel elle est introduite. De plus toute mesure de tension entre cette électrode de référence et l'électrode étudiée, doit se faire avec des appareils à forte impédance d'entrée pour éviter toute circulation de courant via cette 3^{ème} électrode. Les précautions d'emploi d'une électrode de référence et son utilité sont détaillées à la publication [72].

b) Électrode de référence pratique

Une méthode pratique est d'utiliser comme référence, une plaque de la même nature que celle de l'électrode étudiée [33]. Bien sûr, cette plaque ne peut pas être plongée dans la batterie analysée. Alors, dans un bac placé à côté de la batterie, la plaque est immergée dans une solution identique, et la liaison avec l'électrode étudiée se fait par un pont électrolytique.

Un tel procédé permet d'avoir un potentiel de référence au plus proche des potentiels d'électrode étudiés : des polarisations de quelques millivolts pourront être mesurées précisément. C'est la raison pour laquelle nous l'avons retenu.

Notre "astuce" réside ensuite à employer deux batteries du même lot, en circuit ouvert, pour obtenir deux plaques dans une solution identique, et avoir des bornes en plomb pour mesurer (Figure 28). Enfin, le pont est rempli de fibre de verre imbibée d'électrolyte pour empêcher les références d'interagir avec la batterie testée.

La polarisation positive de "l'élément borne positive" et la polarisation négative de "l'élément borne négative" nous donne les polarisations d'un "pseudo-élément".

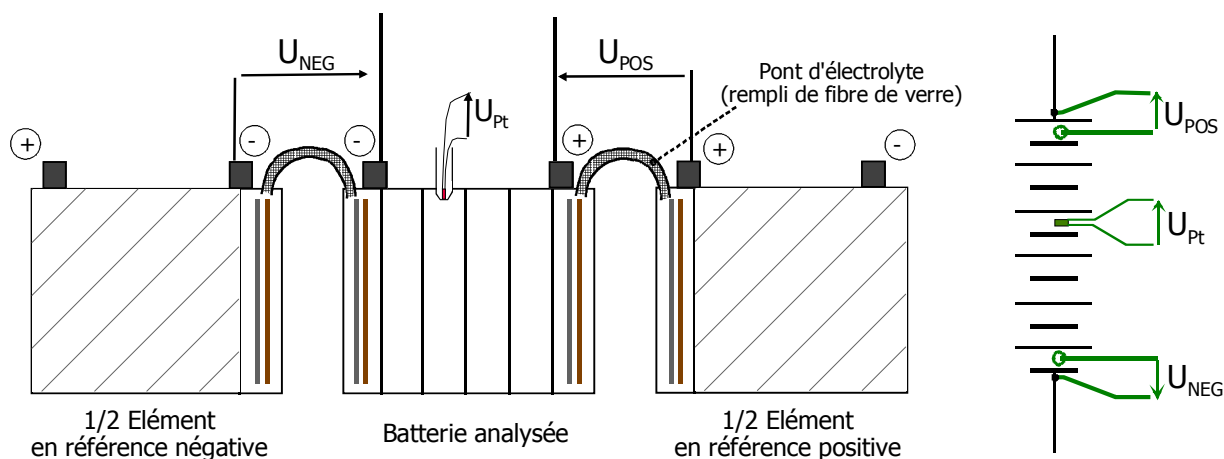


Figure 28 : Procédé utilisé pour obtenir 2 références, et le symbole associé à la batterie analysée. Les polarisations U_{POS} et U_{NEG} du pseudo-élément sont ainsi mesurées sur l'électrode négative de l'élément de la borne négative (élément N°1) de la batterie analysée et sur l'électrode positive du 6^{ème} élément. La température de la batterie est mesurée par une thermistance placée dans un tube en verre, plongé dans le 3^{ème} élément

Comme déjà dit, la **stabilité des potentiels de référence sur la durée de l'expérience, est primordiale**. Nous distinguerons 2 types de potentiels de référence : **absolu** et **relatif**. Un potentiel de référence absolu devra être toujours le même, indépendamment du temps, ce qui est impossible en pratique (influence thermique, dérive dans le temps).

Cette difficulté expérimentale a été contournée de la façon suivante : pour s'affranchir de la dérive de la f.e.m. due à l'autodécharge, nous prendrons toujours la même batterie (portant le N° 04), maintenue en charge habituellement par un floating 13,4V, que nous laisserons 20 à 24h en circuit ouvert, le temps qu'elle atteigne sa f.e.m. de $12,810V \pm 1mV$.

Ainsi, cette **référence est reproductible et absolue** (en revanche, les durées d'expériences sont nécessairement courtes). L'avantage est que ponctuellement, il devient possible d'estimer des **polarisations de pseudo-éléments** par rapport aux potentiels d'électrodes en circuit ouvert de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V.

Comme références **relatives**, nous prendrons des batteries quelconques, le plus souvent depuis longtemps en circuit ouvert (références bien plus stables sur plusieurs jours), et nous observerons des polarisations par rapport à un potentiel de référence quelconque (mais fixe).

c) Conditionnement pour acquisitions

Les besoins d'observations dynamiques (relatives) pour des batteries en niveau bas et/ou lors de recharges sur plusieurs heures nous ont conduit à souhaiter des acquisitions. Un conditionnement plus particulier a donc été réfléchi.

La mesure de la température au sein même de la batterie est apparue comme une donnée importante. Pour y parvenir, nous avons thermo-collé une thermistance de platine Pt1000 au fond d'un tube en verre, plongé dans un élément. Celle-ci fait partie d'un pont de résistances, appelé aussi pont de "Wheatstone", qui permet de détecter une variation faible de résistance et donc de faibles variations de température puisque $R_{pt} = 1000\{1+0,00385T(^{\circ}C)\}$ [71]. La tension différentielle du pont est ensuite amplifiée avant d'être acquise. La Figure 29 schématise le conditionnement opéré pour nos acquisitions. L'amplificateur A_1 symbolise le pont de Wheatstone et un étage d'amplification.

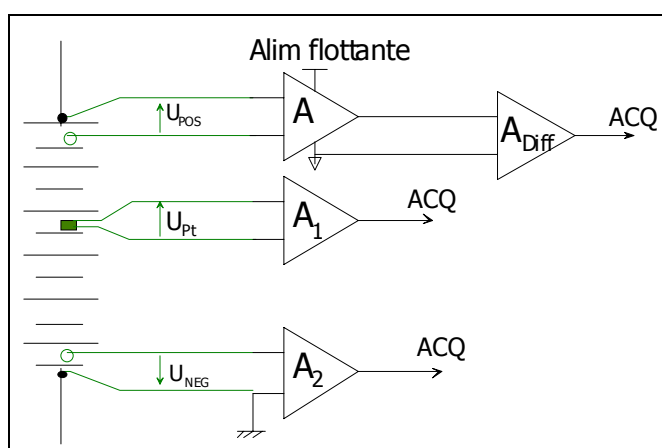


Figure 29 : Schéma-bloc du conditionnement des tensions de polarisations du pseudo-élément et de la mesure de température par thermistance de platine

Les amplificateurs A_1 , A_2 et A_{Diff} sont alimentés par l'alimentation de signal AGILENT. L'amplificateur d'instrumentation A_{Diff} est un AD622 ; A , A_1 et A_2 sont réalisées par des AOp OPA277 qui répondent aux contraintes de ce montage, dont notamment un fort taux de réjection de mode commun (140dB), un faible offset d'entrée ($<10\mu V$)... [73]. Ainsi, en utilisant une alimentation par piles pour l'ampli. A , des polarisations de 0,1mV pour une tension de mode commun supérieure à 12,5V pourront être mesurées. Pour ce conditionnement, nous avons réalisé une carte électronique : le schéma est reporté en **Annexe 3**.

Soulignons qu'avec une amplification de 100 (résistances de précision à 0,1%), nous augmentons la précision de mesure par un CAN 12 bits ($\pm 5V$) :

$$\frac{10V}{2^{12} \cdot 100} = 24,4 \mu V/bit$$

III.3.1.3. Test de décharge

Indicateur global, de la quantité restituable par 6 éléments en série. Dès qu'une électrode d'un élément tend à vouloir s'inverser de polarité, la f.e.m. globale de la batterie chute brutalement. C'est dans cette zone (et même un peu avant) que le seuil bas de décharge est fixé. La capacité résiduelle mesurée est donc celle du plus faible des 6 éléments.

Nous expérimentons sur des batteries de démarrage dont la capacité nominale de 40Ah est donnée pour un régime 20h sous 25°C. Lorsque nous ferons des tests de décharge pour connaître la capacité résiduelle d'une batterie, celle-ci sera déchargée à courant constant de 2A avec comme seuil d'arrêt 10,5V. La quantité restituée pourra notamment être comparée aux 40Ah. Si la température du test est éloignée de 25°C, nous ferons un correctif (cf. I.4.3).

Pour ces décharges, l'alimentation METRIX est utilisée en source de courant 2A (avec limitation en tension à 30V). Mise en série avec la batterie, la décharge se fait sur une résistance de puissance 10Ω, 50W.

III.3.1.4. Mesure du courant de recharge

De cette mesure découle directement la quantité d'électricité fournie à la batterie. Le courant est un indicateur de l'état de charge et de la dynamique de recharge de la moyenne des 6 éléments. D'ailleurs, c'est l'un des 6 éléments qui impose aux 5 autres le courant de charge, mais au cours de la recharge, l'élément en question n'est pas toujours le même.

La mesure du courant (et son acquisition) s'est faite la plupart du temps via une résistance "shunt" (0,5 à 2,21Ω à 1%). Les courants évoluent entre 250 et 20mA, et en cumulant les erreurs de mesures, leur estimation se fait avec une précision supérieure à 5%.

Le courant fourni à la batterie ne sert pas qu'à la recharge des matériaux actifs et, en fin de recharge, l'essentiel est attribuable aux courants parasites. La portion de ce courant de perte va donc varier au cours de la recharge et devra être retranchée pour estimer au mieux la quantité effective de recharge de la matière active.

Selon que nous effectuons une charge à tension constante ou à courant constant, l'état de charge et les proportions de dégagements gazeux n'évoluent pas du tout à la même vitesse. Figure 30, le comparatif des recharges d'un accumulateur de capacité 60Ah, montre qu'une charge à courant constant permet d'atteindre rapidement un plein état de charge, mais au prix de forts dégagements gazeux (cela dépend de la valeur du courant imposé). Une telle méthode doit donc être très contrôlée. En revanche, l'évolution de l'état de charge sous tension constante est plus progressif et plus long.

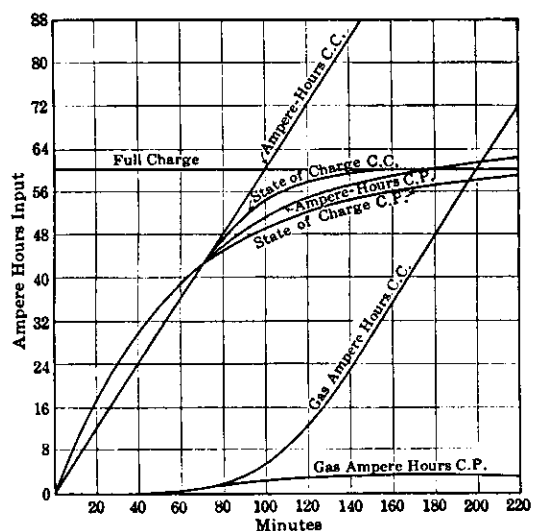


Figure 30 : Comparaison des méthodes de recharge à tension constante et à courant constant [10]

III.3.1.5. Mesure de densité

Un densimètre donne une information par élément et devient un supplément important par rapport aux précédents indicateurs électriques. Toutefois, il n'est utilisable que lors de décharges, ou qu'après brassage d'électrolyte (fin de recharge).

Pour mesurer les densités des éléments nous avons utilisé un réfractomètre (Figure 31). Nous estimons que la précision de la lecture est de $0,01\text{g.cm}^{-3}$. Elle nous donne donc un bon ordre de grandeur de la densité. Une correction de la température est possible grâce à la molette au-dessous du réfractomètre.



Figure 31 : Réfractomètre et son oculaire. Mesure de densités comprises entre $1,1$ et $1,35\text{g.cm}^{-3}$

III.3.1.6. Mesure des taux de sulfate

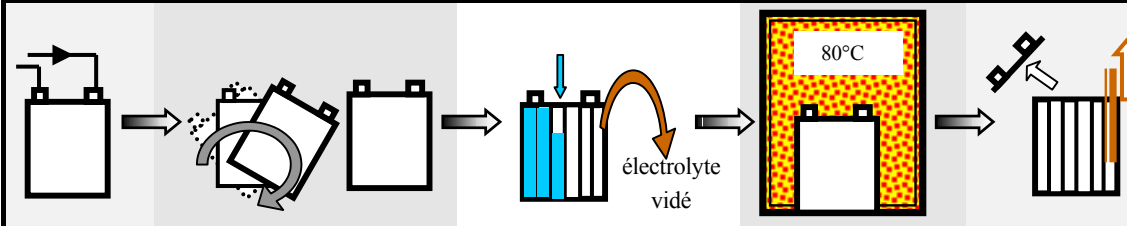
Cet indicateur est le seul à donner une information par électrode, et même par plaque ! En ce sens, c'est l'un de nos indicateurs les plus précieux pour corroborer nos analyses électriques. Le revers de cet indicateur est que selon où nous choisissons d'analyser la quantité de cristaux de sulfate d'un échantillon de matière active, le résultat peut différer.

Les taux de sulfate sont un indicateur de la quantité de matière active utilisée (pour un échantillon). Ils ne doivent pas être confondus à un quelconque état de charge ou état de décharge (cf. IV.2.2).

a) Mode opératoire du dosage du sulfate de plomb

L'obtention des taux de sulfate sur un échantillon de matière active nécessite une dizaine de produits chimiques, du matériel de sécurité conforme, beaucoup de verrerie, et 23 étapes de chauffages, mélanges, filtrages, attentes, rinçages... avant le résultat final par dosage. Cette procédure d'extraction du sulfate est celle employée au CEA/GENEC de Cadarache, qui nous l'a transmise. Nous avons testé d'autres procédures, mais c'est celle-ci qui s'est avérée la plus précise lors de nos essais d'étalonnages. Les 8 feuilles protocolaires sont jointes en **Annexe 4**. Les analyses sont effectuées sur le site d'EDF - Les Renardières, dans la salle "Chimie 112" du département CIMA 8, conforme et réglementée pour la réalisation de telles manipulations (matériel de sécurité, récupération des produits chimiques, sorbonnes...).

De la batterie retirée d'un banc expérimental pour analyse chimique au dosage des taux de sulfate de plomb, il faut compter un minimum d'une semaine, et pas moins d'une trentaine d'étapes. Avant même les analyses chimiques, nous procédons en 5 étapes majeures pour vider, rincer, sécher et découper une batterie. Le Tableau 15 les résume, en indiquant notamment leurs durées ainsi que les mesures et contrôles que nous réalisons.



Opération	Test	Remuée (homogénéisation électrolyte) Laissée en circuit ouvert	Rinçage, eau du robinet	Séchage à 80°C	Découpe, extraction des éléments
Durée	/	24h à 48h	Environ 24h par rinçage Opération sur environ 7 rinçages	> 48h	/
Mesures	Suivi des indicateurs	f.e.m. et densité de chacun des 6 éléments	f.e.m. (reflet de la qualité du rinçage) et/ou pH	/	Vers analyse des taux de sulfate

Tableau 15 : Durées et mesures effectuées au cours des différentes étapes menant à la découpe d'une batterie

b) Précision de la mesure

À partir d'essais étalons, nous avons validé la mesure des taux de sulfate. La précision du résultat est de 1%. Mais ramenée à l'ensemble de la plaque, cette précision devient bien moins bonne. En effet, l'obtention des taux de sulfate se fait sur un échantillon d'environ 3g²⁷ qui ne sont pas forcément représentatifs de toute la plaque (Figure 32), ni de tout l'élément (4 plaques) et encore moins de la batterie (24 plaques).

Étant donné qu'une trentaine de batteries est destinée à l'analyse chimique et qu'il est impossible de tout mesurer²⁷, nous avons effectué les choix suivants :

- l'échantillon sera toujours prélevé sur une **plaque "interne"** (un élément de 4 plaques se compose de 2 plaques externes et 2 internes), et au **milieu** de celle-ci.
- si un doute sur un résultat survient, une 2^{ème} prise d'échantillon se fera sur un autre élément de la même batterie, au même endroit, et un 2nd dosage sera réalisé.

Les taux de sulfate obtenus et présentés par la suite peuvent donc être comparés entre batteries, mais ils ne constituent ni des données absolues, ni des données moyennées et restent des données relatives, précisément localisées.

²⁷ L'analyse de 3g dure 24h (dont 4 à 5h de manipulations réelles) et requiert plus de 250mL de produits. Au maximum, nous arrivons à analyser simultanément 8 échantillons (24g). La matière active (positive et négative) d'une batterie, représente près de 30% du poids total, soit environ 3,5kg : analyser les taux de sulfate **d'une batterie** nous demanderait alors **250L de produits et 145 jours** ! Cela étant inconcevable, nous nous contenterons de l'information restreinte mais néanmoins très utile sur un seul échantillon de 3g.

Une chance est qu'une partie des cristaux de sulfate de plomb, blanchâtres, soient visibles à l'œil nu sur la matière active brune positive. Ci-contre, il est possible d'apprécier leur répartition (en surface). Entre le haut de plaque et le bas de plaque, la différence est nette ; le milieu est plus homogène, et semble représentatif de la moyenne de la sulfatation de la plaque. Le prélèvement de 3g demande environ neuf pastilles de matière, qui seront prises au milieu.

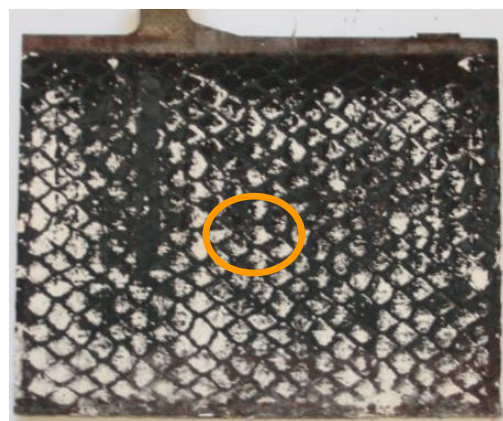


Figure 32 : Aperçu des cristaux de sulfate de plomb sur une plaque positive interne et localisation du prélèvement

Enfin, pour vérifier nos hypothèses, nous avons dosé sur une même batterie, 6 milieux de plaques, internes et externes, sélectionnées sur 2 éléments. Les résultats, Figure 33, confortent en grande partie notre procédure.

- Aux positives, à l'œil nu, les plaques externes sont toujours bien plus blanches que les internes, la différence était attendue. De plus, entre 2 éléments (plaques internes) de la même batterie les proportions de sulfate sont très proches : 25,8% et 23,9%.
- Aux négatives, c'est le même constat, et en l'occurrence les proportions révèlent un déséquilibre des courants d'autodécharge entre positives ou négatives et internes ou externes.

Ainsi, pour une même localisation d'échantillons (milieu de plaque interne), nous pourrions comparer les taux de sulfate entre batteries, généralement avec 5% à 10% d'incertitude.

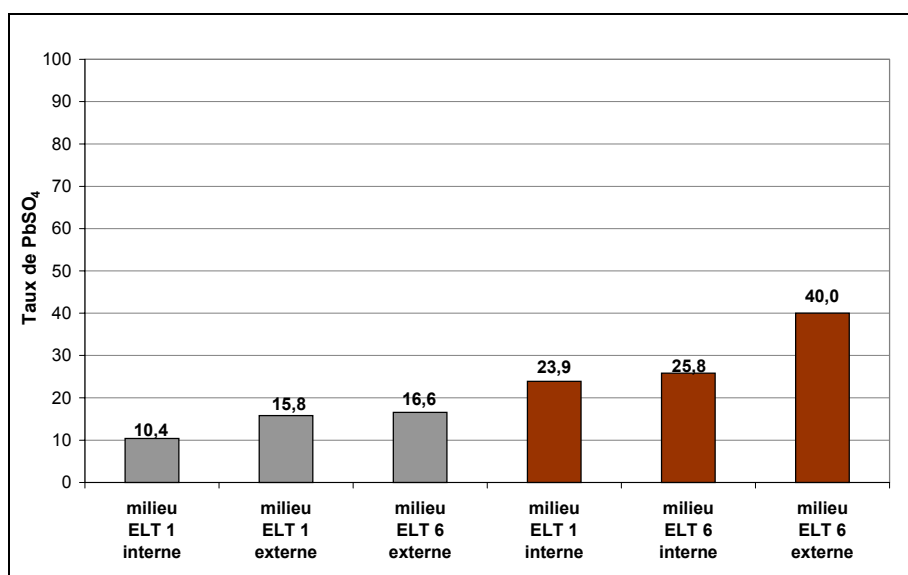


Figure 33 : Taux de sulfate de plomb par électrode et pour 2 éléments distincts d'une même batterie (autodéchargée 5 mois à l'ambient), selon la position de la plaque au sein de l'élément (interne ou externe)

III.3.2. MESURE DU COURANT DE CORROSION, IN SITU

La corrosion des collecteurs d'électrodes positives est un processus menant inéluctablement à la fin de vie des accumulateurs au plomb. La mesure du courant de corrosion a ainsi constitué l'un des points de départ de notre recherche visant à déterminer les conditions de maintien en charge qui minimiseraient la cinétique de ce processus. Dans cette logique, il est clair qu'une technique de mesure directe in situ du courant de corrosion, constituerait un outil indispensable.

Malgré nos investissements, la méthode de mesure envisagée n'a pas pu être validée entièrement, pour différentes raisons développées ci-dessous.

III.3.2.1. Objectifs

La connaissance du courant de corrosion à l'électrode positive (grille + matière active) et une meilleure compréhension de son évolution dans le temps seraient d'un apport significatif pour l'étude du maintien à l'état chargé.

Nous voulions donc trouver une méthode d'évaluation du courant de corrosion autre que la mesure de la perte de masse ou de la couche développée sur plusieurs mois, pour ne pas se contenter d'un courant de corrosion "ramené" via un moyennage sur 10 ans (cf. II.2.1.3). Nous recherchions une méthode qui permette, in situ, de déterminer sa proportion et ses éventuelles variations sous de très faibles régimes de maintien.

Or, en floating (surcharge), les principales réactions à l'électrode positive sont la production d'oxygène et la réaction de corrosion. En reprenant l'équation (20) p.51, le courant de corrosion peut se déduire si l'on parvient à mesurer le courant d'oxygène :

$$i_{\text{corr}}^+(\rho^+) = i_{\text{charge}}(\rho^+, \rho^-) - i_{\text{O}_2}(\rho^+)$$

III.3.2.2. Mesure du débit de dégagement gazeux

À EDF, début 2001, l'idée d'une technique pour mesurer le dégagement d'oxygène à l'électrode positive a mené à expérimenter (en mars) un 1^{er} dispositif conçu dans ce sens. Un stage à EDF était en cours pour valider une technique de mesure [74].

En concomitance, lors du congrès de l'ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium) en mai 2001 [75], l'équipe de L.T. Lam présente le dispositif qu'elle a mis en œuvre pour évaluer des courants de corrosion (Figure 34). La technique employée consistait à mesurer le débit d'oxygène par la technique des débimètres à bulle, soit en pratique par la mesure de la vitesse de déplacement d'une "bulle de savon".

Un peu déçus de ne pas être les premiers à proposer ce dispositif, nous étions toutefois confortés dans la démarche.

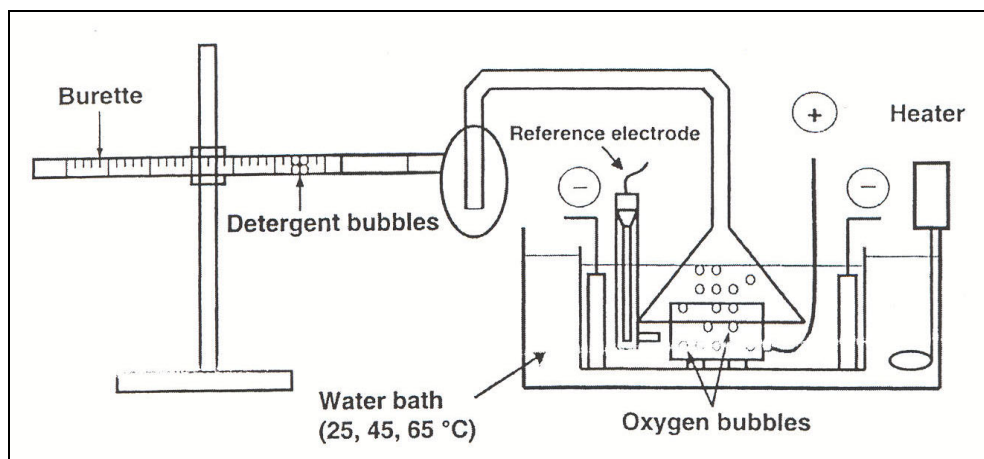


Figure 34 : Dispositif employé par L.T. Lam et al. pour mesurer le débit du dégagement d'oxygène dans une burette graduée horizontale [75]

Pour cette expérimentation, L.T. Lam a exposé les courants de corrosion déduits (Figure 35).

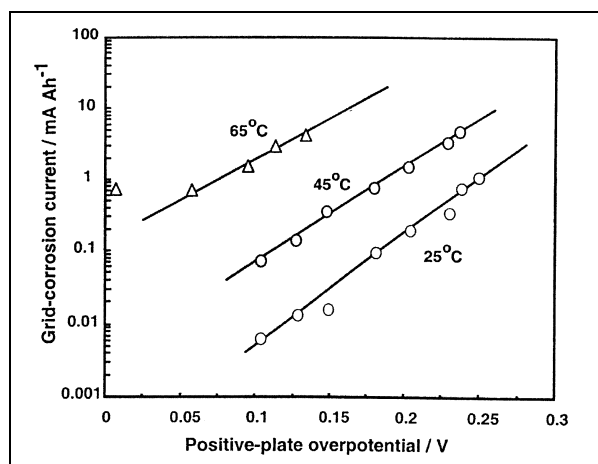


Figure 35 : Courants de corrosion déduits par L.T. Lam avec son dispositif [75]

Au vu de ces relevés, deux affirmations peuvent être portées :

- le courant de corrosion ne suit pas la loi d'Arrhénius. De 25 à 45°C, le courant augmente globalement d'un facteur 10 et non de 4. De 25 à 65°C, l'augmentation est d'environ un facteur 300, au lieu de 16. Sa dépendance thermique est visiblement plus forte.
- les mesures effectuées donnent une estimation de $i_{0,\text{corr}}^+$ (courant d'échange apparent de corrosion, cf. II.2.2.1) sous 25°C : autour de $7\mu\text{A}/\text{Ah}$, ce qui rejoint les données déjà établies. En revanche, la pente b_{corr}^+ est en marge des observations faites jusqu'à présent : de l'ordre de 75mV/décade (l'annonce faite par Ruetschi des 60mV/décade au II.2.2.1 doit très certainement être liée à cette expérimentation !).

Mais ne faisant pas l'objet d'une réelle publication, les interprétations de figures doivent être modérées.

Ces résultats quelque peu surprenants nous encouragèrent à explorer dans cette voie. Nous décidions d'expérimenter avec un montage tout à fait analogue à celui de L.T. Lam., mais nos premiers essais ont été peu probants. Les difficultés²⁸ rencontrées lors de sa mise en œuvre ont été telles, que nous aurions douté des résultats apportés par L.T. Lam si notre domaine d'exploration n'avait concerné des valeurs sensiblement plus faibles et donc plus difficiles à mesurer.

Parmi tous les essais menés pour mesurer les débits gazeux, sous différents courants, aucun n'a réellement été concluant, notamment lors de très faibles débits.

Nous avons dans un deuxième temps abandonné l'idée de mesurer en temps réel le débit de gaz et décidé de mesurer sa valeur moyenne sur une période donnée. La mesure de cette moyenne se rapporte alors à la mesure du volume de gaz émis pendant cette période. Pour ce faire, le gaz est alors recueilli dans une éprouvette graduée, puis du volume de gaz émis se déduit la quantité de courant associée par la loi de Faraday [34, 74].

Cette technique a permis d'obtenir des résultats reproductibles. Toutefois, certaines difficultés restent encore à franchir pour réussir à observer une valeur du courant minimal de corrosion.

Notre deuxième montage expérimental est présenté sur la Figure 36. À ce stade, plusieurs points (numérotés de 1 à 6 et commentés dans le Tableau 16) étaient l'objet d'une attention particulière et d'investigations spécifiques. Rappelons que les courants de maintien appliqués sont faibles et donc que les dégagements gazeux correspondants le sont aussi. Sous fort courant, certaines pertes et/ou erreurs (pour récupérer le gaz émis) pourraient être considérées comme négligeables mais, dans notre cas, elles peuvent provoquer une erreur du même ordre de grandeur que les mesures effectuées.

²⁸ Nous avons principalement été confrontés à deux difficultés : l'émission de bulle n'est pas régulière et nous n'avons pas réussi à supprimer totalement les forces de frottement de la bulle de tensioactif dans le tube de mesure.

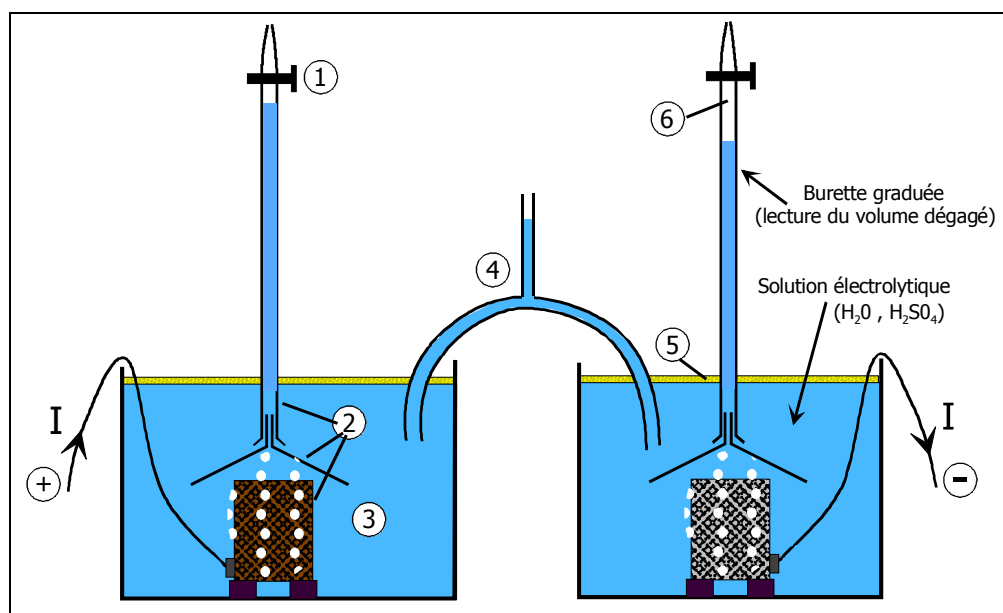


Figure 36 : Dispositif abouti pour mesurer les dégagements gazeux

LOCALISATION (N°)	"RISQUE" POTENTIEL D'ERREUR	REMÉDIÉ ?
1 , ROBINET SUPÉRIEUR	Cf. III.3.2.3	oui
2 , ENTONNOIR, BURETTE ET PLAQUE	Des bulles de gaz s'accrochent parfois aux parois, ou tardent à se décrocher des plaques. Une partie du dégagement gazeux n'est donc pas pris en compte au moment de la mesure (retard pur). Attention à ce que des bulles ne restent pas coincées.	(agitation)
3 , PROXIMITÉ DE L'ÉLECTRODE	Il faut bien prendre soin qu'aucune bulle ne puisse s'échapper. La disposition de l'entonnoir et des plaques est importante.	oui
4 , PONT ÉLECTROLYTIQUE	Les électrodes ont été séparées pour réduire au maximum la recombinaison sur la plaque négative du dioxygène produit à la positive ; auquel cas une partie du courant i_{H_2} serait capturée par recombinaison. Le pont est long (50cm) et de section étroite, ce qui permet la migration ionique et de limiter la diffusion des espèces gazeuses dissoutes.	oui
5 , HUILE APOLAIRE	Cf. III.3.2.4	oui
6 , GAZ RECUEILLI	Cf. III.3.2.5	non
MATÉRIAUX ACTIFS DES ÉLECTRODES	Connaître le courant de corrosion, avec l'influence des matériaux actifs, exige de faire attention dans tout calcul à ce qu'une fraction du courant ne leur soit pas attribuable (surtout en faible maintien, avec des conditions aux limites de l'autodécharge des matériaux actifs). Cf. Chapitre V pour une étude à part entière.	/

Tableau 16 : Pertes et erreurs susceptibles de fausser la mesure des dégagements gazeux (Figure 36) et, par conséquent, la déduction du courant de corrosion

III.3.2.3. Discussion sur le robinet supérieur

Les gaz (surtout le dihydrogène) risquent de s'échapper. L'étanchéité des robinets supérieurs a été vérifiée de la façon suivante : un fort dégagement gazeux a été produit aux deux électrodes afin d'obtenir un volume conséquent (à mi-burette). Celui-ci a été mesuré une fois toutes les bulles recueillies, après agitation et attente de 2 heures. Le lendemain, sous conditions thermiques et atmosphériques similaires, nous relevons la variation du volume : étant infime (variation non mesurable), nous en concluons que les robinets sont suffisamment étanches.

III.3.2.4. Discussion sur la pollution par l'oxygène atmosphérique

Une couche d'huile de paraffine (apolaire) a été disposée à la surface de l'électrolyte pour bloquer toute fuite ou échanges gazeux avec l'atmosphère. Considérons seulement l'oxygène, sachant que ce raisonnement est identique avec l'hydrogène.

L'oxygène dégagé à l'électrode positive se dissout partiellement dans l'électrolyte. En l'absence d'une couche d'huile, des transferts d'oxygène entre l'électrolyte et l'air atmosphérique peuvent s'effectuer dans les deux sens.

L'échange aurait un bilan nul si l'activité de l'oxygène était la même dans l'électrolyte et l'atmosphère. Or, la production d'oxygène gazeux à l'électrode tend à saturer l'électrolyte en oxygène dissout, tandis que l'activité de l'oxygène dans l'air extérieur est inférieure puisqu'elle correspond à la composition en oxygène de l'air atmosphérique, de l'ordre de 20%. Le bilan est donc tel que l'oxygène s'échappe de l'électrolyte vers l'extérieur (de même pour l'hydrogène). Nous avons donc décidé de bloquer cette fuite en intercalant à la surface de l'électrolyte une couche de liquide apolaire (huile de paraffine) dans lequel les gaz sont insolubles.

III.3.2.5. Discussion sur le gaz recueilli

Prenons comme exemple simplifié, 2 bouts de fil de cuivre plongés dans cette même solution électrolytique (affranchissement de toute réaction des matériaux actifs). Le montage étant étanche, le dioxygène issu de l'air ambiant et/ou de la positive est infime.

Appliquons un courant de 13mA et mesurons le dégagement à l'électrode négative (dihydrogène), moins sujette à d'éventuels courants d'oxydation. L'expérience dure sur une demi-journée, nous relevons la température et la pression atmosphérique en début d'expérience (leur stabilité est ensuite vérifiée). Mesurons à un instant T (en heures), le volume de gaz émis ($V_{\text{gaz,mesuré}}$).

Pour valider la technique de mesure, il reste à comparer cette lecture $V_{\text{gaz,mesuré}}$ à l'attente théorique. Sachant que 0,013.T.3600 A.s ont été fournis, sous 19°C, nous déduisons de la 2^{nde} loi de Faraday, le volume de dihydrogène théoriquement produit :

$$V_{\text{H}_2, \text{produit}} = \frac{1}{96485} \cdot \Delta Q (\text{A.s}) \cdot \frac{V_{\text{H}_2, (1\text{mole})}}{2} = \frac{23,4 \cdot T}{96485} \cdot V_{\text{H}_2, (1\text{mole})}$$

$$\text{avec : } V_{\text{H}_2, (1\text{mole})} = \frac{n \cdot R \cdot T}{P_{\text{H}_2}} = \frac{1,8,314 \cdot [273 + 19^\circ\text{C}]}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{Soit : } V_{\text{H}_2, \text{produit}} = \frac{0,5887 \cdot T}{P_{\text{H}_2}}, \text{ pour } T \text{ heures de dégagement gazeux sous } 13\text{mA et } 19^\circ\text{C}$$

Grâce à la mesure de la pression atmosphérique et à la connaissance de la hauteur de la colonne d'électrolyte, la détermination de P_{H_2} peut être faite. En effet, Figure 36, la pression exercée sur le gaz recueilli est : $P_{\text{gaz}} = P_{\text{atmosphérique}} - P_{\text{colonne d'électrolyte}}$ (notées P_{atm} et P_{colonne})
 P_{colonne} est calculée pour une densité d'acide de 1,3.

De plus, le gaz recueilli est saturé en vapeur d'eau (l'électrolyte est composé d'eau et d'acide sulfurique). Il faut donc tenir compte de la pression de vapeur saturante de l'eau (16,48mm de Hg sous 19°C , donnée tabulée, soit en Pascal : 2196Pa).

Enfin, le dihydrogène a une pression partielle proportionnelle à la fraction qu'il occupe dans le mélange gazeux (loi de Dalton) :

$$P_{\text{H}_2} = (P_{\text{gaz}} - 2196) \cdot F_{\text{gaz}}$$

avec F_{gaz} , fraction de H_2 dans le mélange que nous supposons composé de dihydrogène et de 3% de vapeur d'eau (pour une P_{atm} habituelle de 100hPa), soit $F_{\text{gaz}} = 0,97$

$$\text{D'où : } V_{\text{H}_2, \text{produit}} = \frac{0,5887 \cdot T}{0,97 \cdot (P_{\text{atm}} - P_{\text{colonne}} - 2196\text{Pa})} \text{ (en m}^3\text{)}$$

pour T heures de dégagement gazeux sous 13mA et 19°C

$V_{\text{H}_2, \text{produit}}$ (i.e. $V_{\text{gaz, attendu}}$) correspondant aux pressions expérimentales est ainsi connu pour chaque lecture de volume, et va pouvoir être comparé au volume mesuré (Figure 37).

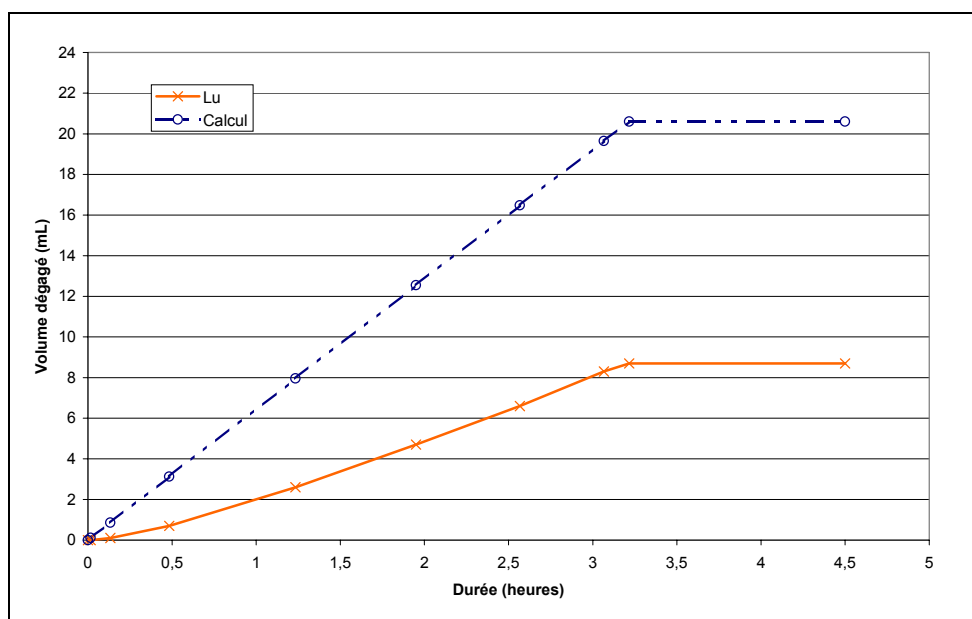


Figure 37 : Mesure du volume de dihydrogène émis sur 3h, à 19°C , pour un courant constant de 13mA appliqué à un fil de cuivre plongé dans une solution d'acide sulfurique de densité 1,3. Après, une attente sur $1\text{h} \frac{1}{2}$ et une agitation permettent de récupérer le dihydrogène latent (en l'occurrence, aucun).

Les volumes relevés sont trop éloignés de $V_{H_2, produit}$ ce qui ne nous permet pas de valider notre technique de mesure. Bien qu'un retard pur entre la formation d'une molécule de gaz et sa collecte soit attendu, une quantité non négligeable de dihydrogène produit n'est manifestement pas récupéré, l'écart au volume théorique s'accroissant dans le temps.

Nous supposons trois sources de pertes :

- une partie d'hydrogène est recombinaisonnée avec du dioxygène, avant de former une molécule gazeuse,
- une partie de dihydrogène continue à se dissoudre (présence en phase liquide et non gazeuse),
- à partir des gaz dissous, des bulles peuvent se former à la surface électrolyte/huile. Elles peuvent alors franchir l'huile en phase gazeuse.

Une hypothèse majeure est que l'électrolyte soit saturé en hydrogène, côté électrode négative, et en oxygène, côté électrode positive. Si nous n'y parvenons pas, plusieurs erreurs surviennent.

En effet, la loi d'Henry énonce qu'à "l'équilibre, la pression partielle d'un gaz en phase liquide correspond à la pression partielle d'un gaz en phase gazeuse" ; et sa concentration sous forme soluble dans un liquide est directement proportionnelle à cette pression partielle.

Par conséquent, lorsqu'une bulle se forme, en restant accrochée (sur la matière active, sur une paroi...) sa pression est favorable à une dissolution si l'électrolyte n'est pas saturé en gaz dissout. De même, la portion de gaz recueilli dans la burette qui tendra à se dissoudre augmentera au fur et à mesure que la pression du gaz augmente, c'est-à-dire plus la colonne d'électrolyte diminue.

Il est donc important de se placer sous cette hypothèse, en produisant des dégagements gazeux en excès sur plusieurs jours, afin de saturer l'électrolyte.

III.3.2.6. Conclusions

Nous émettons donc beaucoup de réserve sur la validité de tels dispositifs expérimentaux pour parvenir à mesurer de faibles dégagements gazeux, liés à de faibles courants de maintien. La mesure du débit (dispositif initial de L.T. Lam, Figure 34) permet de s'affranchir des incertitudes soulevées ci-dessus mais elle est inadaptée aux faibles dégagements gazeux [74]. La collecte du gaz émis est une méthode utilisable [34]. Dans notre contexte, elle se révèle peu pratique car la marge d'erreur devient trop grande (Figure 37).

Une solution de laboratoire serait d'amplifier les dégagements pour des courants de quelques $\mu A/Ah$ en choisissant des plaques de capacités importantes ; les 30Ah avec lesquels nous avons expérimenté n'étaient pas suffisants.

III.4. TEMPÉRATURE DES EXPÉRIMENTATIONS

III.4.1. TEMPÉRATURE AMBIANTE DE LA SALLE

L'essentiel du temps, les variations thermiques ont été faibles. Sur l'ensemble de l'année, la température de la salle d'expérimentations a été de $23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. La salle étant petite, la mise en route du chauffage le matin a eu quelques effets perturbateurs en hiver ; en été, la climatisation était coupée la nuit, donc lors des périodes caniculaires, la climatisation en journée restait à 26°C pour éviter des "échelons" de température de 10°C .

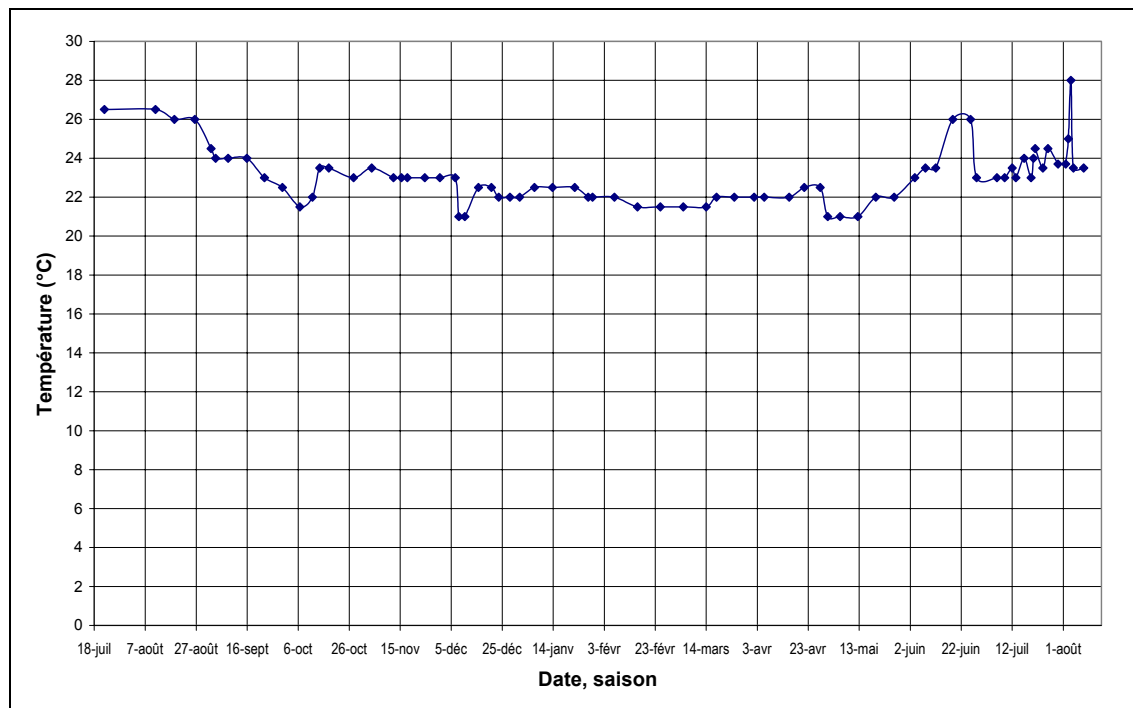


Figure 38 : Température de la salle d'expérimentation, au fil des saisons, avec une moyenne de 23°C

III.4.2. TEMPÉRATURE EN ENCEINTE

Nous avons également opéré quelques vieillissements accélérés en enceinte thermique mais seulement sur des batteries en circuit ouvert, à des températures inférieures à 60°C .

En effet, en plus des points évoqués au I.4.3, nous avons été vigilants pour limiter le danger potentiel dû aux dégagements gazeux. Nous avons pris des dispositions de sécurité en ne plaçant aucune électronique à proximité, n'appliquant aucun courant ni aucune tension et en utilisant des enceintes avec des extractions.

Rappelons qu'une température de 60°C permet une accélération d'un facteur 16 par rapport à un vieillissement à l'ambient 20°C : pour chaque décade de 10°C , les cinétiques des réactions doublent, soit à 60°C un facteur de 2^4 .

CHAPITRE IV- CARACTÉRISATION DU NIVEAU HAUT

La phase de niveau haut a la tâche difficile de compenser efficacement l'autodécharge, c'est-à-dire de recharger périodiquement les quelques pour cent de capacité perdus pendant la phase de niveau bas (batterie en circuit ouvert ou soumise à un faible courant constant), tout en évitant une contribution excessive aux courants parasites de dégagements gazeux et de corrosion. L'objectif de ce chapitre est de mieux cadrer les besoins des batteries autodéchargées en observant les effets des techniques de recharge considérées. Une fois de plus, il serait prématuré de parler de l'obtention d'un optimum.

IV.1. PRÉSENTATION DU NIV_H ÉTUDIÉ

IV.1.1. CHOIX DU NIV_H

IV.1.1.1. Stratégies de recharges

Pour le niv_H, il existe bon nombre de stratégies de recharges [8-10, 20]. Les plus fréquentes combinent des phases sous courant constant (I), sous tension constante (U), voire sous puissance constante (W). Les profils rencontrés habituellement sont de types "I-U-arrêt", "I-U-I" ou "I-W-I". Le type de recharge doit être adapté au besoin de la batterie, lié à son utilisation. Or, pour les régimes de faibles pertes de charge par autodécharge (pas de cyclage), le besoin réel n'a pas été étudié, les batteries sont maintenues par surcharge. Certaines considérations de modes intermittents [45, 62, 64, 65] montrent d'ailleurs que le besoin semble être bien en-dessous de ce qui est fourni via un floating.

IV.1.1.2. Choix initiaux

Difficile donc de prévoir la méthode adéquate pour bien recharger nos batteries de démarrage 40Ah, "laissées" dans des états d'autodécharge parfois avancés. Dans un premier temps, nous avons considéré ce qui existe :

- en stationnaire, les chargeurs ont la plupart du temps un mode "boost", destiné à faire des recharges plus énergétiques. La tension boost pour une batterie 12V est de 13,8V
- en démarrage automobile, les batteries sont rechargées sous tension constante de 14,4V²⁹

À recharger rarement les batteries, il est certainement préférable de le faire "énergiquement" [58]. Notre décision a donc été une recharge "I-U" avec comme courant constant environ 250mA par batterie (les batteries sont rechargées en parallèle donc le courant par batterie n'est pas régulé, cf. **Figure 26, p.74**) et une tension constante de 13,8V.

²⁹ Le maintien des batteries de démarrage est un exemple probant, comme évoqué au III.1.2.1. En revanche, les facteurs qui contribuent à 5 voire 7 années de service ne sont pas réellement identifiés. Les rapports cycliques pratiqués sont toutefois un 1^{er} critère d'appréciation. En estimant une fourchette de 3 à 30 heures d'utilisation de la voiture par semaine, les ordres de grandeurs des rapports cycliques seraient : $0,012 < \alpha < 0,12$.

Ces choix s'inscrivent dans une logique de minimisation des dégagements gazeux : la phase initiale à courant constant (limité à 0,5%C) évite de fournir un courant supérieur au courant d'acceptance de la batterie [8] et la phase finale à tension constante assure une récupération plutôt asymptotique du plein état de charge, réduisant la proportion des courants secondaires (cf. Figure 30, p.79).

Toutefois, notre niv_H dit "I-U" est plutôt du type "I - ~U". La phase intermédiaire "~U" n'est pas réellement à tension constante, en raison du shunt de $2,21\Omega$. Ce type de niv_H est qualifié de "**semi-I-U**" [10] et plus précisément **semi-0,25A-13,8V**.

L'avantage d'une faible résistance série est de limiter le courant d'appel lorsqu'une recharge uniquement à tension constante est envisagée. De plus, elle atténue les disparités des courants appelés par branche (recharge de batteries en parallèle), car l'influence des résistances internes propres à chaque batterie est alors amoindrie.

IV.1.1.3. Exemple type d'un niv_H – critère de fin de charge

Ci-dessous, Figure 39, l'exemple d'un niveau haut (zoom de la Figure 27, p.75). Il s'agit du niv_H (sous 23°C) d'un 12^{ème} cycle, pour lequel la batterie a été laissée en autodécharge circuit ouvert (banc intermittent classique) pendant 30 jours. Sur ce niv_H, bien que le courant final semble stabilisé, la phase "U" a sciemment été prolongée, pour s'assurer de la bonne recharge.

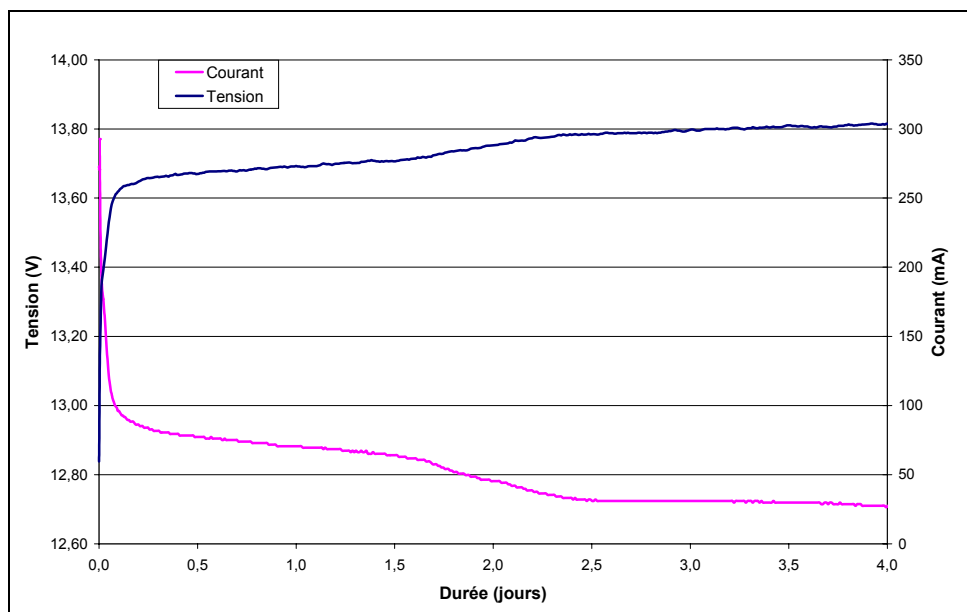


Figure 39 : Profils du courant et de la tension lors d'un niv_H "semi-I-U" (semi-0,25A-13,8V), à 23°C . La phase "I", à 250mA dure 5 min.

Le plus souvent, le critère de fin de charge était : "attente de la stabilisation du courant pendant 2h sous $U_{\text{charge,finale}}=13,80\text{V} \pm 0,01\text{V}$, dès qu'un seuil minimal de courant de 40mA est franchi". Ce critère est fidèle à la définition donnée par les normes pour l'obtention d'un état de charge de 100% [23]. Les variations thermiques peuvent entacher la stabilisation du courant et amener à définir des seuils minimaux en fonction des plages de température. Les 40mA sont définis par rapport à 23°C et tiennent compte des courants de floating "moyens" sous 13,8V des batteries étudiées (cf. Figure 21, p.66).

‡ Définition d'une charge complète [76]

Pour définir une charge complète, les normes évoquent généralement une période de l'ordre d'une à deux heures, en fin de charge, pendant laquelle les paramètres de surveillance de la batterie tels que sa tension et la densité de son électrolyte n'évoluent plus. Ce critère de fin de charge est flou dans la mesure où la constatation d'une stabilisation dépend de la sensibilité des appareils de mesure utilisés. De plus, en fin de charge, l'évolution opposée de deux processus internes peut se traduire par une impression externe de non-évolution.

Par exemple, l'élévation de la température (résultant des pertes inéluctables) entraîne une baisse progressive de la résistance de l'électrolyte et donc de la tension de la batterie. Mais simultanément, une hausse de tension due à la recharge effective (de plus en plus faible mais jamais nulle) peut se produire. L'association de ces deux processus se traduit par l'apparition d'un maximum au niveau de l'évolution de la tension de la batterie, qui, bien que très plat, peut être détectable avec un effort raisonnable sur les mesures. Un phénomène analogue se produit au niveau de l'évolution de la densité de l'électrolyte.

La zone du maximum ainsi que ce qui suit sont alors classés, en pratique, comme période de non-évolution des paramètres de surveillance, autorisant la validation du critère de fin de charge. Il apparaît donc, comme on ne peut se permettre de rester indéfiniment en charge, que les critères de fin de charge complète pratique constituent des compromis entre durées acceptables et qualité de l'état de charge final, l'état de charge complète réel n'étant jamais atteint.

On sait d'ailleurs qu'une analyse des matériaux actifs, après charge complète au sens des normes, fait apparaître une teneur en sulfate de plomb jamais nulle, par exemple de l'ordre de 2%, traduisant l'écart à l'état théorique de charge complète.

‡ Vocabulaire

Ainsi, une batterie dite dans un état de charge "100%" (équivalent à une charge complète) est à même de fournir sa pleine capacité (100% de C_N) ce qui n'exclut pas la présence de quelques traces de sulfate de plomb sur ses électrodes (teneur que nous allons quantifier).

Cette précision devient utile pour nos hypothèses futures et leurs vérifications par une analyse des taux de sulfate.

Enfin, soulignons que 2 types de recharge pourraient être distingués : celle pour les "niveaux hauts" (recharges périodiques) et celle d'une recharge après une intervention de secours (décharge certainement plus profonde). Dans toute cette étude, nous ne les différencierons pas.

IV.1.2. MÉTHODOLOGIE

Pour caractériser au mieux l'efficacité du niv_H, il faut pouvoir en suivre l'évolution au cours des recharges mais aussi au fil des cycles. Les indicateurs que nous utiliserons seront :

- la quantité d'ampères-heures rechargée
- l'évolution et la stabilisation du courant et de la tension
- la densité
- la teneur en sulfate de plomb

Une caractérisation sous-entend que les différents paramètres (④,⑤,⑥,⑦, cf. Tableau 11, p.66) **vont être modulés pour observer leur influence**. Pour interpréter correctement leurs effets, plusieurs mois sont généralement nécessaires, les phénomènes étant lents et la reproductibilité d'une observation devant être vérifiée. Notre méthodologie d'expérimentation a donc été un suivi électrique des niv_H sur plusieurs mois qui sera confronté aux résultats des analyses des taux de sulfate (démontage/sacrifice de quelques batteries).

Ainsi, sur un an, dans chaque banc expérimenté, toutes les batteries ont été rechargées simultanément et de la même façon, tout en investiguant avec des rapports cycliques (⑦) différents. Cela a constitué une base de données importante, offrant quelques statistiques. Puis, suite à cette histoire commune sur une année et au vu des résultats des taux de sulfate présents, une série d'essais plus particuliers a été engagée... visant de premières améliorations.

IV.1.3. HISTORIQUE DES LOTS ET 1^{ÈRE} RECHARGE

Lorsque la palette du 1^{er} lot de 50 batteries a été livrée, cela faisait environ 3 mois qu'elles avaient été fabriquées. Après 4 mois d'essais de conditionnement, dimensionnement... les MMEC que nous envisagions débutent, c'est-à-dire après 8 ±1 mois d'autodécharge en circuit ouvert³⁰.

Nous avons décidé de procéder au plus direct, comme souvent dans la pratique : les batteries n'ont pas été cyclées avant leur mise en service. Par contre, toutes les batteries (des bancs floating, intermittent, FMARP 1mA et 4mA) ont été rechargées avant d'être mises en service, pour les "raffaîchir".

D'emblée, la question fondamentale et fatidique se pose : "comment bien recharger une batterie, après qu'elle se soit autodéchargée ?" Et, comme introduit en début de chapitre, le besoin d'une batterie autodéchargée reste à étudier et c'est l'objet des paragraphes suivants.

³⁰ La date exacte de fabrication est difficile à obtenir auprès du constructeur. Nous nous sommes référés à la date inscrite sur la palette livrée (06/12/02) et aux gravures sur les batteries qui permettent de donner une semaine de fabrication (37^{ème} semaine de 2002, soit mi-septembre !), et par téléphone le constructeur affirme que le lot date au maximum de mi-novembre. Ces 8 mois d'autodécharge initiaux sont donc donnés à ±1 mois, par rapport à début novembre 2002.

En se référant à des notices constructeurs (Yuasa, Exide, Hawker...) ou encore à l'article de K.R. Bullock et al. [77], nous remarquons qu'une recharge à tension constante 14V pendant 24 à 48h est souvent préconisée en réponse à trois mois en circuit ouvert. Les 26 batteries des bancs expérimentés ont alors été soumises à 14V sur 5 jours ; cette 1^{ère} charge correspond ainsi à notre "état initial" pour lequel nous supposons qu'au moins 95% de l'état de charge est récupéré.

Pour s'assurer que les batteries reviennent bien à un état de charge maximal (du moins supérieur à 98%), le 1^{er} cycle succédant à cet état initial a été court : 18 jours en niv_B et un niv_H sur 2 jours. De ce point de départ, résumé au Tableau 17, les caractérisations de nos MMEC ont véritablement commencé.

Conscients qu'une recharge à tension constante converge lentement vers un état de charge de 100% et que, régulièrement, nous allons recharger les batteries, nous supposons qu'au fil des cycles, les ultimes pour cent de capacité à récupérer le seront.

	MMEC	intermittent	FMARP 1mA	FMARP 4mA
1^{ÈRE} CHARGE, ÉTAT INITIAL	niv_B Q _{REÇUE} température	8 ±1 mois en circuit ouvert 0 Ah ambiante (stockage à 20-22°C)		
	niv_H Q _{REÇUE} température	7 jours ≈ 12 Ah ambiante		
CYCLE 1	niv_B Q _{REÇUE} température	18,1 j 0 Ah ambiant	18,3 j 0,4 Ah ambiant	18,3 j 1,8 Ah ambiant
	niv_H Q _{REÇUE} température	2 j 3,5 Ah 27°C	2 j 2,7 Ah 22,5°C	2 j 1,8 Ah 22,5°C

Tableau 17 : État initial des expérimentations, 1^{ère} charge et 1^{er} cycle. Durées, et moyennes par MMEC, des quantités rechargées

Les 12Ah restitués en 1^{ère} charge après 8 ±1 mois en circuit ouvert, donnent une perte de capacité autour de 1Ah/mois, i.e. 2,5%/mois (à 21°C). Cela rejoint les taux d'autodécharge habituels (cf. I.4.1.3) ainsi que des courants d'autodécharge de l'ordre $2,5 \cdot 10^{-5} \cdot C_N$ (cf. III.1.1).

Sur ce 1^{er} cycle, indépendamment du MMEC, les batteries semblent requérir la même quantité d'ampères-heures : 3,4Ah pour 18 jours d'autodécharge sous 24°C environ (fin d'été, cf. Figure 38, p.90). Cette tendance se confirmera-t-elle au fil des cycles (cf. IV.2.3) ?

Outre cette curiosité, le résultat de 3,4Ah fournis présente une certaine cohérence au regard des estimations que nous avons faites :

- les quelques pour cent de charge manquants ont certainement été récupérés ($5\% \equiv 2\text{Ah}$) ;
- un courant d'autodécharge d'environ $2,5 \cdot 10^{-5} \cdot C_N$ à 23°C, provoquerait une perte d'au moins 0,5Ah sur 18 jours ;
- une partie du courant fourni est absorbée par les courants parasites (de pertes).

IV.2. OBSERVATIONS APRÈS PLUSIEURS MOIS DE SERVICE

IV.2.1. FLOATING ET MMEC INTERMITTENT APRÈS 6 MOIS

Les périodes en circuit ouvert constituent le cas "extrême" de l'impact de l'autodécharge sur l'état de charge de la batterie, donc une première observation de l'efficacité du niv_H après 6 mois de maintien intermittent est déterminante. Appuyées par les différents indicateurs, certaines tendances se dégagent.

IV.2.1.1. Quantités reçues

Après 6,5 mois (194 jours) de service, nous observons une différence conséquente entre les quantités requises par un MMEC intermittent au regard du traditionnel floating 13,4V. Le courant de floating moyen étant de 10,5mA (cf. III.1.1), environ 49Ah ont été reçus par batterie. Figure 40, les quantités reçues et intégrées sur 7 cycles, de 2 batteries du banc intermittent (numérotées "05" et "16"), sont reportées. Au 7^{ème} cycle, l'une a été rechargée (batterie "16") et l'autre non, afin de commencer à quantifier l'apport du niveau haut semi-0,25A-13,8V.

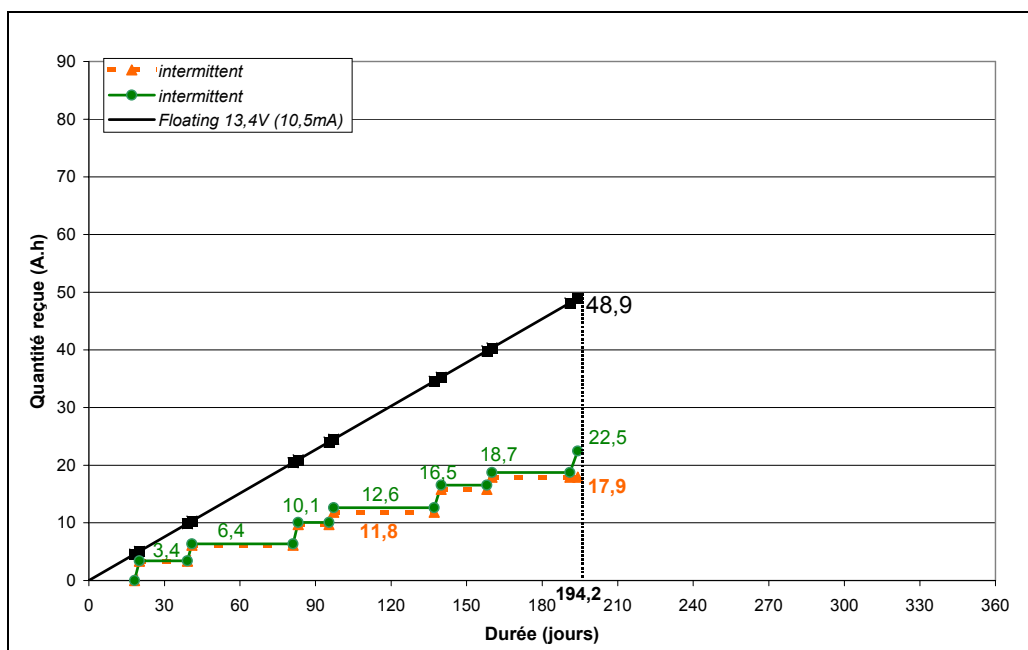


Figure 40 : Comparatif des quantités d'ampères-heures reçues après 194 jours, entre MMEC intermittent et floating. La batterie "16" a été retirée du banc après le niv_H de son 7^{ème} cycle, recevant ainsi 22,5Ah sur 6,5 mois de service. La batterie "05" (triangles pointillés) a été retirée avant le niv_H de son 7^{ème} cycle, et n'a reçu que 17,9Ah

À partir de l'indication "quantité reçue", nous observons clairement qu'une technique intermittente a nettement moins chargé les batteries (facteur 2). Cela se traduit par une consommation d'eau plus faible et peut-être aussi moins de corrosion.

Pour étayer ce raisonnement, nous allons procéder à l'analyse de leurs taux de sulfate de plomb. Mais préalablement, l'historique menant à ce 7^{ème} cycle doit être mieux décrit.

IV.2.1.2. Historique des cycles

Suite à la 1^{ère} charge d'environ 12Ah, les cycles se sont enchaînés. Les durées en niv_B et niv_H, les quantités d'ampères-heures reçues, ainsi que la température moyenne des niveaux sont synthétisées au Tableau 18. Le niv_H du cycle 7 ("niv_H₇") est illustré Figure 41.

Qrecue (Ah)				Batterie		Niveau		α
				16		05		
Cycle	MMEC	Durée niv	Temp	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H	
1	intermittent	18,1 j	27,0 °C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0967
		1,9 j	27,0 °C	0,0	3,4	0,0	3,4	
2	intermittent	19,1 j	26,0 °C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0855
		1,8 j	24,5 °C	0,0	3,0	0,0	2,8	
3	intermittent	40,2 j	24,0 °C	0,0	0,0	0,0	0,0	X
		2,0 j	22,0 °C	0,0	3,7	0,0	3,6	
4	intermittent	12,2 j	22,0 °C	0,0	0,0	0,0	0,0	X
		1,9 j	23,5 °C	0,0	2,6	0,0	2,1	
5	intermittent	39,9 j	22,0 °C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0649
		2,8 j	17,0 °C	0,0	3,9	0,0	4,0	
6	intermittent	18,1 j	21,5 °C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0994
		2,0 j	20,0 °C	0,0	2,2	0,0	2,1	
7	intermittent	31,0 j	21,5 °C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0920
		3,1 j	21,0 °C	0,0	3,7	0,0	0,0	
Total				0,0	22,5	0,0	17,9	

Tableau 18 : Synthèse des quantités d'ampères-heures reçues au fil des 7 cycles, pour 2 batteries (05 et 16) du banc intermittent. Les températures indiquées correspondent à la moyenne du niveau considéré

En appliquant le critère de fin de charge évoqué au IV.1.1.3, nous constatons que pour des périodes en niv_B allant de 12 à 40 jours, les durées des niv_H nécessaires sont de 2 à 3 jours. Les rapports cycliques évoluent ainsi de 0,065 à 0,1, ce que nous estimons obtenir par analogie aux valeurs des MMEC intermittents déjà pratiqués (cf. Tableau 10, p.62 et note²⁹, p.91).

Pour le cycle 3, la stabilisation n'a pas pu être bien observée en raison de perturbations thermiques, d'où un cycle 4 écourté pour compenser la recharge du niv_H₃ probablement insuffisante. Les cycles 3 et 4 sont donc couplés.

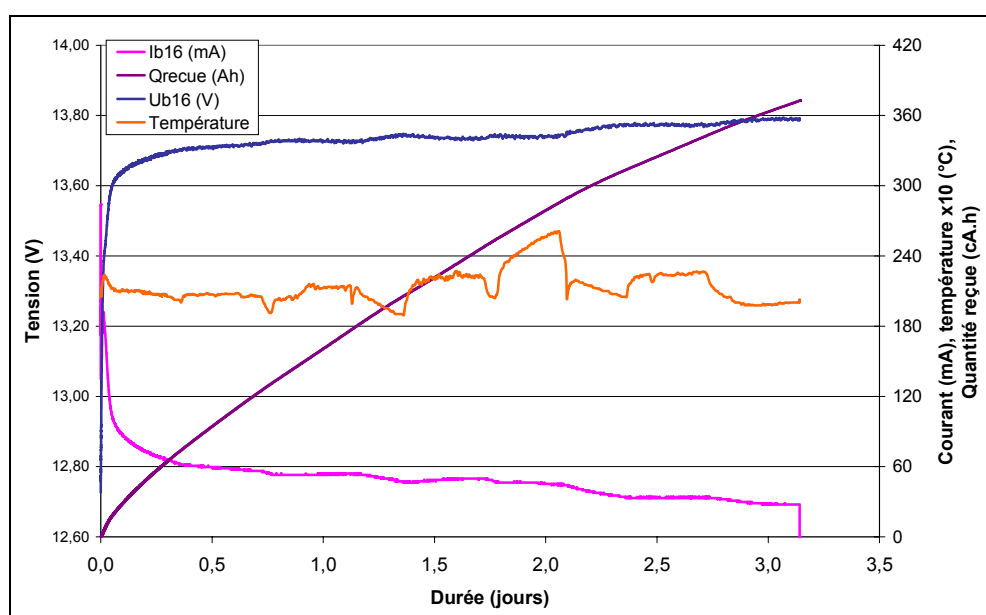


Figure 41 : Profils du courant, de la tension, de la quantité d'ampères-heures reçue et de la température lors du niv_H du 7^{ème} cycle de la batterie 16, du banc intermittent

Figure 41, dès 2,5 jours le niv_H7 est censé avoir rempli sa fonction, le courant est stabilisé à 33mA, pour 22,5°C. Les variations thermiques gênent la lisibilité d'éventuels paliers lors de la décroissance du courant. Pour s'assurer que la recharge soit complète (asymptotique à tension constante), la phase finale est prolongée. Du Tableau 18 on obtient : 3,7Ah rechargés sous en moyenne 21°C.

IV.2.1.3. Taux de sulfate de plomb des matériaux actifs

Trois batteries (05 et 16, ainsi qu'une batterie du banc floating) ont donc été rincées puis découpées avant d'être "autopsiées". En suivant les protocoles détaillés au III.3.1.6, nous avons analysé par batterie des échantillons pris au milieu des plaques internes (Figure 42).

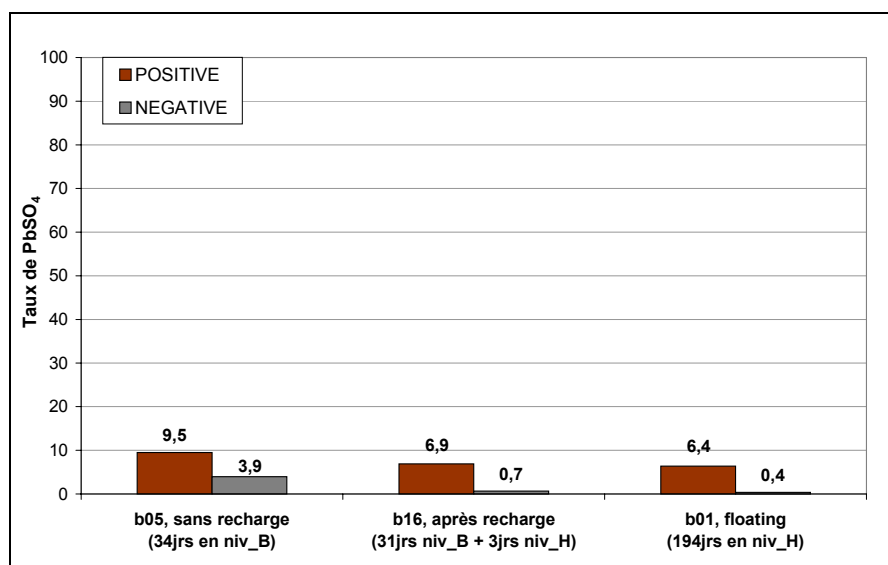


Figure 42 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour les batteries 01 (floating), 05 et 16 (intermittent)

Plusieurs remarques :

- Les plaques comportent des quantités de sulfate telles, qu'a priori aucune des 3 batteries n'est dans un état de charge 100% (cf. IV.1.1.3).
- Les plaques positives sont nettement plus sulfatées que les plaques négatives.
- En floating ou après un niv_H, le plomb spongieux est reformé : l'électrode négative est correctement maintenue. Par contre, ce n'est pas le cas du dioxyde de plomb à la positive.

Plusieurs interrogations :

- Pourquoi "autant" de cristaux de sulfate sont-ils encore présents aux plaques positives de la batterie en floating depuis plus de 6 mois ? Une éventuelle sulfatation dure (cf. II.3.2.1), suite aux 8 ± 1 mois de stockage en circuit ouvert, aurait dû se résorber ; on s'attendrait après 6 mois sous 13,4V à une charge complète (au sens théorique).
- Comment évoluera cette proportion ?
- Quelles erreurs d'appréciation faisons-nous vis-à-vis des localisations des prélèvements analysés ?

IV.2.1.4. Premières conclusions

Après demande au fabricant (EXIDE), nous savons que **par élément, les masses de matériaux actifs sont de 365g de PbO₂ et de 300g de Pb**. En théorie, 1Ah déchargé correspond à la consommation de 3,865g de Pb et 4,462g de PbO₂ (cf. I.3.2). Donc un élément pourrait théoriquement fournir jusqu'à 81,8Ah à partir des positives et 77,6Ah avec les négatives. Or, comme le taux d'utilisation des matériaux actifs ne dépassent pas 50% en pratique, l'élément n'est susceptible de fournir que 40Ah (ce qui est effectivement la valeur annoncée par le constructeur). **Prenons 80Ah comme capacité maximale théoriquement disponible sur chaque électrode, 40Ah étant la capacité nominale (C_N).**

- Sous l'hypothèse qu'avant le niv_H₇, les 2 batteries 05 et 16 aient des degrés de sulfatation similaires, nous supposons que les 3,7Ah fournis ont contribué à la transformation de 2 à 4% de matière active (MA) aux électrodes mais également aux courants secondaires en fin de recharge. Nous vérifions que cela soit plausible :

$$\{Q_{MA}\}_{2\%} = 0,02 \cdot 80 = 1,6\text{Ah} \quad \text{et} \quad \{Q_{MA}\}_{4\%} = 3,2\text{Ah}$$

Or, vu qu'au terme du niv_H₇ la plaque négative semble avoir recouvré sa matière active, nous la soupçonnons de freiner la recharge du PbO₂, comme décrit au II.2.1.1, Figure 16. Le cas échéant, on peut se demander quelles sont alors les proportions des courants parasites. Cela devient un point à éclaircir.

- Les taux de sulfate de plomb des échantillons de la batterie 05 permettent un raisonnement relatif : si on suppose qu'après le niv_H₆ l'électrode négative avait moins de 1% de sulfate, c'est donc que près de 3% de Pb ont été sulfatés en 34 jours, soit 6% de C_N. Cette valeur rejoint les taux d'autodécharge de 2 à 5% par mois (à 20°C), pour ici une température ambiante globalement de 21,5°C (cf. Tableau 18).

Quant aux 9,5% de sulfate sur la positive, ils ne sont pas attribuables qu'aux 34 jours en circuit ouvert, il est donc difficile d'exploiter raisonnablement cette quantité dans l'immédiat.

- Pendant 6 mois de maintien la batterie en floating a reçu 49Ah, alors que la batterie 16 n'en a reçu que 22,5Ah, soit une différence de 26,5Ah (cf. Figure 40).

Toujours en raisonnant de façon relative, les plaques positives de la batterie 16, comportent 0,6% de sulfate de plus que la batterie en floating. Cette différence est peu significative, nous le verrons au IV.2.2.2. En tout cas, ces quelques pour cent de sulfate supplémentaires ne semblent pas justifier une surcharge de 26,5Ah, mais pour le moment, il est difficile de savoir ce qu'ils imputent sur l'état de charge des batteries.

‡ D'où 2 premiers résultats

- \mathfrak{R}_1 - Avec 2 techniques de maintien différentes, après 6 mois de service à l'ambient, les batteries nécessitent dans le cas du floating 49Ah contre 22,5Ah en intermittent, pour des états de charge quasi équivalents (mais qui restent à quantifier exactement).
- \mathfrak{R}_2 - Le niveau haut envisagé et/ou son critère de fin de niveau semblent ne convenir qu'à une seule des deux électrodes. Les paramètres doivent être ajustés.

Suite à ce 1^{er} degré de caractérisation, les paramètres du niv_H seront cependant conservés. Nous continuerons l'observation sur encore 6 mois, au bout desquels nous renouvelerons cette analyse, afin de répondre aux interrogations précédentes.

IV.2.2. FLOATING ET MMEC INTERMITTENT APRÈS 12 MOIS

IV.2.2.1. Quantités reçues

Comme observable au Tableau 18, les ampères-heures reçus par deux batteries d'un même banc (intermittent) sont effectivement très proches. Au cycle 7, ces deux batteries ont été retirées du banc et il en reste encore six (cf. Tableau 11, p.66). Pour donner un caractère plus général à nos observations et par commodité, présentons plutôt la moyenne des ampères-heures reçus jusqu'au 12^{ème} cycle par les huit, puis les six batteries (Figure 43). Pour comparer, les quantités absorbées par les batteries en floating 13,4V sont de nouveau reportées, mais rappelons qu'il s'agit de valeurs moyennes relevées pour 23°C ambiants.

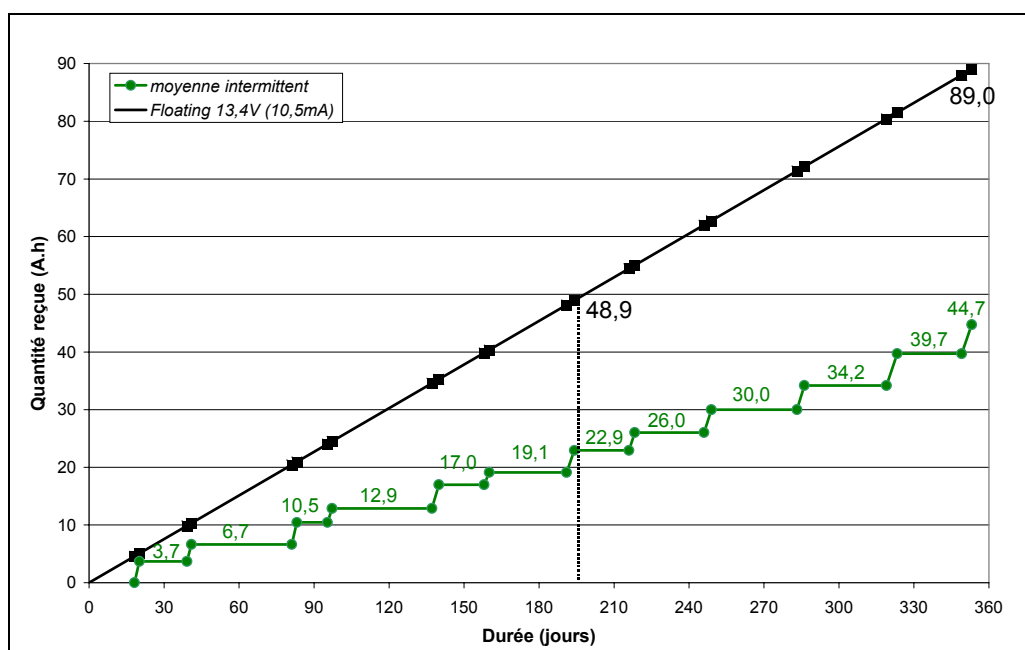


Figure 43 : Moyenne des quantités d'ampères-heures reçues par les 8 batteries du banc intermittent, comparativement aux quantités reçues par des batteries en floating

De la Figure 43, des tendances se confirment :

- Tout d'abord que le facteur 2, entre les quantités reçues, persiste.
- Les quantités requises en niv_H suivent effectivement la durée du niv_B qui précède et que les températures ont une influence non négligeable. Cet aspect sera traité au IV.2.3.
- Sur l'ensemble des niv_H, les quantités fournies s'échelonnent de 2 à 5Ah. Il semblerait donc que chaque niv_H rattrape environ 5 à 10% de l'état de charge. Ce point sera également repris et confronté avec les FMARP 1mA et 4mA, au IV.2.3.

IV.2.2.2. Taux de sulfate de plomb après 14 mois en floating

Une 2^{ème} batterie du banc floating a été sacrifiée pour connaître sa teneur en sulfate de plomb, et répondre aux interrogations précédentes (cf. IV.2.1.3). En apparence (sur la matière active positive), les plaques ne présentent plus de cristaux de sulfate, excepté aux centres des plaques où quelques sites, visiblement en dépôts fins, demeurent (encerclés Figure 44).

Cette disposition est plutôt étonnante. Nous décidons d'effectuer 4 prélèvements : un en haut, un en bas et deux au milieu. Nous avons gratté le dépôt blanchâtre de l'un des deux échantillons du milieu, avant le prélèvement, afin de quantifier sa pondération dans un dosage.

De plus, l'aspect de la plaque donne une impression que bas et haut ne sont quasiment pas sulfatés, ce que nous voulons vérifier.

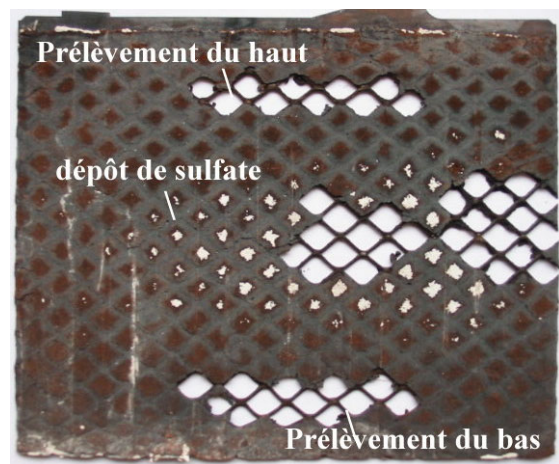


Figure 44 : Prélèvements des 4 échantillons de matière active positive sur une plaque d'une batterie en floating 13,4V depuis 14 mois

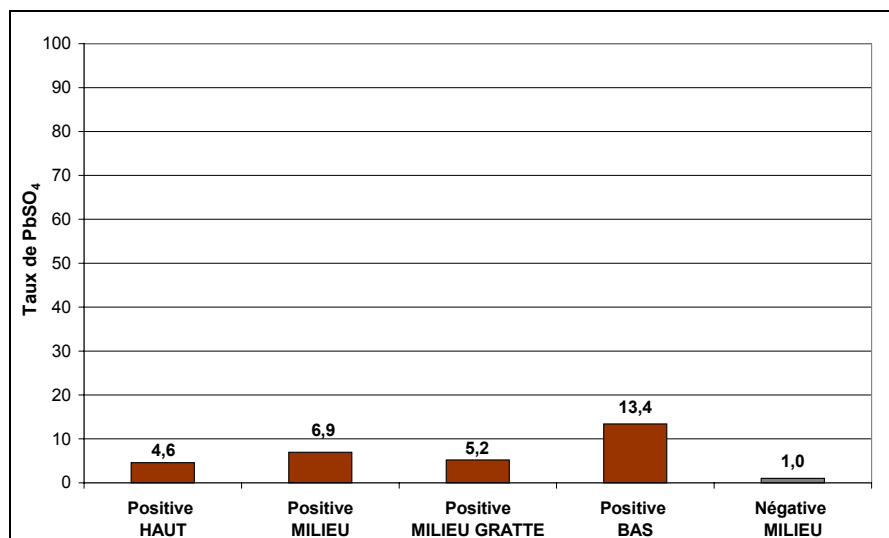


Figure 45 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu, en bas et en haut de plaques internes positives et négatives, pour une batterie soumise 14 mois à un floating 13,4V

Bien que le haut et le bas de la plaque semblent identiques et peu sulfatés au regard du centre, nous constatons lors du dosage que ce n'est pas le cas. La sulfatation de la plaque est non uniforme, avec 4,6% en haut et trois fois plus en bas. Apparemment, les échantillons pris au milieu sont assez représentatifs de la sulfatation moyenne de la plaque. Nous pouvons aussi affirmer que le dépôt correspond à 25% du sulfate dosé, ce qui est non négligeable.

De ces dosages nous retenons que les cristaux de sulfate se disposent parfois différemment, pouvant être agglomérés en surface ou encore répartis de façon plus diffuse au sein de la matière active. Le "bon aspect" d'une plaque positive n'est donc pas synonyme d'une plus faible sulfatation.

Ces résultats après 14 mois de floating peuvent être confrontés à ceux obtenus après seulement 6 mois (cf. Figure 42, p.98). Nous retrouvons que l'électrode négative reste maintenue à l'état chargé, mais aussi que l'électrode positive conserve une sulfatation de l'ordre de 6 à 7% pour le milieu de plaque.

Cela signifie qu'après 8 ± 1 mois d'autodécharge en circuit ouvert, des cristaux de sulfate se sont formés sur les plaques positives d'une façon telle, que leur récupération en matière active n'est plus possible par la simple application d'une tension constante. Ce résultat sera doublement appuyé par les observations des paragraphes IV.2.3.4 et IV.3. Rappelons que les batteries avaient subi une 1^{ère} charge sous 14V pendant 5 jours avant d'être mises en floating 13,4V.

¶ Résultat

R₃ - Suite à de longues périodes d'autodécharge (8 ± 1 mois en circuit ouvert), certains cristaux de sulfate formés, en particulier sur les plaques positives, ne parviennent pas à être récupérés par une charge définissable comme complète (13,4V appliqués pendant 14 mois, sous 23°C).

Ainsi, il apparaît une teneur en sulfate de plomb de l'ordre de 6 à 10%, au sein des matériaux actifs positifs, malgré une charge théoriquement complète. Ce point vient étendre la remarque initiale, faite au IV.1.1.3.

IV.2.3. FMARP 1mA ET 4mA APRÈS 11 MOIS

IV.2.3.1. Quantités reçues

Les 2x3 batteries des bancs en FMARP 1mA et 4mA ont des comportements semblables, nous présenterons donc les moyennes des ampères-heures reçus après 10 cycles en 11 mois de service (Figure 46).

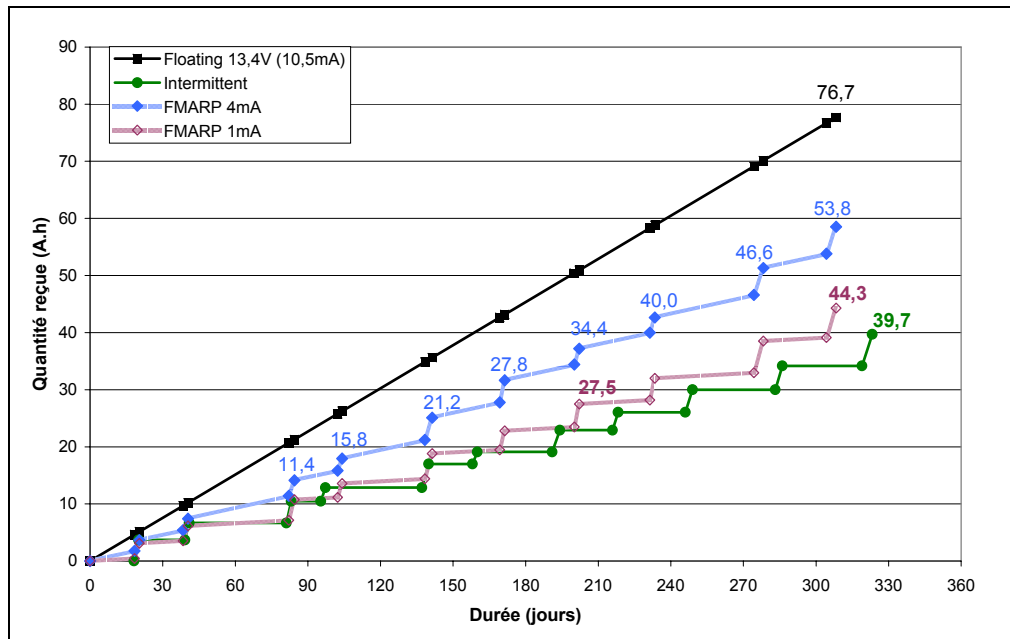


Figure 46 : Moyennes des quantités d'ampères-heures reçues par chacun des MMEC expérimentés

- Les quantités d'ampères-heures reçues en maintien intermittent ou en FMARP ne se rejoignent pas au fil des cycles, ce qui n'apparaissait pas clairement au début.

Précisons que l'application du critère de fin de charge mènerait à devoir stopper certaines batteries avant les autres. En fait, les batteries présentent une certaine homogénéité dans leur comportement en recharge, et même pour les batteries en FMARP, les durées de niv_H nécessaires restent proches (à 6h près). En dépit de certaines "stabilisations", le niv_H était donc maintenu pour toutes les batteries, par simplicité. Remarquons que pour une même durée de niv_H, les ampères-heures reçus par les batteries soumises à 1mA sont légèrement supérieurs à ceux reçus par celles à 4mA (Figure 47).

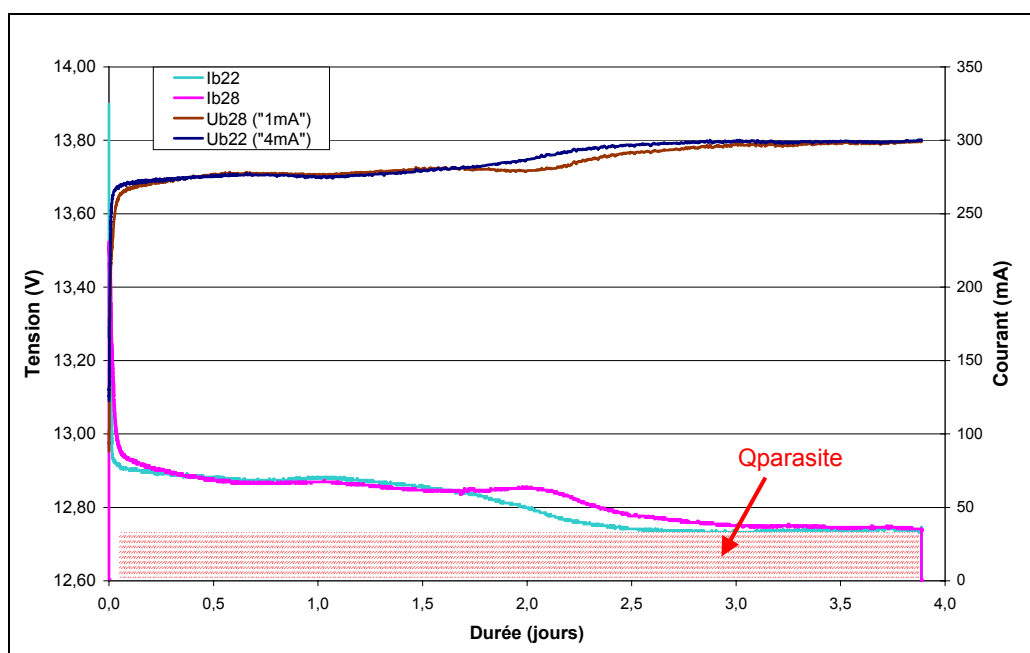


Figure 47 : Exemple du niv H_9 pour 2 batteries (22 et 28) en FMARP 4mA et 1mA. Constat des durées de niv H identiques pour 4,9Ah rechargés par la batterie 22 et 5,2Ah par la batterie 28, après un niv B_9 de 41 jours. Lorsque le courant est stabilisé, il contribue pour l'essentiel aux réactions parasites. La quantité hachurée représente approximativement les ampères-heures consommés par ces réactions au cours de la recharge (cf. III.3.1.4)

- Que ce soit en maintien intermittent ou en FMARP, les batteries ont reçu moins d'ampères-heures qu'en floating, ce qui confirme une moindre contribution aux réactions parasites. Attention toutefois : le fait qu'un maintien intermittent fournisse moins d'ampères-heures aux batteries ne signifie pas pour autant qu'il est plus avantageux.

La nuance est la suivante : lors des périodes en faible maintien, le courant fourni sert principalement à alimenter les réactions de décomposition de l'eau et de corrosion. En appliquant ce faible courant, le potentiel de l'électrode positive se situe dans la zone du minimum de corrosion (cf. Figure 22, p.69) et ce sont les productions de gaz qui sont plus importantes (qu'en circuit ouvert).

Toujours Figure 22, les périodes en circuit ouvert (maintien intermittent) sont certes sans fourniture de courant, mais sont surtout plus néfastes vis-à-vis de la corrosion (grilles positives et négatives). Sur ces 10 cycles, le gain apparent en circuit ouvert (moins d'ampères-heures fournis) ne se fait que sur la consommation d'eau.

On ne peut donc que rester sceptique face aux conclusions émises lors de travaux sur des MMEC intermittents employant la technologie à recombinaison (cf. II.4, dont notamment les paragraphes II.4.2 et II.4.5). En effet, la plus faible quantité fournie à la batterie traduit simplement moins de productions de gaz (qui d'habitude sont recombinaisonnés à plus de 98%). Un véritable intérêt des MMEC pratiqués par le passé est la réduction des contraintes thermiques.

IV.2.3.2. Ampères-heures rechargés en fonction de la durée du niv_B

Le détail des ampères-heures reçus, des températures moyennes, et durées des niv_B et niv_H est reporté en **Annexe 5**.

En observant la Figure 47 pour un niv_H en FMARP et précédemment la Figure 39, p.92, pour un niv_H en maintien intermittent, nous avons l'impression qu'une bonne moitié des ampères-heures fournis ne fait qu'alimenter les réactions parasites. Et que finalement, la durée des niv_H est peut-être trop "longue" (rappelons qu'une minimisation de la consommation d'eau est recherchée), et/ou que les batteries ne se sont autodéchargées que très faiblement pendant la période de niv_B, et que les niv_H interviennent trop tôt. La question se pose donc et trouve une réponse ci-dessous, au IV.2.3.3.

Pour nous éclairer, traçons pour le maintien intermittent et pour le FMARP 4mA les ampères-heures rechargés (associés à leur durée de niv_H) en fonction de la durée du niv_B précédent, mais aussi de la température moyenne lors du niv_H. Pour que l'analyse puisse être plus complète, reportons en plus des ampères-heures moyens, les valeurs maximales et minimales.

Ces statistiques sont faites à partir du cycle 2 (cycle 1 lié à la 1^{ère} charge, cf. IV.1.3), pour chaque MMEC (Figure 48 et Figure 49). Celles-ci sont issues des synthèses (cf. table ci-dessous) des différentes acquisitions. Figure 48, pour le MMEC intermittent, les cycles 3 et 4 ont été exclus en raison de leur couplage (cf. IV.2.1.2).

Qrecue				Batterie								
Cycle	Niveau	Durée niv	Temp	11	12	13	16	05	06	07	14	Total
2	niv_B	19,1	26,0 °C	0 A.h	0 A.h	0 A.h	0 A.h	0 A.h	0 A.h	0 A.h	0 A.h	0 A.h
	niv_H	1,8	24,5 °C	3,0 A.h	3,0 A.h	2,9 A.h	3,0 A.h	2,8 A.h	3,0 A.h	2,9 A.h	2,9 A.h	2,9 A.h

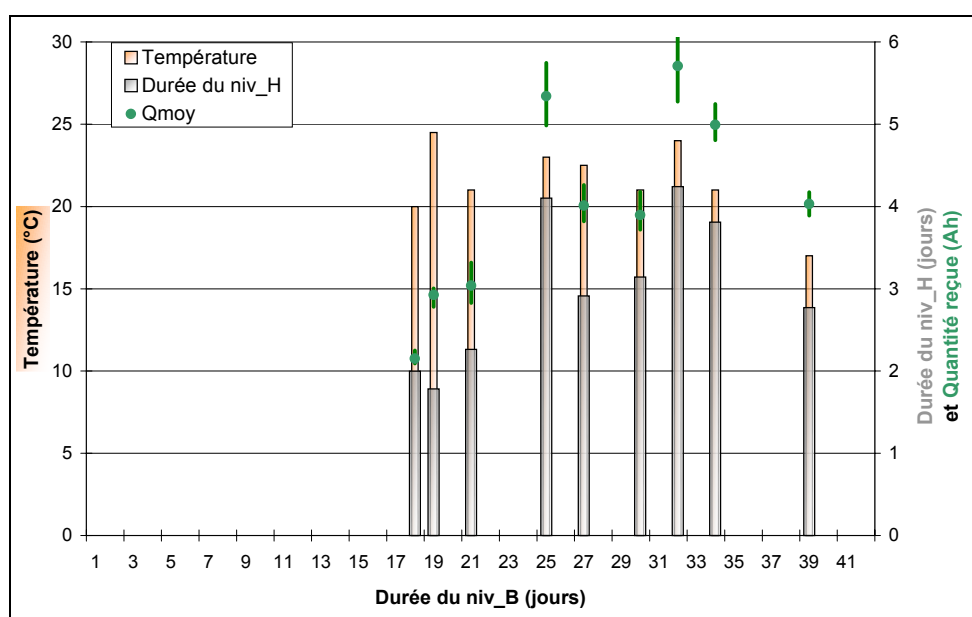


Figure 48 : Quantités minimales, maximales et moyennes rechargées en niv_H en fonction de la durée du niv_B, de la température et de la durée du niv_H, en maintien intermittent

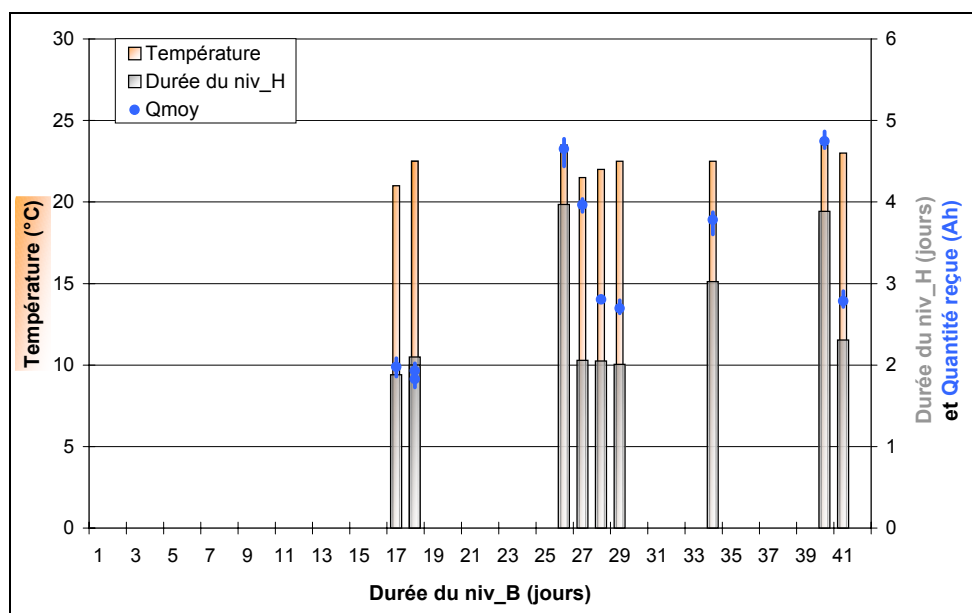


Figure 49 : Quantités minimales, maximales et moyennes rechargées en niv_H en fonction de la durée du niv_B, de la température et de la durée du niv_H, en FMARP 4mA

De ces deux figures apparaît clairement que les ampères-heures rechargés reflètent avant tout la durée du niv_H. Cela rejoint le propos initial que les niv_H ne contribuent à la recharge proprement dite des matériaux actifs qu'au début de la recharge (les premières 48h), mais qu'ensuite les ampères-heures fournis participent surtout aux réactions parasites (cf. Figure 39, p.92 et Figure 47).

Les dispersions (min, max) semblent proportionnelles à la température et à la durée du niveau haut. Cela paraît cohérent puisque chaque batterie a ses propres courants d'autodécharge qui augmentent avec la température, et comme en fin de charge ce sont ces courants qui sont compensés, les écarts entre batteries sont accentués.

IV.2.3.3. Coefficient de récupération

À partir des figures 48 et 49, nous soustrayons les ampères-heures que nous supposons fournis aux réactions parasites (cf. Figure 47), pour déduire les "ampères-heures effectifs" à la recharge des matériaux actifs (Figure 50). Pour un cycle donné, nous ne considérons que les quantités moyennes reçues, auxquelles sont ôtées les quantités parasites moyennes. Les quantités parasites sont calculées en intégrant les courants parasites moyens, alors connus³¹.

³¹ Les courants parasites moyens sont connus à partir de chaque courant final moyen (à la température du niv_H et pour 13,8V, c'est-à-dire d'une trentaine de milliampères) et en corrigeant en fonction de la tension de charge appliquée (les profils des courants parasites évoluent exponentiellement et sont donnés Figure 21, p.66 ; par exemple pour une tension de charge de 13V, les courants parasites sont d'environ 5mA). Voir aussi la note de bas de page³², p.107.

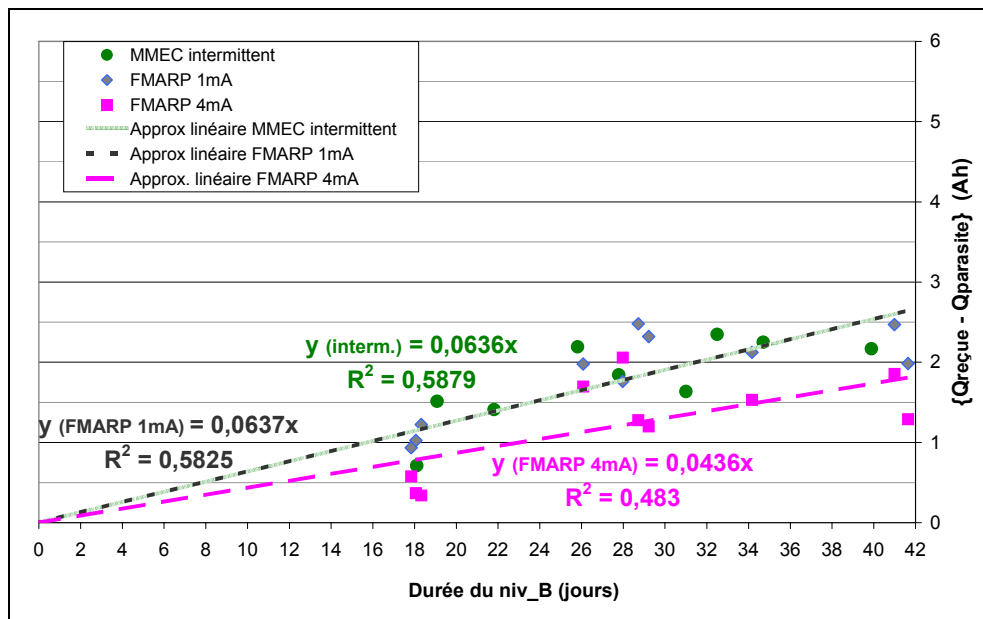


Figure 50 : Approximation linéaire des quantités d'ampères-heures supposées contribuer à la recharge des matériaux actifs, en maintien intermittent et FMARP 1mA et 4mA

- La dispersion des points³² ne permet pas de déterminer assurément une loi d'évolution. Pour des durées de niv_B inférieures à 42 jours, une approximation linéaire par la méthode des moindres carrés donne toutefois une première information³³. Il s'en dégage des courants d'autodécharge similaires en maintien intermittent et FMARP 1mA : 0,0636Ah/jour \approx 2,6mA (\approx 1,9Ah/mois d'autodécharge). Tandis qu'en FMARP 4mA, le courant d'autodécharge apparaît inférieur : 0,0436Ah/jour \approx 1,8mA (\approx 1,3Ah/mois d'autodécharge). Ce résultat intéressant va devoir être confirmé.

Cela donne une première approximation des cinétiques d'autodécharge, par la méthode des ampères-heures rechargés (cf. I.4.1.2 et III.3.1.4).

Hormis ces aspects élémentaires, il est difficile d'extraire plus précisément une loi comportementale des cinétiques d'autodécharge, directement par cette méthode. En effet, cela nécessite une bonne connaissance des courants de pertes, ce que nous n'avons pas encore développé et qui le sera au chapitre suivant. Visiblement les niv_H rechargent entre 1 et 2,5Ah pour des niv_B inférieurs à 42 jours, ce qui laisserait penser que les batteries sont maintenues dans des états de charge supérieurs à 95%. Nous verrons que ce n'est pas le cas et que l'indication des ampères-heures rechargés peut dissimuler seulement 85% d'état de charge.

³² La dispersion de certains points s'explique notamment par l'influence de la température : 20 à 40 jours en niv_B peuvent correspondre à des taux d'autodécharge assez différents selon les saisons. De même, il est arrivé que sur un niv_H des variations thermiques (enclenchement du chauffage parfois excessif, ou arrêt de la climatisation lors des soirées estivales) appellent quelques ampères-heures supplémentaires non représentatifs des ampères-heures réellement utiles pour compenser l'autodécharge en niv_B.

³³ Une tendance logarithmique par la méthode des moindres carrés donne des coefficients de corrélations R quasi identiques, à 0,01 près.

• En revanche, il est possible de discuter de l'efficacité de la recharge, en s'inspirant du rendement faradique. Le rendement faradique est défini par le rapport suivant :

$$R_{\text{faradique}} = \frac{\text{Ah déchargés}}{\text{Ah chargés}}$$

Dans notre contexte, les batteries s'autodéchargent et doivent être maintenues à l'état chargé. Elles ne sont jamais déchargées, excepté pour un test de décharge. Le numérateur "Ah déchargés" n'a donc aucune signification. Définissons plutôt un coefficient de récupération des ampères-heures autodéchargés :

$$\Gamma = \frac{\text{Ah chargés}}{\text{Ah chargés} - \text{Ah parasites}}$$

Cherchant à obtenir un niveau haut efficace (qui évite toute surcharge inutile), implicitement notre objectif est de parvenir à un coefficient proche de l'unité³⁴.

Sur la dizaine de cycles effectués et à l'aide de la Figure 50, il est possible d'extraire **l'ordre de grandeur de ce coefficient de récupération** (Figure 51), car la température ambiante est de $23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ et que les niv_H ont souvent été de 2 à 3 jours. Toutefois, au-delà de cette tendance, trop de paramètres fluctuent d'un cycle à l'autre (températures du niv_B et du niv_H³², durée du niv_H...) pour pouvoir entériner les valeurs des coefficients obtenus.

Il apparaît assez nettement que le coefficient de récupération est souvent supérieur à deux ! Des durées de niv_B supérieures à 30 jours semblent préférables pour une meilleure efficacité des Recharges Périodiques.

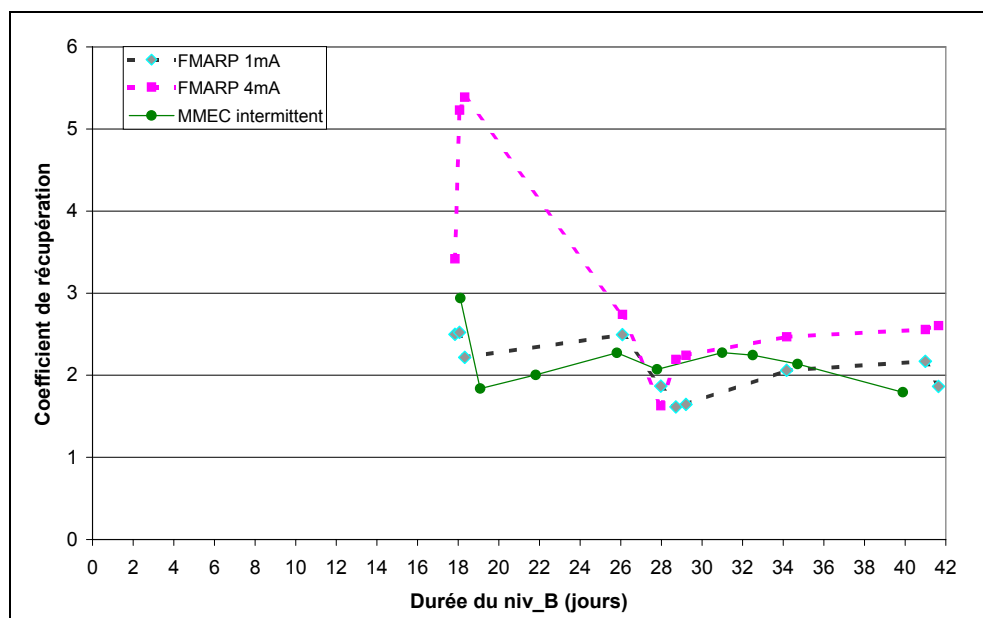


Figure 51 : Évolution du coefficient de récupération des ampères-heures autodéchargés, pour des durées de niveau bas inférieures à 42 jours

³⁴ On perçoit déjà que le déséquilibre, lié aux différences des cinétiques d'autodécharge (sulfatation par électrode découplée), obligerait à définir le coefficient de récupération par électrode. Pour le moment, n'entrons pas dans de telles considérations.

En reprenant la Figure 42, p.98, nous pouvons mieux interpréter les résultats. Pour 34 jours en circuit ouvert, on s'attend à un coefficient de récupération proche de 2. Or, 3,7Ah ont été fournis, donc nous estimons, de nos résultats expérimentaux précédents, que 1,8Ah auraient contribué effectivement à la recharge de la matière active.

Ces 1,8Ah devraient, théoriquement, permettre la récupération de 2,2% des matériaux actifs (1,8Ah/80Ah théorique). Or, l'analyse des taux de sulfate permet de supposer, indirectement, que 2,5 à 3% ont été récupérés.

Ces correspondances théorie/pratique confortent alors l'ensemble des résultats proposés jusqu'ici.

‡ D'où les résultats

- ℞₄ - À partir de l'observation des "ampères-heures rechargés", l'autodécharge apparaît relativement linéaire sur des durées de niveau bas (circuit ouvert ou Faible Maintien) d'une quarantaine de jours.
- ℞₅ - Les taux d'autodécharge correspondants sont de 4,75%.C_N pour les niveaux bas circuit ouvert et FMARP 1mA et 3,25%.C_N pour du FMARP 4mA, par mois, sous 23°C ambiants.
- ℞₆ - Manifestement nous pourrions nous autoriser des durées en niveau bas plus longues que celles étudiées, i.e. supérieures à 40 jours. La récupération d'environ 5% de capacité avec de bons rendements de charge (>0,5) paraît difficilement possible ; 50% du courant fourni contribue aux réactions secondaires.

Au terme de ce 2^{ème} degré de caractérisation, une détermination plus précise de la durée du niv_H nécessaire et suffisante s'avère indispensable. A fortiori, le résultat quelque peu paradoxal obtenu ci-après (IV.2.3.4), va nous mener à réaliser une expérience "lourde" mais surtout directe pour mieux comprendre le processus de recharge lors du niv_H (cf. IV.3).

IV.2.3.4. Paradoxe des ampères-heures rechargés

Raisonnons sur les quantités absorbées en FMARP 4mA (Figure 51). Le rendement des Recharges Périodiques est le plus mauvais des trois MMEC étudiés. Les batteries en FMARP 4mA ont donc été surchargées (au même titre qu'un floating), avec des phases régulières à 13,8V.

Ainsi, sous l'hypothèse qu'un niv_H remplisse correctement sa fonction, il ne devrait rester que très peu de sulfate de plomb aux électrodes positives et négatives, suite à une recharge. Ensuite, grâce au faible maintien, l'électrode positive est polarisée dans sa zone du minimum de corrosion tandis que l'électrode négative peut risquer de s'autodécharger par moments.

Nous avons vérifié (cf. Chapitre V) que les polarisations positives en niv_B (4mA) évoluent entre 30 et 50mV, et les polarisations négatives oscillent autour de zéro.

Cela signifie qu'à chaque niv_H, seule l'électrode négative aura besoin d'être rechargée, l'électrode positive sera elle surchargée.

Nous décidons de sacrifier une batterie en FMARP 1mA et une autre sous 4mA, pour vérifier les taux de sulfate, après leur niv_H₁₀ (Figure 52).

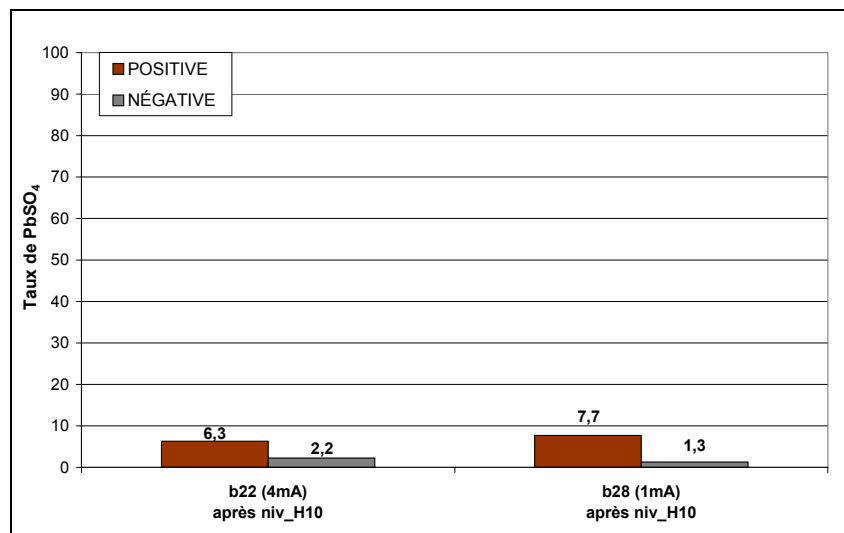


Figure 52 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour des batteries en FMARP 4mA (b22) et 1mA (b28)

Ces analyses de sulfate vont à l'encontre du raisonnement précédent : c'est l'électrode négative qui est la mieux maintenue (1,3% et 2,2% de sulfate sont très acceptables), tandis que l'électrode positive affiche une sulfatation au moins trois fois plus élevée. De plus, les teneurs globales en sulfate de plomb des FMARP 1mA et 4mA sont du même ordre.

En s'appuyant sur les précédentes analyses des taux de sulfate (cf. Figure 42, p.98 et Figure 45, p.101), deux explications non exclusives tendent à se confirmer :

- à cause des 8 ± 1 mois d'autodécharge initiaux il existe une sulfatation très dure, que les Recharges Périodiques sur 3 ou 4 jours ne parviennent pas à résorber. Il est toutefois surprenant que sur l'électrode négative la récupération ait été possible. Ce point sera traité au Chapitre V.
- les Recharges Périodiques semblent inadaptées pour la recharge de la matière active positive et donc la fin de charge avec stabilisation est illusoire.

À présent, notre préoccupation est de quantifier l'action réelle des Recharges Périodiques (niv_H) semi-0,25A-13,8V, manifestement mal adaptées aux besoins des batteries. Pour cela nous allons réaliser l'expérimentation ci-après, menée avec le 2nd lot de batteries (cf. III.1.2.2).

IV.3. INFLUENCE DE LA PHASE "U" DES NIV_H SEMI-I-U

La question suivante est posée : pour une batterie longtemps autodéchargée, quelle durée est réellement nécessaire et suffisante pour résorber l'essentiel du sulfate de plomb, et quel niveau de tension pour la phase "U" serait efficace ?

Ainsi, une expérience "lourde" sur 2 mois a été réfléchi, pour caractériser au mieux l'influence du niveau de tension de la phase "U" et constituera notre 3^{ème} degré de caractérisation.

Deux modes de recharge (niv_H) vont être étudiés : 7 batteries autodéchargées seront rechargées en "semi-0,3A-13,5V" et 7 autres en "semi-0,3A-13,8V" pendant **2 mois** (la phase "semi" est associée à une résistance shunt de 1Ω).

Ces choix de tension s'inspirent des deux niveaux habituels de tension de floating des installations : 13,5V et 13,8V ("boost") pour 12V. L'éventualité que 13,5V de tension de recharge puisse suffire est à considérer. Encore moins de dégagements gazeux seraient alors attendus.

L'objectif est de suivre l'évolution de la recharge des batteries (donc leur état de charge) au cours de ces 2 types de niv_H, en utilisant tous les indicateurs dont nous disposons (cf. III.3.1), et notamment l'analyse des taux de sulfate. Par conséquent, des démontages successifs sont prévus par "dichotomie" : au bout de 2 mois, 1 mois, 15 jours... 1 jour (d'où 7 batteries par banc).

Ces batteries sont **initialement autodéchargées depuis 5 mois** (la date de fabrication est mieux connue pour ce lot, contrairement au précédent, note³⁰, p.94). En plus des 14 batteries qui seront rechargées, 2 batteries témoins (N04 et N06) sont rincées et ouvertes dès le début de l'expérience.

Durée de recharge (jours)	0	1	2	4	8	15	30	60
N° des batteries du banc 13,5V	N04	N14	N9	N10	N11	N08	N12	N13
N° des batteries du banc 13,8V	N06	N15	N23	N16	N25	N20	N18	N24

IV.3.1. INDICATEURS ÉLECTRIQUES

IV.3.1.1. Profils des tensions et courants – critère de fin de charge

Observons d'abord le niveau de tension 13,8V : Figure 53, les allures des courants et des tensions des batteries **N20** et **N24** se superposent, ce qui traduit une certaine homogénéité entre les batteries (qui se vérifie aussi pour les autres, donc non reportées par lisibilité).

Tout comme pour l'ensemble de nos précédentes observations électriques, la recharge proprement dite des matériaux actifs semblent concentrée sur les 3 premiers jours, voire les 7 premiers. Au-delà, le courant reste stable, avec quelques fluctuations dues aux variations de la température ambiante. De ces indications, 15 jours semblent largement suffisants pour dire que la batterie a reçu une charge complète.

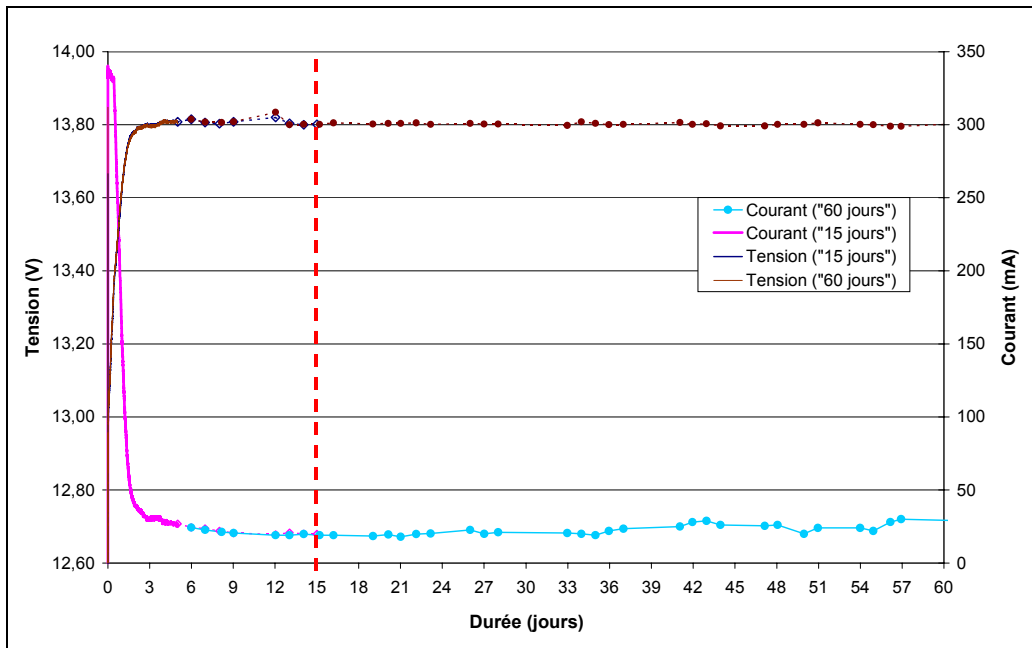


Figure 53 : Profils des courants et des tensions lors de la recharge semi-0,3A-13,8V, pour 2 batteries initialement autodéchargées 5 mois à l'ambient. Une batterie est retirée après 15 jours

IV.3.1.2. Évolution des quantités rechargées

En traçant les quantités d'ampères-heures rechargées pour les 7 batteries (zoom des 20 premiers jours), il ressort que l'essentiel de la recharge se fait sur les 4 premiers jours, l'intégration du courant stabilisé donnant ensuite des droites, que ce soit en semi-0,3A-13,5V ou en semi-0,3A-13,8V (Figure 54 et Figure 55).

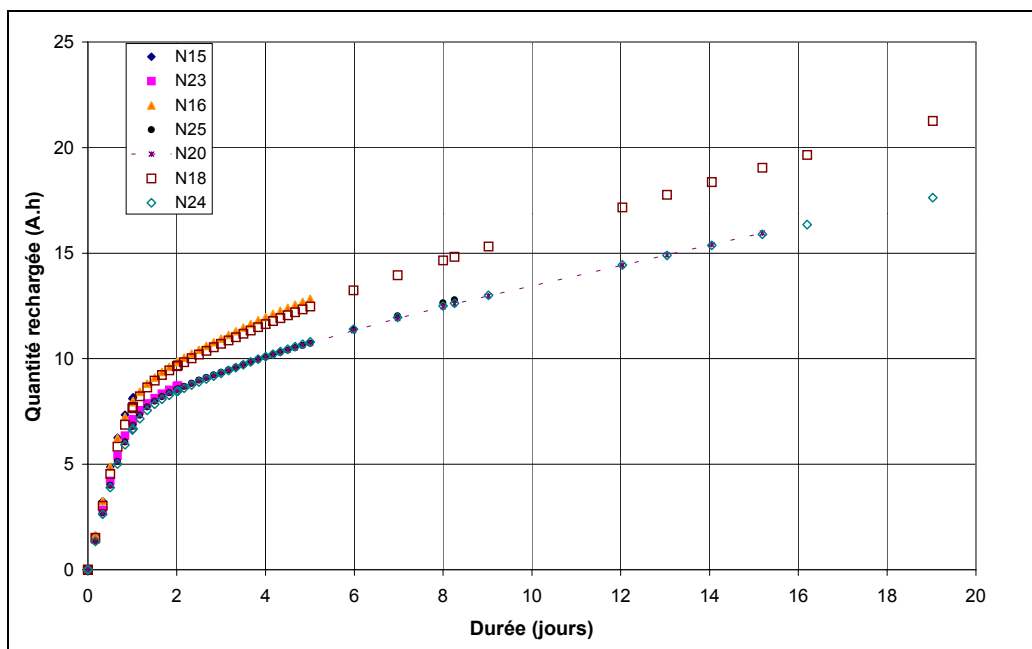


Figure 54 : Quantités d'ampères-heures rechargées par 7 batteries autodéchargées depuis 5 mois à l'ambient, pour une recharge semi-0,3A-13,8V, sur une durée de 20 jours

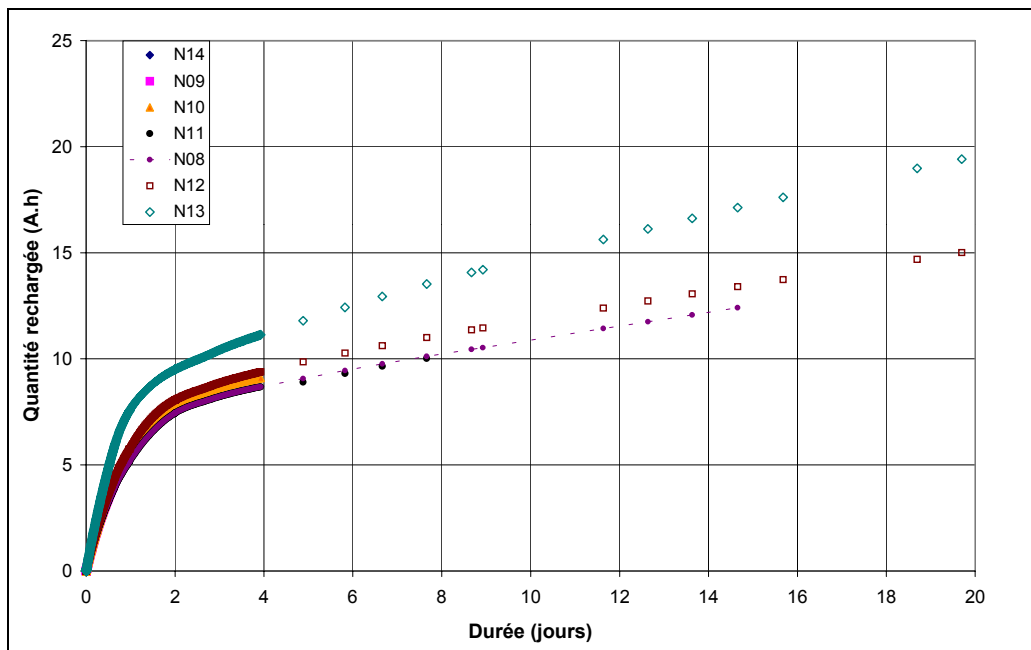


Figure 55 : Quantités d'ampères-heures rechargées par 7 batteries autodéchargées depuis 5 mois à l'ambient, pour une recharge semi-0,3A-13,5V, sur une durée de 20 jours

Remarquons qu'après 14 jours de recharge les batteries N20 et N24 ont reçu environ 15Ah (Figure 54), et que la batterie N13 (Figure 55) pour une même durée en a reçu 17Ah. Les distinctions entre 13,5V et 13,8V ne sont pas flagrantes, et les quelques ampères-heures de différence proviennent surtout de la phase I (0,3A en limitation de courant) qui dure forcément plus longtemps pour un niveau de tension de 13,8V, que 13,5V.

IV.3.2. INDICATEURS CHIMIQUES

IV.3.2.1. Évolution des densités

Conformément au protocole du Tableau 15, les densités sont relevées au repos, après la recharge. Celles-ci ont été vérifiées par élément, afin de s'assurer qu'il n'y en ait pas un plus particulier que les autres. Cela a toujours été le cas. Figure 56, les densités indiquées sont donc celles des batteries (moyenne des 6 éléments). Pour les 14 batteries, les densités avant recharge (soit 5 mois d'autodécharge) s'échelonnaient de 1,24 à 1,25g.cm⁻³. Rappelons que les densités à l'état chargé sont de 1,28 ± 0,01 (cf. [Annexe 2](#)).

Une nouvelle fois, l'impact du niveau de tension n'apparaît pas vraiment, ce qui rend difficile un comparatif des niveaux de tension 13,5 et 13,8V. Quelques erreurs peuvent être attribuées à la lecture dans le réfractomètre (d'où les barres d'erreurs Figure 56, même si chaque point est une moyenne de six mesures). Toutefois, la plupart des différences s'expliquent certainement par les dispersions naturelles entre les batteries.

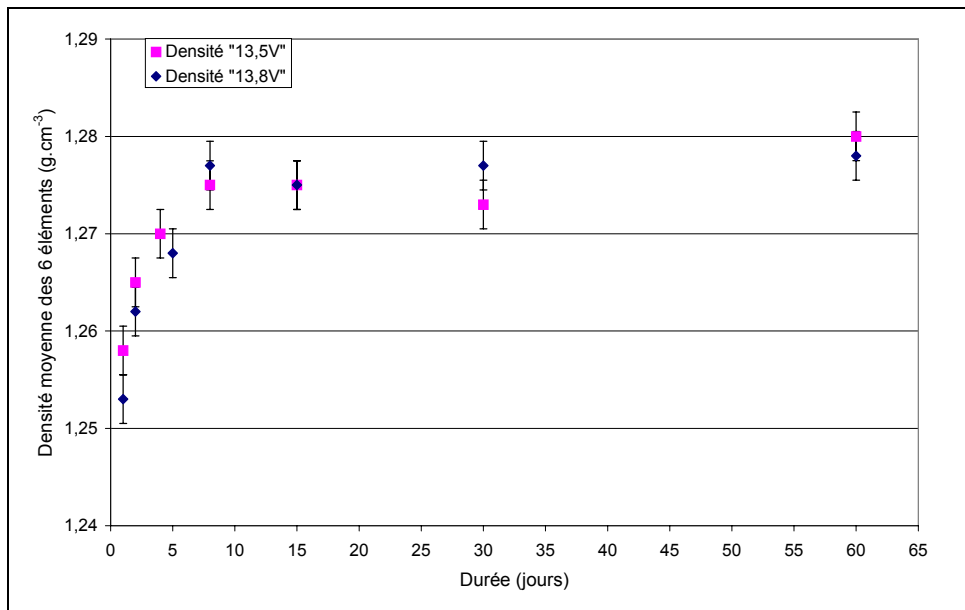


Figure 56 : Évolution des densités de 14 batteries pour 1 jour, 2jrs... et 60jrs de recharge semi-0,3A-U, en fonction de niveau de tension (13,5V ou 13,8V)

En revanche, au sujet de la durée nécessaire pour assurer une pleine recharge, les mesures de densité sont moins trompeuses que les indicateurs précédents. En regardant l'évolution sur les 2 mois, il est net que ni 5 jours, ni 15 jours ne suffisent, car la densité a continué d'augmenter, lentement (le seuil haut à l'état chargé n'étant connu qu'à $1,28 \pm 0,01$).

IV.3.2.2. Évolution des taux de sulfate de plomb

Intéressons-nous enfin à l'analyse des taux de sulfate, et avant d'exposer nos mesures par dosage, profitons du fait que la répartition des cristaux de sulfate soit en partie visible sur les plaques positives (Figure 57).

Sans même avoir fait de dosages, nous découvrons avec stupeur qu'après 30 jours sous 13,8V, les plaques positives internes des batteries restent "très sulfatées" malgré 28,2Ah reçus ! Après 60 jours, il est tout aussi surprenant d'observer que de tels sites de sulfate soient encore présents.

En revanche, pour les plaques négatives, l'aspect visuel n'informe en rien : la répartition des cristaux de sulfate est certainement différente, leur taux probablement plus faible et leur couleur blanche contraste moins avec une matière active grisâtre. Mais déjà ce seul résultat au sujet des électrodes positives va à l'encontre de ce que nous attendions.

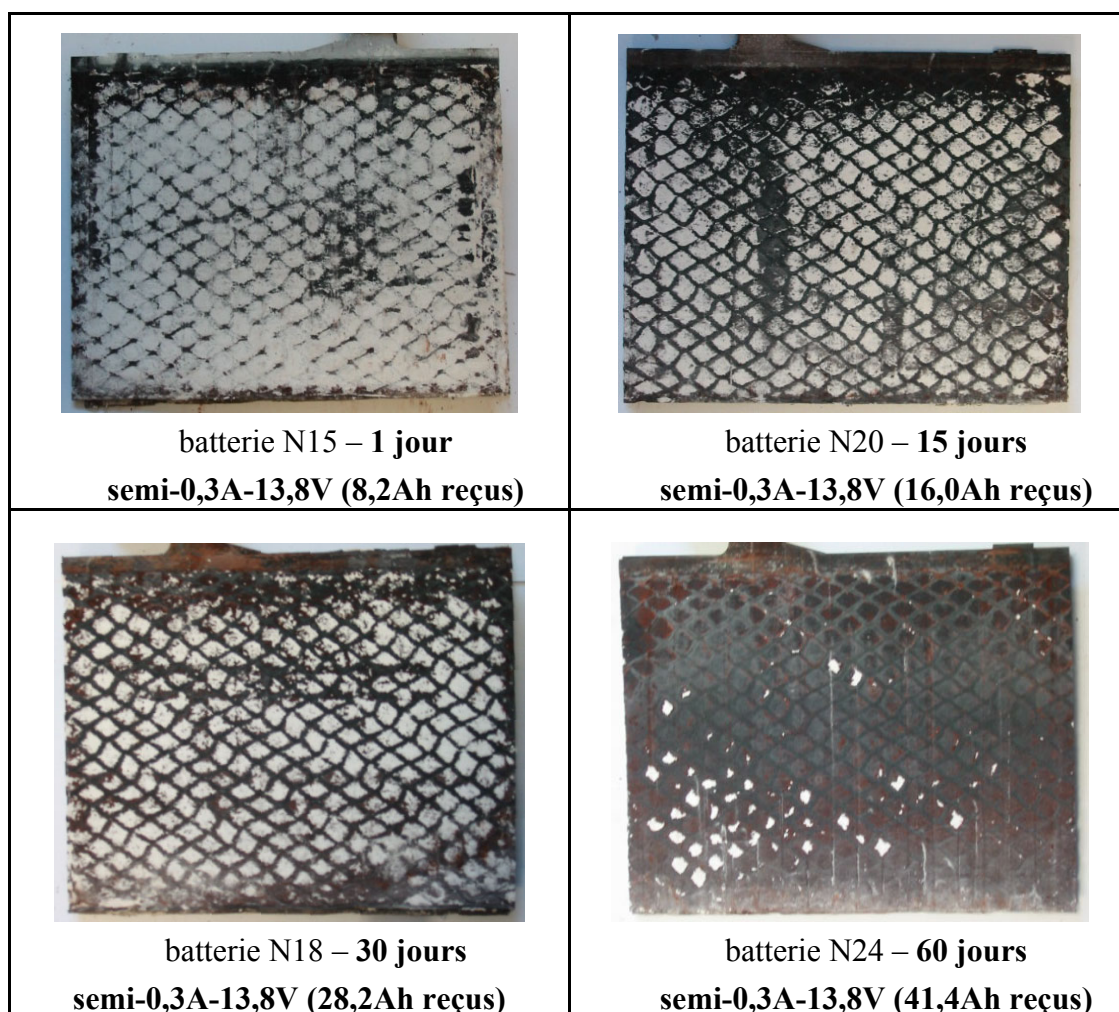


Figure 57 : Visualisation des plaques positives internes au cours d'une recharge "semi-0,3A-13,8V", sur 2 mois. Suivi de l'évolution de la lente transformation des cristaux de sulfate

Nous prenons immédiatement conscience que la 1^{ère} charge (IV.1.3) sur 5 jours était loin d'avoir transformé tous les cristaux de sulfate formés pendant les 8 ± 1 mois d'autodécharge. Les doutes émis dernièrement (IV.2.3.4) se confirment : visiblement la stratégie de recharge n'est pas adaptée à une forte autodécharge, et malgré la 1^{ère} charge et des premiers cycles courts, une proportion importante de sulfate demeurait, ce qui a laissé des conditions favorables à une sulfatation dure.

Singularités

Lorsque la matière active d'une plaque positive de la batterie N13 (2 mois sous 13,5V) est grattée, nous remarquons que les tâches blanchâtres des 2 faces se rejoignent : les cristaux se sont formés en "papillons". La présence de tels agrégats au cœur même des pastilles est étonnante (Figure 58). Cette disposition se rencontre essentiellement sur quelques batteries soumises à 13,5V, mais par exemple la batterie N09 (2 jours sous 13,5V) n'en comporte pas. Les batteries témoins, après 5 mois d'autodécharge présentent cette caractéristique. Nous supposons donc qu'initialement, les cristaux de sulfate étaient disposés en "papillons", et que l'application d'une tension de charge a permis de casser cette répartition.

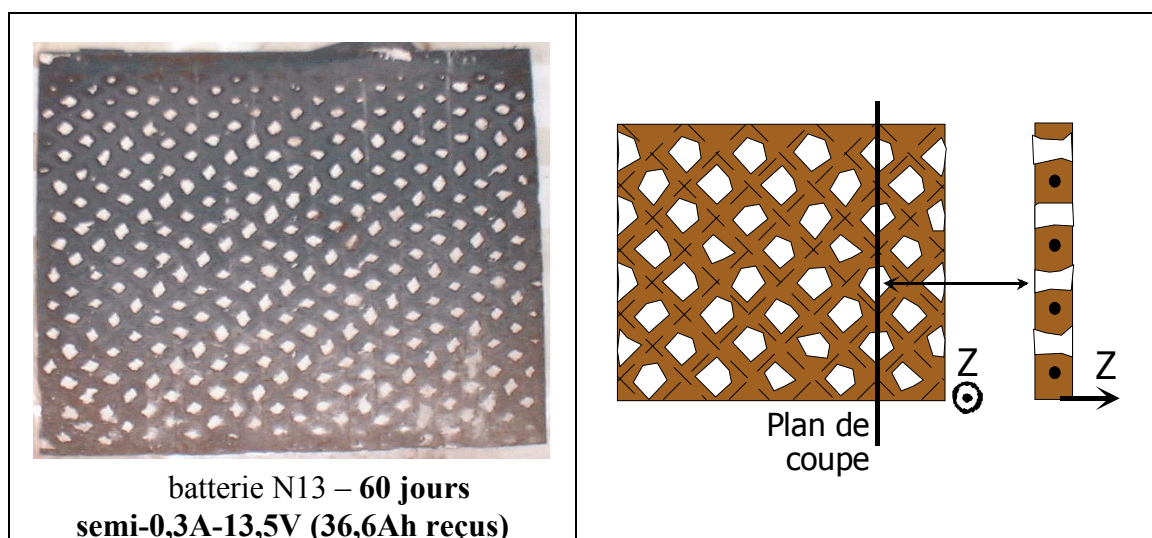


Figure 58 : Plaque positive interne, après 60jrs de recharge semi-0,3A-13,5V ; avec vue en coupe schématique, de la disposition en "papillons" des cristaux de sulfate au cœur de la matière active

Pour les plaques positives de la batterie N24 (60jrs sous 13,8V), nous constatons que les quelques sites encore présents sont localisés symétriquement : sur l'autre face de la plaque, les tâches blanchâtres se retrouvent, en vis-à-vis (Figure 59).

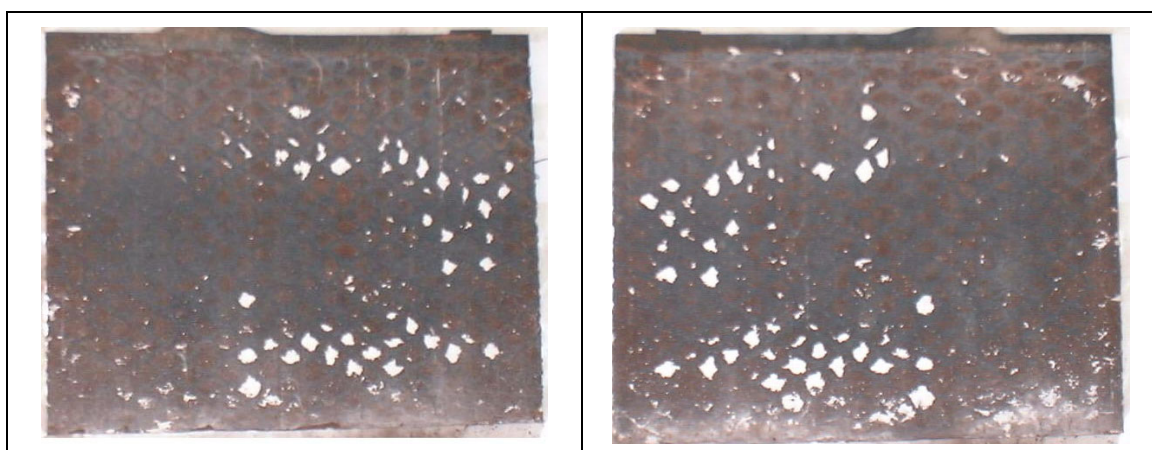


Figure 59 : Visualisation de la disposition symétrique des cristaux de sulfate de plomb sur les deux faces d'une plaque positive de la batterie N24 (60jrs sous 13,8V)

Une explication plausible est que cette disposition symétrique finale n'est que le reflet d'une disposition initiale en "papillon", qui s'est résorbée au fil de la recharge (Figure 60). Nous retrouvons d'ailleurs une similitude avec les plaques positives de la batterie soumise à un floating de 13,4V pendant 14 mois (Figure 44, p.101).

En grattant ces pastilles, nous remarquons que les cristaux restants ne sont plus que sous forme de dépôts. Tout comme pour la batterie soumise à un floating 13,4V pendant 14 mois, il est surprenant que de tels sites résistent à une équipotentielle appliquée aussi longtemps.

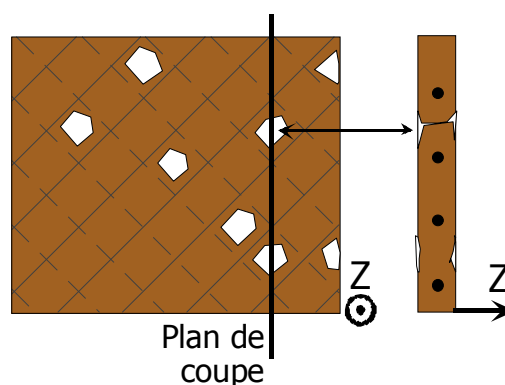


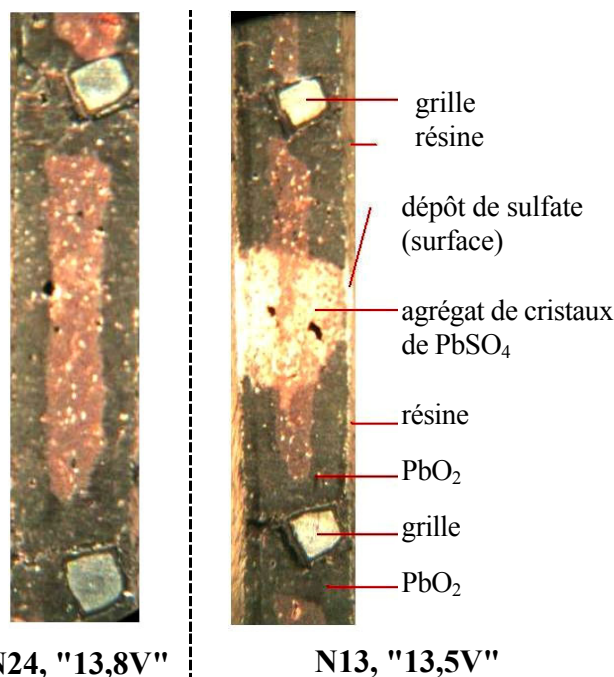
Figure 60 : Pénétration des cristaux de sulfate de plomb restants après 60 jours de recharge à 13,8V

Vues au microscope optique

Il est vraiment surprenant d'observer une telle différence de répartition des cristaux de sulfate, alors que les batteries sont issues d'un même lot de fabrication et ont un même historique de 5 mois d'autodécharge ; la seule distinction est le niveau de tension appliqué pendant les 2 mois de recharge : 13,5V (Figure 58) et 13,8V (Figure 59). Pour l'illustrer, nous avons pris quelques vues au microscope optique (Figure 61).

Pour préparer ces vues en coupe, nous coulons préalablement de la résine sur les échantillons. Sur ces 2 vues, des tâches centrales un peu brunâtres sont visibles. Il s'agit en fait de zones où la résine n'a pas pénétré.

Ainsi, nous observons que l'échantillon de la batterie N13 comporte au cœur de sa pastille un agrégat de cristaux de sulfate, contrairement à celui de la batterie N24. Ce qui a une incidence directe sur les teneurs en sulfate des deux échantillons (Figure 62).



N24, "13,8V"

N13, "13,5V"

Figure 61 : Vues au microscope optique de la répartition différente des cristaux de sulfate de plomb, au sein d'une pastille de dioxyde de plomb

Quelques dosages de sulfate de plomb

Les taux de sulfate de la batterie témoin N06 sont donnés Figure 33, p.82. Pour confirmer la forte teneur en sulfate, malgré 30 ou 60 jours de recharge, nous avons réalisé quelques dosages (Figure 62). Ces teneurs finales dépendent bien sûr des teneurs initiales que nous ne connaissons pas, mais nous les supposons proches de celles de la batterie témoin.

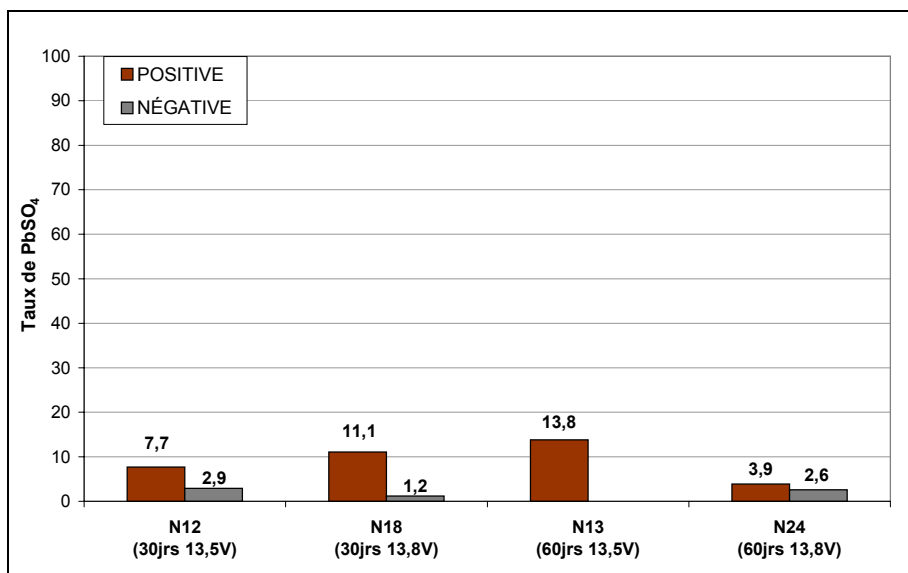


Figure 62 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives des batteries N12, N13, N18 et N24

Il peut être noté que l'échantillon analysé pour la batterie N12 (30jrs ; 13,5V), présente une sulfatation inférieure à celle des échantillons des batteries N18 (30jrs ; 13,8V) et N13 (60jrs ; 13,5V). Les plaques négatives comportent toutes une teneur en sulfate de plomb du même ordre de grandeur, inférieure à 3%. L'analyse d'un échantillon de plaque négative de la batterie N13 n'a pas été réalisée, le résultat ayant toutes les chances d'être de 1 à 3% : nous avons préféré consacrer 24h sur un autre dosage. Le taux de sulfate présent pour le milieu de plaque interne de la batterie N13 est vraiment élevé, comme le laissaient deviner les figures 58 et 61. Ce résultat est très loin de ce que nous attendions avant de faire cette expérience.

† D'où les résultats

- ℞₇ - L'observation des "ampères-heures rechargés" et le critère de fin de charge "d'attente de stabilisation" sont trop limités pour s'assurer de la bonne recharge de batteries laissées en autodécharge (circuit ouvert ou faible maintien) sur l'essentiel de leur durée de service.
- ℞₈ - La mesure de densité donne une indication fiable du recouvrement des matériaux actifs, après une charge (sous respect de quelques précautions).

IV.4. CONCLUSIONS

Au terme de longues périodes en autodécharge circuit ouvert ou sous faible courant constant (niveau bas) les batteries sont rechargées pour s'assurer de leur plein état de charge, par une phase de niveau haut. Ces recharges périodiques sont par essence de durée finie, à la différence d'un maintien de type floating. Cependant, pour le stationnaire de secours, la durée de la recharge n'est pas limitée (sauf si coupure et donc décharge de la batterie), contrairement à tous les autres domaines (démarrage, traction, photovoltaïque). De longues durées de recharge non interrompues sont donc envisageables, mais vouloir minimiser la consommation d'eau et le processus de corrosion revient à vouloir éviter toute surcharge inutile. Là est le compromis, que nous avons qualifié "d'efficacité du niveau haut".

Sulfatation dure et "charge complète" en pratique

Une sulfatation dure se rencontre notamment en photovoltaïque (les batteries étant laissées parfois plusieurs jours dans des états de décharge avancés) et en stationnaire de secours, avec les batteries à recombinaison de gaz (dépolarisation permanente de l'électrode négative). Le cas échéant, les cristaux sulfate de plomb présents peuvent alors se renforcer, en formant localement des cristaux encore plus gros et "mieux ancrés" dans la matière active. L'appellation "sulfatation dure"³⁵ traduit la difficulté à pouvoir résorber de tels cristaux : il faut beaucoup de temps et des régimes différents d'une recharge ordinaire, pour qu'ils puissent à nouveau être solubilisés.

Ce sont l'importance de ce temps et l'influence du régime de recharge, que nous avons voulu quantifier. Nous avons alors rechargé des batteries autodéchargées à l'ambient "seulement depuis 5 mois"³⁶, sur une durée qui nous paraissait suffisamment longue pour venir à bout d'une telle sulfatation. Les résultats ont été tout autres et précisent mieux la notion de charge complète au sens des normes :

- après deux mois sous une tension de floating 13,8V, il reste 2,6% de sulfate en milieu de plaque interne à l'électrode négative et encore de 3,9% à l'électrode positive.
- après deux mois sous une tension de floating 13,5V, au cours desquels 36,6Ah ont été fournis (soit quasiment l'équivalent de la capacité nominale d'une batterie), il reste toujours 13,8% de sulfate en milieu de plaque interne positive.

Aussi, pour les bancs expérimentaux utilisant les batteries du 1^{er} lot (restées environ 8 mois en circuit ouvert), l'observation de 6 à 10% de sulfate sur les plaques positives d'une batterie soumise à un floating 13,4V pendant 14 mois se comprend mieux. Il est certain qu'après de longues périodes d'autodécharge, la première charge doit se faire sur une durée beaucoup plus longue que 5 ou 10 jours, pour espérer une bonne récupération des matériaux actifs.

³⁵ L'appellation "sulfatation irréversible" est parfois employée, ce qui peut prêter à confusion. En effet, les réactions d'oxydoréduction des matériaux actifs sont toujours réversibles.

³⁶ Rares doivent être des durées d'autodécharge inférieures à 3 mois, entre les délais de fabrication, d'entreposage, de livraison, et de mise en service. Aussi, cinq mois d'autodécharge correspondent à une durée de stockage assez réaliste avant une mise en exploitation.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer une telle sulfatation :

- les batteries présentent une mauvaise formation et/ou fabrication des plaques,
- après une charge complète, une batterie peut "naturellement" comporter un taux de sulfatation résiduel significatif, supérieur à 6% en milieu de plaque,
- il s'est formé une sulfatation extrêmement dure à résorber.

Une partie de la matière active semble réellement condamnée à rester sous forme de sulfate de plomb, ou s'il est possible de la récupérer, le "prix à payer" serait trop désavantageux.

Importance de la 1^{ère} recharge et stratégie

L'électrode négative est souvent moins sulfatée que l'électrode positive : les taux de sulfate présents sur les plaques positives et négatives d'une batterie autodéchargée 5 mois à l'ambient (batterie témoin N06) le montrent déjà, et nous l'observerons aussi au chapitre suivant. Ceci peut être généralisable, sachant qu'au terme de longues périodes d'autodécharge, la sulfatation d'une électrode peut être bien plus importante que l'autre (courants d'autodécharge indépendants).

C'est certainement l'une des causes principales de cette mauvaise recharge des matériaux actifs positifs. Nous avons d'ailleurs effectué quelques mesures de polarisations qui tendent à montrer que lorsque la recharge de l'électrode négative est bien avancée, celle-ci impose la tension de charge de l'élément et le potentiel d'électrode positive diminue. De plus, l'analyse des taux de sulfate de l'électrode négative de la batterie N10, rechargée 4 jours à 13,5V appuie cette affirmation : 3,2% en milieu de plaque interne.

Aussi, pour la 1^{ère} recharge, pratiquer une phase finale à courant constant pourrait se révéler plus adapté, pour permettre à l'électrode positive d'achever sa recharge correctement et plus rapidement. Cela reviendrait à effectuer une recharge "I-U-I".

Nous avons mesuré l'effet d'une telle recharge avec la batterie (N° 06) du banc intermittent, alors que celle-ci avait déjà une année de service. Préalablement, la batterie a subi 2 tests de décharge C_{20} . Après la 2^{nde} décharge, elle est rechargée en "I-U-I" : {1A-14V-75mA ; 1jr-4jrs-3jrs ; 55,3Ah reçus}.

Après cette recharge, la batterie a été démontée et analysée. Pour des échantillons pris au milieu des plaques, les taux de sulfate obtenus ont été de 6,8% pour la plaque positive et de 2,2% pour la négative. Dans ce cas précis, la recharge I-U-I n'a pas permis de résorber davantage de cristaux.

Manifestement, pour s'assurer d'une bonne désulfatation des matériaux actifs il est préférable de recharger suffisamment longtemps les batteries, dès leur réception. Une technique pourrait être de placer les batteries sous un floating, dont le niveau de tension et la durée minimale restent à définir (par ex. 13,8V pendant 2 mois). D'autres stratégies mériteraient d'être étudiées (notamment pour cette 1^{ère} recharge).

Fiabilité des indicateurs de charge

Électriquement il est impossible de se rendre compte du phénomène de sulfatation dure, sauf quand il est trop tard. Face à une telle sulfatation quelle est alors la meilleure stratégie de recharge pour, au moins, éviter de la renforcer ? La présente caractérisation permet déjà d'y répondre partiellement :

Avec trois techniques différentes de maintien en niveau bas et une même stratégie de recharge (de type semi-0,25A-13,8V), on retrouve après chaque recharge un taux de sulfate de plomb voisin des 1 à 2% au milieu des plaques internes négatives, et toujours autour des 6 à 8% sur le milieu des plaques internes. C'est donc que la sulfatation ne s'est pas renforcée. On peut alors se demander quelles conséquences a une sulfatation dure et dans quelle mesure est-elle gênante ? Cet aspect va être traité au chapitre suivant.

Par conséquent, après des durées de niveau bas de 40 jours, les recharges périodiques parviennent bien à récupérer les quelques pour cent de capacité perdus par autodécharge. On peut alors se demander quel(s) effet(s) auraient des durées de niveau bas encore plus longues ?

Nous retenons que le critère de fin de charge au sens d'une non-évolution des courants et des tensions (i.e. au sens des normes), ou encore la quantité d'ampères-heures chargés, sont des indicateurs limités pour estimer la recharge effective des matériaux actifs. L'illusion de la bonne recharge, notamment en appliquant un critère de fin de charge d'une à deux heures de non-évolution, devient un piège aux conséquences dramatiques [59, 66].

L'information des densités reste une indication fiable, mais son obtention requiert certaines précautions. Enfin la mesure des taux de sulfate de plomb a été particulièrement précieuse pour identifier le déséquilibre des taux de sulfatation et des recharges, aux deux électrodes.

Enfin, ces trois techniques de maintien (intermittent, FMARP 1mA et 4mA), en fournissant 1,4 à 1,9 fois moins d'ampères-heures que le floating pour un maintien quasi équivalent, laissent présager une augmentation sensible de la durée de vie des batteries entretenues de la sorte.

CHAPITRE V- CARACTÉRISATION DU NIVEAU BAS

La phase de niveau bas doit durer le plus longtemps possible, à condition que la capacité disponible reste proche de sa valeur maximale. Sur l'essentiel du temps les batteries sont en niveau bas, minimisant ainsi les réactions parasites. L'étude qui suit apporte une meilleure compréhension des phénomènes d'autodécharge en circuit ouvert et sous faible courant de maintien. La fiabilité des indicateurs de charge sera discutée, afin de souligner la difficulté à estimer l'état de charge d'une batterie soumise à de faibles régimes de décharge (autodécharge).

V.1. PRÉSENTATION DES NIV_B ÉTUDIÉS

V.1.1. ÉVOLUTIONS DES TENSIONS EN NIV_B

Comme évoqué lors de la problématique du maintien à l'état chargé des batteries stationnaires de secours, d'innombrables stratégies de charge d'entretien sont imaginables. Or, à notre connaissance, seul un maintien intermittent avec des phases en circuit ouvert a été étudié, comme alternative au floating.

Nous avons choisi d'étudier 2 types de niv_B : le circuit ouvert et un faible courant constant (1mA et 4mA). Le type tension constante n'a pas été considéré, bien que le banc en floating 13,4V en donne une indication. La motivation de ces choix est énoncée au III.1.3. Les courants en niv_B sont alors fixes ou nuls, et donc seules les évolutions des tensions peuvent informer électriquement de l'état de charge de la batterie. Typiquement, les allures des tensions en niv_B sont les suivantes (Figure 63) :

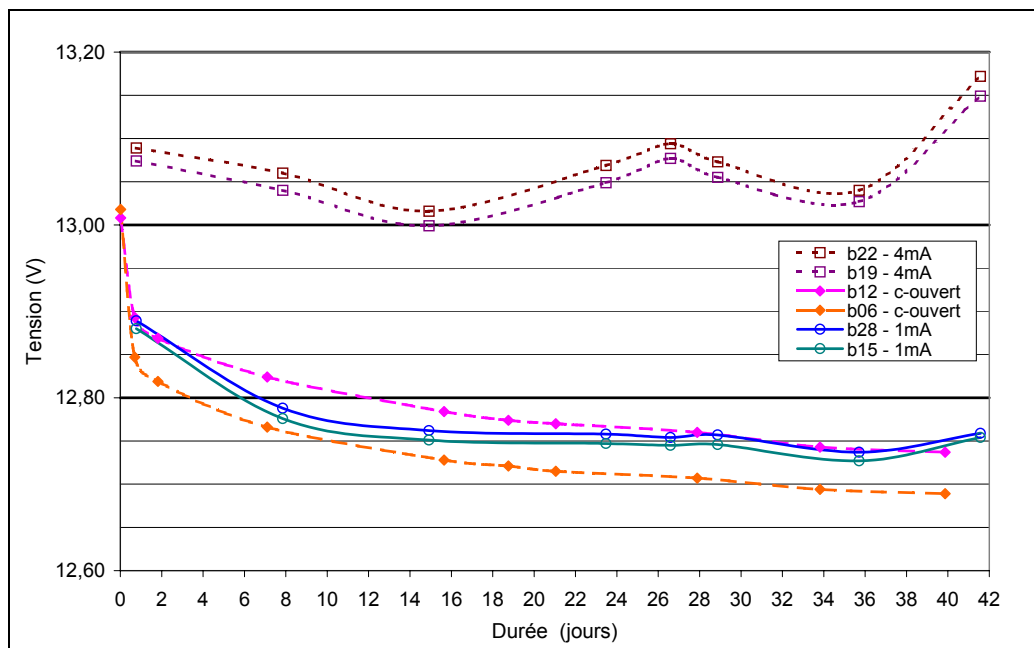


Figure 63 : Évolution des tensions de batteries en Faible Maintien 1mA et 4mA et en circuit ouvert, à température ambiante, sur 42 jours

Le parallélisme des courbes est remarquable, quel que soit le type de niv_B. Cette caractéristique se retrouve sur l'ensemble des niv_B des différents cycles. Lorsque le courant est imposé, ce sont les variations thermiques qui dictent les potentiels d'électrodes et manifestement les comportements des batteries d'un même banc sont similaires. Soulignons que les tensions sous 1mA décroissent moins vite qu'en circuit ouvert et bien qu'elles semblent remonter (voire se stabiliser autour de 12,75V) nous verrons que cette baisse est inexorable ; ce qui n'est pas le cas des tensions en maintien 4mA.

V.1.2. MÉTHODOLOGIE

La démarche reste la même qu'au IV.1.2, seuls les indicateurs employés diffèrent légèrement. Pour caractériser au mieux les phénomènes d'autodécharge en niv_B, il faut pouvoir en suivre l'évolution au cours des périodes en circuit ouvert et en Faible Maintien, mais aussi au fil des cycles. Les indicateurs que nous utiliserons seront :

- l'évolution de la tension
- la densité
- la teneur en sulfate de plomb
- le test de décharge à C_{20}
- le suivi des polarisations d'un pseudo-élément

V.2. AUTODÉCHARGE EN CIRCUIT OUVERT

Cette partie est évidemment consacrée aux niveaux bas du banc intermittent, mais aussi à des essais plus spécifiques avec d'autres batteries, dont certaines n'ont jamais été chargées (laissées en autodécharge depuis la fabrication). L'étude du comportement en autodécharge circuit ouvert a été voulue la plus complète possible. C'est pourquoi nous avons multiplié les angles d'observations, balayant jusqu'à des durées d'autodécharge de plus de 700 jours à l'ambient. Nous avons aussi effectué :

- des vieillissements accélérés en enceinte
- différentes analyses des taux de sulfate de plomb (ambient et accéléré)
- des acquisitions des f.e.m. et des polarisations des demi-éléments (pseudo-élément)

Aussi, pour présenter l'ensemble de nos mesures, nous choisissons de les poser, les unes après les autres, dans les trois paragraphes ci-dessous (V.2.1 à V.2.3), ce qui nous donnera une vue globale et nous permettra de discuter raisonnablement des résultats au V.2.4.

K.R. Bullock a publié plusieurs expérimentations menées sur de longues périodes d'autodécharge en circuit ouvert. Ce sont d'ailleurs les seules études dont nous disposons et la plus proche de notre travail est la référence [77]. Elle y présente notamment l'évolution de la f.e.m. pendant 775 jours à l'ambient ($22 \pm 3^\circ\text{C}$). Ceci constituera le point de départ de notre présentation (Figure 64).

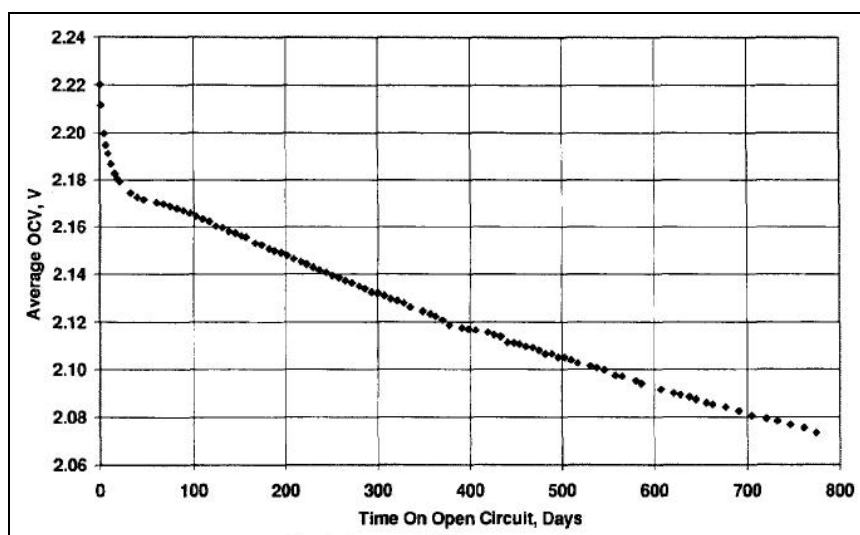


Figure 64 : Évolution de la moyenne des f.e.m. (ramenée par élément) de huit batteries (jusqu'à 337jrs), puis quatre batteries (337 à 547jrs), puis deux batteries (547 à 775jrs) à température ambiante de $22 \pm 3^\circ\text{C}$ [77]

Dans cette étude, K.R. Bullock et al. expliquent, à partir d'un modèle initialement complexe, qu'il est possible de prédire, dès 50 à 60 jours d'autodécharge, l'évolution de la concentration d'acide et donc l'évolution de la f.e.m. ; en l'occurrence linéaire. De leurs essais, ils montrent que cette évolution reflète celle de la capacité résiduelle. K.R. Bullock et al. précisent alors que grâce à ce modèle, il est possible de savoir combien de temps une batterie peut rester stockée, tout en conservant une capacité résiduelle suffisante et connue (prédite). Ces conclusions seront nuancées au V.2.5.

Cette figure suggère quelques interrogations :

- à quelle valeur se situe la f.e.m. "stabilisée après plusieurs heures au repos" ?
- existe-t-il vraiment un état d'équilibre observable et à partir de quand l'autodécharge se fait-elle ressentir sur la f.e.m. ?
- à quoi est due la phase transitoire qui apparaît sur les 50 à 60 premiers jours ?

V.2.1. ÉVOLUTIONS DES F.E.M.

V.2.1.1. Évolutions des f.e.m. sur 40 jours

Suite à la phase finale sous une tension de 13,8V d'un niv_H, les batteries sont laissées en circuit ouvert. Cette mise en circuit ouvert, alors que la tension de la batterie est initialement de 13,8V (environ 1V au-dessus de sa tension au repos) a été désignée comme un "lâché"³⁷ de tension, depuis 13,8V".

³⁷ Nous avons adopté ce terme par analogie à la méthode du "lâché", employée pour la détermination des constantes mécaniques des machines à courant continu.

La f.e.m. reflète la densité de l'électrolyte, aussi lorsqu'elle est mesurable elle est considérée comme un bon indicateur de l'état de charge de la batterie [23, 77]. Figure 65, observons les lâchés sur quelques cycles de la batterie (N°12) : aucun ne se ressemble et leurs allures semblent gouvernées par la température ambiante (les températures moyennes de chaque cycle sont notées en [Annexe 5](#)).

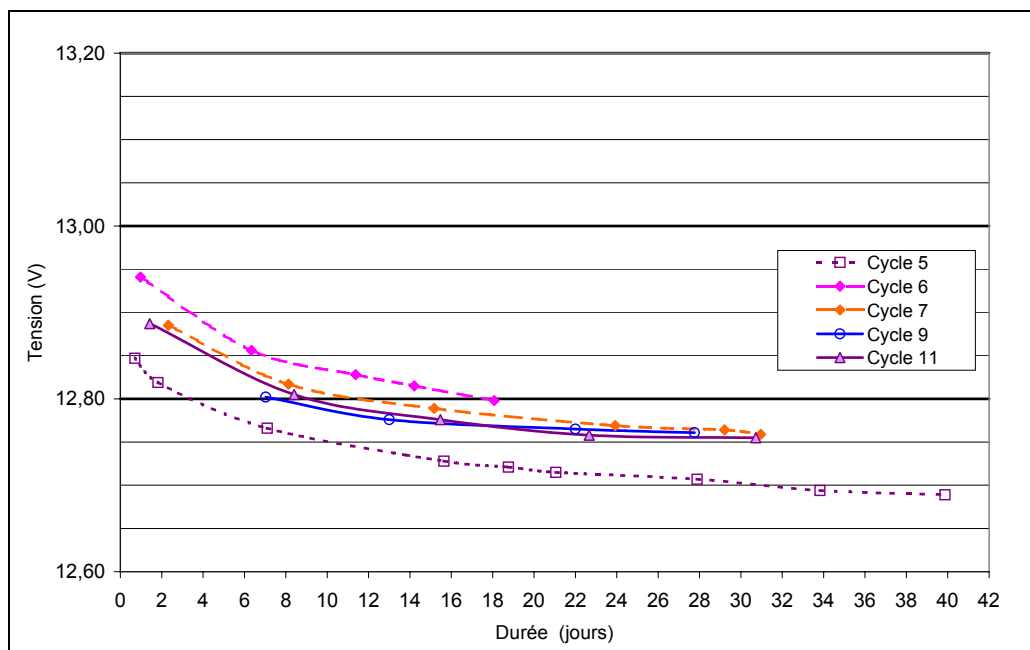


Figure 65 : Évolutions des f.e.m. de la batterie 12, au fil des cycles, à température ambiante

Avec cette échelle temporelle, on continue à se demander à quelles valeurs se situent les potentiels d'équilibre et/ou la tension en circuit ouvert "stabilisée après quelques heures" ?

Précisons que des densités, relevées après 20 à 30 jours, s'établissaient à 1,275 en moyenne. Difficile d'apprécier l'autodécharge avec le réfractomètre, car son échelle de lecture est non adaptée pour voir de faibles écarts de densité (cf. III.3.1.5).

V.2.1.2. Évolutions des f.e.m. sur 90 jours

L'étude de K.R. Bullock et al. révèle une évolution linéaire à partir de 50 à 60 jours. Nous avons alors également suivi l'évolution sur 90 jours des f.e.m. des batteries du banc intermittent (Figure 66). Ce niveau bas de durée exceptionnelle a été réalisé après les 12 cycles (cf. [Annexe 5](#)). Certaines batteries ont été utilisées à mi-chemin pour d'autres tests, d'où des profils plus courts.

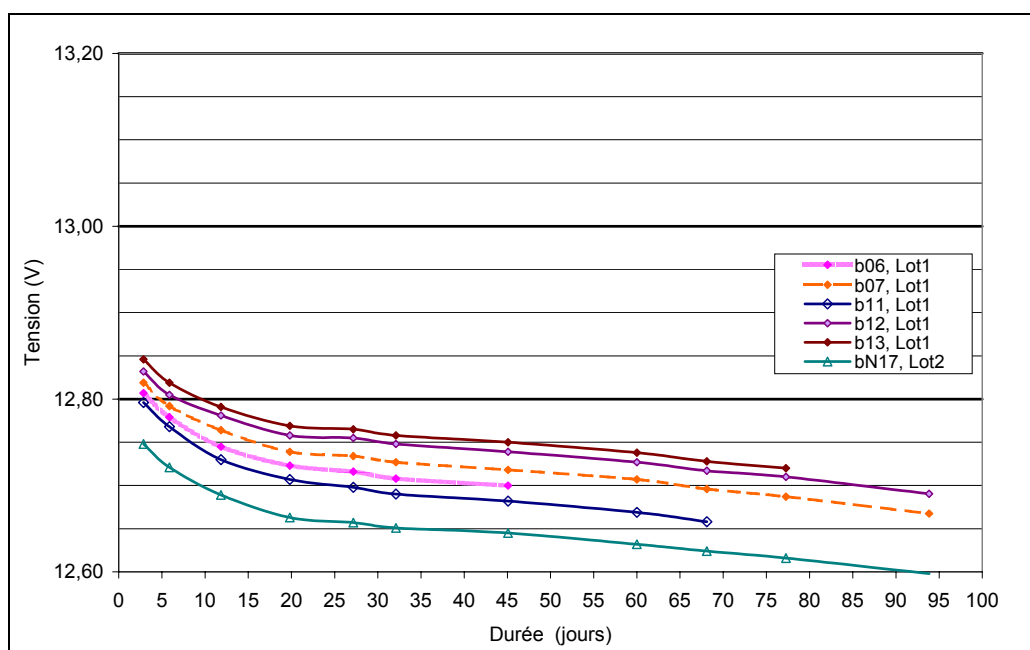


Figure 66 : Évolution des f.e.m. des batteries du banc intermittent, après le 12^{ème} cycle de maintien, à température ambiante de $22 \pm 1,5^\circ\text{C}$

Le parallélisme des courbes est notable, une nouvelle fois. On notera que la batterie de plus faible tension (N17, du 2nd lot) est également celle qui présente la plus faible densité d'électrolyte (cf. III.1.2.2).

Une évolution plus linéaire semble se dégager, à partir du 60^{ème} jour.

V.2.1.3. Évolutions des f.e.m. sur 21 ± 1 mois

Pour se rendre compte de l'évolution linéaire, nous avons reporté les points relevés avec une batterie en autodécharge à l'ambient depuis sa fabrication. L'incertitude sur la date de fabrication (cf. note³⁰, p.94) se retrouve sur la durée d'autodécharge. Pour le tracé, nous avons pris 8 mois, ce qui laisse penser à une durée d'autodécharge moins longue (Figure 67).

Sur cette figure, les évolutions des f.e.m. de trois batteries d'historiques bien différents sont reportées :

- Le lâché de la batterie N°07, qui entame son 13^{ème} niv_B (cf. Figure 66).
- Le lâché de la batterie N°26 suite à une recharge semi-I-13,8V sur 5jrs, succédant à 13 ± 1 mois d'autodécharge après sa fabrication. Soulignons que 3 mois plus tard, une nouvelle recharge a été faite et le 2^{ème} lâché sur 100jrs a donné le même résultat.
- L'évolution de la f.e.m. de la batterie témoin N°25, depuis sa fabrication, avec une incertitude d'un mois sur la durée exacte d'autodécharge ; il faudrait donc peut-être translater la courbe.

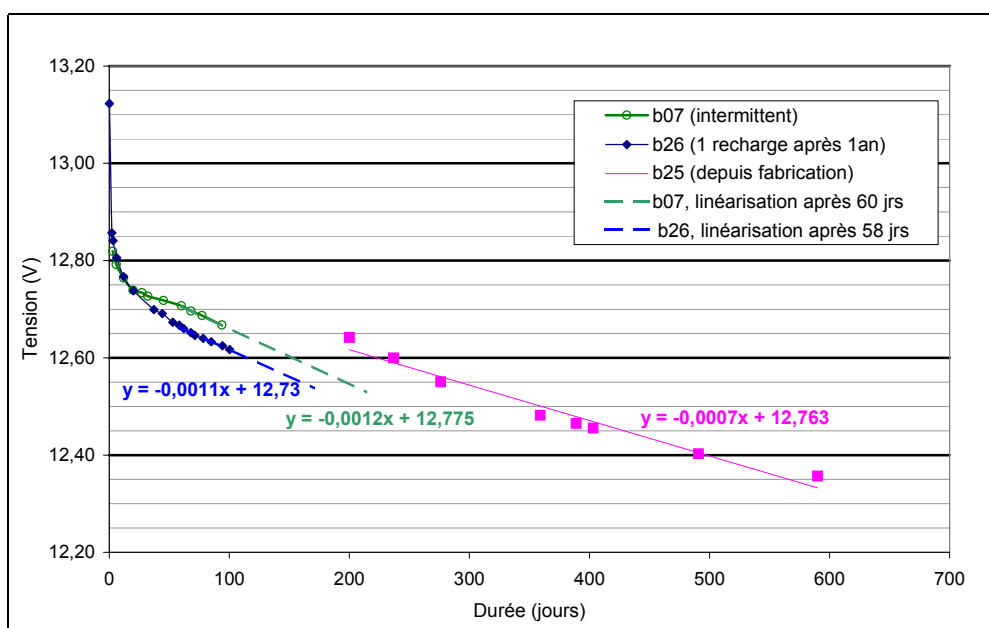


Figure 67 : Évolution des f.e.m. de 3 batteries d'historiques différents, à température ambiante de $23 \pm 3^\circ\text{C}$

Les lâchés semblent effectivement évoluer linéairement au-delà de 60 jours (batteries 07 et 26). La pente relative à la batterie 25 traduit une décroissance plus faible, caractéristique qui se retrouvera avec d'autres batteries soumises aux mêmes conditions (cf. Figure 68).

V.2.1.4. Évolutions des polarisations sur 21 ± 1 mois

Nous avons utilisé le principe détaillé au III.3.1.2, pour avoir une référence absolue, et pouvoir mesurer les polarisations de demi-éléments (de pseudo-éléments) des batteries testées, par rapport aux potentiels en circuit ouvert des deux demi-éléments de la batterie 04, de f.e.m. $12,810\text{V} \pm 1\text{mV}$. La batterie 04 est l'unique référence pour toutes ces mesures (faites manuellement avec le multimètre Fluke).

Les polarisations ont été mesurées sur deux batteries (18 et ES2, supposées pleinement chargées³⁸), mises en enceinte thermique 52°C : soit une accélération d'un facteur 8 par rapport à l'ambient de 22°C . Pour mesurer les polarisations, les batteries sont retirées de l'enceinte 24h auparavant, et y sont remises juste après la mesure.

L'utilisation de l'enceinte thermique permet d'observer une tendance, à condition de respecter certaines dispositions (cf. I.4.3 et III.4.2). Avant de les placer en enceinte, les batteries 18 et ES2 sont laissées à l'ambient 9 jours pour relever leurs f.e.m. initiales, "au repos" : $f.e.m. |_{\text{ES2}, 9\text{jrs}} = 12,858\text{V}$ et $f.e.m. |_{18, 9\text{jrs}} = 12,777\text{V}$

Les polarisations ont aussi été mesurées sur des batteries à l'ambient depuis leur fabrication (batteries 20, 24 et T03) ; de nouveau, 8 mois d'autodécharge ont été choisis.

³⁸ La batterie 18 est extraite du banc de floating, après 1 an de maintien. Sa charge est donc complète au sens du résultat \mathfrak{R}_3 , p.102. La batterie ES2 a subi plusieurs tests de caractérisations : décharge C_{20} , recharges à 14V, 14,5V... dès réception du 1^{er} lot, soit après 5 mois d'autodécharge. Avant expérimentation, elle a été mise 2 mois en floating 13,5V.

Enfin, l'observation des lâchés sur 90 jours (Figure 66) s'est faite en relevant aussi les polarisations de quelques batteries. L'ensemble de ces mesures est résumé dans le tableau ci-dessous :

Polarisations en circuit ouvert					Polarité		Polar. du pseudo-élt
Durée niv. B	Temp ambiante	Batt. Testée	f.e.m.	Polar. batt / élt	NEG	POS	
5,9 jrs	22 °C	11	12,768 V	- 7,0 mV	2,6	-2,1	- 4,7 mV
		12	12,805 V	- 0,8 mV	-0,1	-0,6	- 0,5 mV
		13	12,819 V	1,5 mV	-1,3	-0,5	0,8 mV
		07	12,792 V	- 3,0 mV	-0,5	-0,4	0,1 mV
Moyenne 5,9					0,2	-0,9	- 1,1 mV
11,8 jrs	24 °C	07	12,764 V	- 7,0 mV	0,7	-4,4	- 5,1 mV
		12	12,781 V	- 4,2 mV	0,6	-4,0	- 4,6 mV
		13	12,791 V	- 2,5 mV	-0,5	-3,2	- 2,7 mV
Moyenne 11,8					0,3	-3,9	- 4,1 mV
19,8 jrs	24 °C	07	12,739 V	- 11,8 mV	1,4	-7,4	- 8,8 mV
		12	12,758 V	- 8,7 mV	0,4	-7,6	- 8,0 mV
		13	12,769 V	- 6,8 mV	-0,7	-7,5	- 6,8 mV
Moyenne 19,8					0,4	-7,5	- 7,9 mV
32,1 jrs	21 °C	07	12,727 V	- 13,8 mV	2,7	-8,2	- 10,9 mV
		11	12,690 V	- 20,0 mV	3,9	-10,8	- 14,7 mV
		12	12,748 V	- 10,3 mV	1,2	-7,9	- 9,1 mV
		13	12,758 V	- 8,7 mV	0,2	-7,6	- 7,8 mV
Moyenne 32,1					2,0	-8,6	- 10,6 mV
45,1 jrs	23 °C	07	12,718 V	- 15,3 mV	3,3	-8,6	- 11,9 mV
		11	12,682 V	- 21,3 mV	4,6	-11,4	- 16,0 mV
		12	12,739 V	- 11,8 mV	1,7	-8,2	- 9,9 mV
		13	12,750 V	- 10,0 mV	0,9	-7,8	- 8,7 mV
Moyenne 45,1					2,6	-9,0	- 11,6 mV
60,9 jrs	23 °C	07	12,704 V	- 17,7 mV	4,1	-10,2	- 14,3 mV
		11	12,667 V	- 23,8 mV	5,2	-13,7	- 18,9 mV
		12	12,725 V	- 14,2 mV	2,2	-10,2	- 12,4 mV
Moyenne 60,9					3,8	-11,4	- 15,2 mV
74,1 jrs	23 °C	07	12,690 V	- 20,0 mV	4,8	-11,6	- 16,4 mV
		12	12,712 V	- 16,3 mV	3,1	-11,3	- 14,4 mV
Moyenne 74,1					3,9	-11,5	- 15,4 mV
139,1 jrs	23 °C	18F, 52°C	12,582 V	- 38,0 mV	10,7	-30,0	- 40,7 mV
		ES2, 52°C	12,657 V	- 25,5 mV	6,4	-21,1	- 27,5 mV
Moyenne 139,1					8,6	-25,6	- 34,1 mV
244,6 jrs	23 °C	18F, 52°C	12,434 V	- 62,7 mV	18,7	-46,8	- 65,5 mV
		ES2, 52°C	12,522 V	- 48,0 mV	14,9	-36,8	- 51,7 mV
Moyenne 244,6					16,8	-41,8	- 58,6 mV
378,9 jrs	20 °C	18F, 52°C	12,268 V	- 91,2 mV	27,6	-66,4	- 94,0 mV
		ES2, 52°C	12,349 V	- 77,7 mV	24,3	-58,1	- 82,4 mV
Moyenne 378,9					26,0	-62,3	- 88,2 mV
627,9 jrs	24 °C	24	12,273 V	- 88,8 mV	25,7	-58,0	- 83,7 mV
		T03	12,274 V	- 88,7 mV	30,3	-60,8	- 91,1 mV
Moyenne 627,9					28,0	-59,4	- 87,4 mV
635,9 jrs	24 °C	20	12,317 V	- 82,2 mV	27,6	-59,8	- 87,4 mV
Moyenne 635,9					27,6	-59,8	- 87,4 mV
661,1 jrs	23 °C	20	12,297 V	- 85,5 mV	28,7	-61,4	- 90,1 mV
Moyenne 661,1					28,7	-61,4	- 90,1 mV
676,9 jrs	23 °C	20	12,287 V	- 87,2 mV	29,3	-62,9	- 92,2 mV
Moyenne 676,9					29,3	-62,9	- 92,2 mV
690,1 jrs	23 °C	20	12,277 V	- 88,8 mV	30,2	-64,0	- 94,2 mV
Moyenne 690,1					30,2	-64,0	- 94,2 mV
711,0 jrs	20 °C	20	12,260 V	- 92,5 mV	31,3	-67,8	- 99,1 mV
		T03	12,210 V	- 100,8 mV	33,1	-70,0	- 103,1 mV
Moyenne 711,0					32,2	-68,9	- 101,1 mV

Tableau 19 : Polarisations des demi-éléments, relevées avec comme référence la batterie 04, de f.e.m. 12,810V

La 5^{ème} colonne du Tableau 19 correspond à la polarisation de la batterie testée par rapport à la batterie 04, ramenée pour un élément (ce qui permet de vérifier la pertinence de la polarisation du pseudo-élément). Par exemple, la première ligne du tableau, donne pour la batterie 11, de f.e.m. 12,768V :

$$\text{Polar. batt/élt} = \frac{12,768 - 12,810}{6} = -7\text{mV}$$

Observons l'évolution des polarisations données au Tableau 19, et pour pouvoir comparer aux précédents lâchés, ce sont les f.e.m. moyennes (de deux, trois ou quatre batteries, selon le nombre des mesures) qui seront tracées, avec la f.e.m. moyenne du pseudo-élément ramenée (multipliée par six, plus 12,810V). Les polarisations moyennes négatives et positives sont reportées, telles qu'elles sont surlignées au Tableau 19. Ce qui donne (Figure 68) :

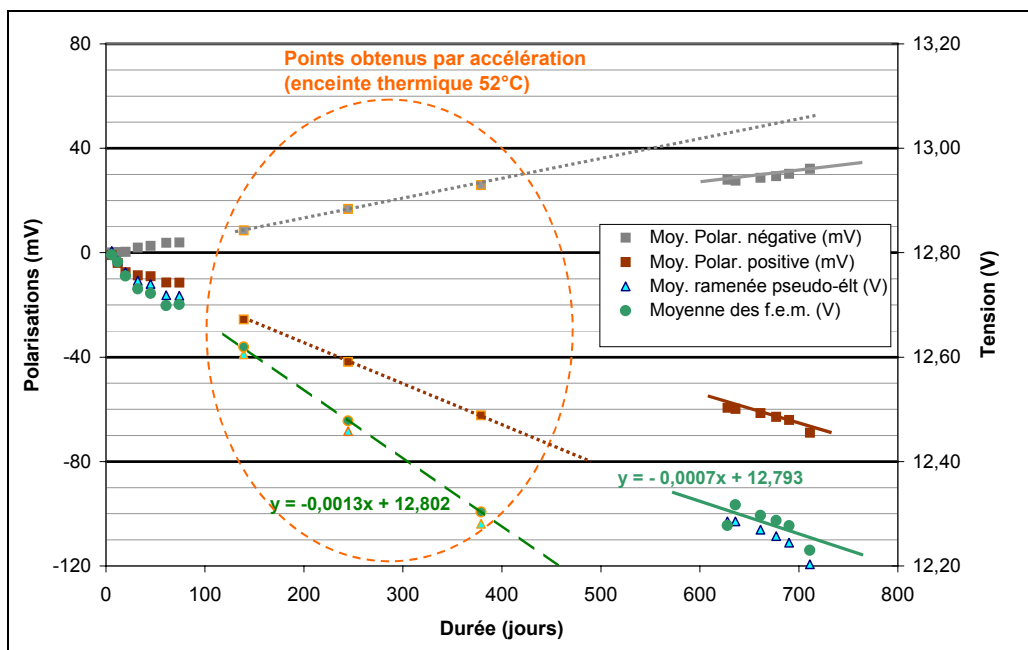


Figure 68 : Évolution des polarisations moyennes des demi-éléments et des f.e.m. moyennes, associées au Tableau 19, relevées avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V

- Les polarisations moyennes obtenues sur un pseudo-élément, sont fidèles à l'évolution de la moyenne des f.e.m. des batteries testées : nous ne mesurons donc pas des cas particuliers, relatifs à des demi-éléments non représentatifs de l'ensemble des douze demi-éléments que comprend une batterie.

- Même si un doute subsiste quant à la date réelle de fabrication, la différence est très nette entre un essai accéléré et l'ambiant. Tracées ici en considérant une accélération d'un facteur 8, on voit que les deux f.e.m. (b18 et bES2) équivalentes à 378,9jrs (cf. Tableau 19) sont déjà de 12,308V (moyenne), f.e.m. mesurée pour environ 650jrs à l'ambiant (± 30 jrs).

V.2.1.5. Évolutions de la f.e.m. et des polarisations lors d'un lâché, sur 8 jours

Une acquisition a été faite avec la carte de conditionnement (cf. III.3.1.2, p.78) sur les 5 premiers jours, puis complétée par des relevés au multimètre Fluke.

Figure 69, le lâché a été réalisé avec la batterie N°10, issue du banc floating (depuis 1 an) soumise avant l'essai à 14V pendant 2jrs, puis laissée en circuit ouvert (7jrs) avant d'être mise en floating 13,55V pendant 7jrs (la stabilisation de cette recharge sous 13,55V s'est faite en 2jrs). La température est celle de la batterie (et non ambiante, cf. Figure 28, p.77).

Figure 70, les polarisations du pseudo-élément de la batterie 10 sont données par rapport aux potentiels de ses électrodes lorsque la batterie était en floating 13,55V.

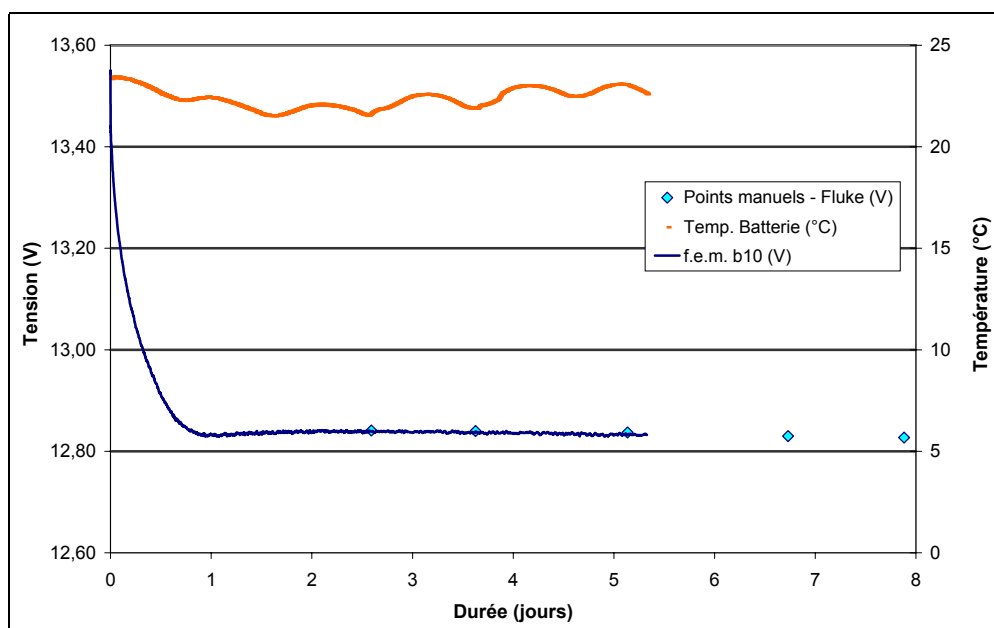


Figure 69 : Lâché de tension depuis 13,55V de la batterie N°10 soumise depuis 7jrs à cette tension, et supposée pleinement chargée

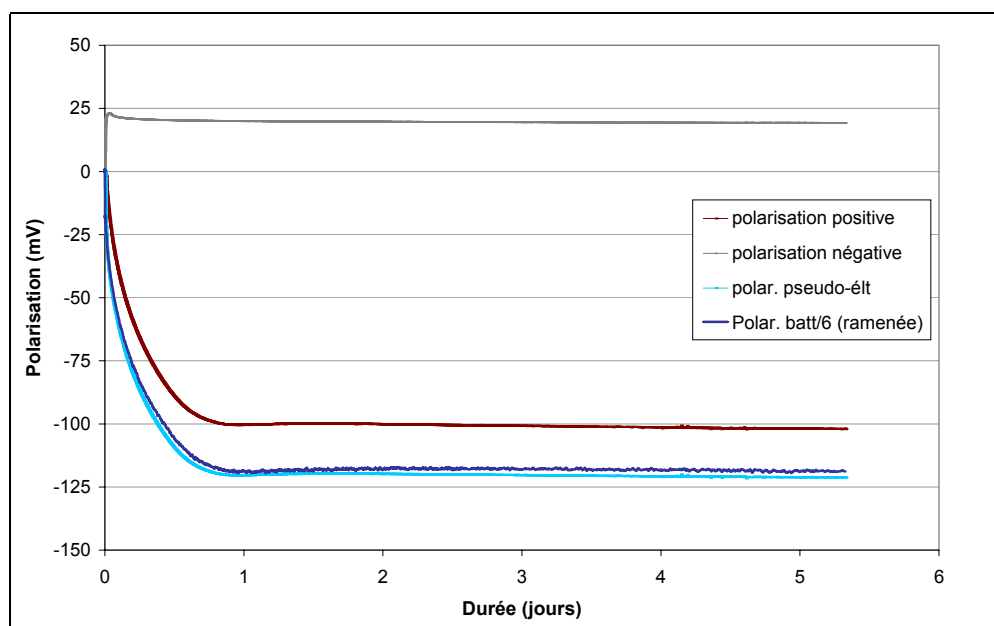


Figure 70 : Polarisations du pseudo-élément de la batterie 10 par rapport à ses potentiels sous 13,55V, associées à la f.e.m. et la température de la figure 69

L'allure du lâché, sur les premières 24h est dictée par l'évolution du potentiel de l'électrode positive. Ce profil pourrait être attribué à l'évacuation de charges, situées de part et d'autre de la frontière entre la matière active et l'électrolyte, lorsque le pseudo-élément était en floating. Ces charges en regard se modélisent par une capacité, dite de double couche.

Évaluons cette hypothèse. Pour l'électrode négative, en plomb, la capacité de double couche est d'environ $15\mu\text{F}/\text{cm}^2$ tandis que pour l'électrode positive, en dioxyde de plomb, elle est de l'ordre de $25\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [20, p.150]. Pour les plaques négatives, la surface réactionnelle est d'environ $0,5\text{m}^2/\text{g}$ et pour les plaques positives de $2\text{m}^2/\text{g}$ (cf. I.1.4, p.7). Enfin, un élément comporte 365g de PbO_2 et 300g de Pb (cf. IV.2.1.4, p.99). Les capacités de double couche des électrodes positives et négatives sont alors de l'ordre de :

$$C^-_{\text{double couche}} \approx 15 \cdot 10^{-6} \cdot 0,5 \cdot 10^{-4} \cdot 300 = 22,5 \text{ F} \quad \text{et} \quad C^+_{\text{double couche}} \approx 182,5 \text{ F}$$

Les charges accumulées à l'interface matière active/électrolyte des électrodes s'évacuent ensuite par le biais des réactions de production d'oxygène et d'hydrogène. Remarquons que les réactions de dégagement gazeux, associées à un courant de l'ordre de 5mA à 10mA (cf. Figure 21, p.66), peuvent également contribuer à la décharge de la matière active, pendant le lâché de tension.

Pour une amplitude de lâché de 120mV/élt (cf. Figure 70), la quantité de charges stockées à l'électrode positive est de l'ordre de 20 coulombs. Cela signifie que $C^+_{\text{double couche}}$ serait déchargée en 1h de temps environ. Cette durée ne correspond pas aux valeurs observées, figures 69 et 70 : il faut environ 20h à l'électrode positive pour atteindre un potentiel stabilisé.

On doit en conclure que d'autres phénomènes interviennent. Une observation plus fine des figures 69 et 70, confirme cette situation : le profil de la tension marque un minimum situé entre 20 et 24h, puis un maximum entre le 2^{ème} et le 3^{ème} jour. Ce phénomène ne peut bien sûr pas être attribué qu'à la seule décharge des capacités de double couche.

Par ailleurs, dans le but de forcer la décharge de la capacité de double couche, nous avons réalisé une décharge sur une résistance de 100Ω ($I \approx 0,13\text{A}$) pendant 20 minutes. Nous en attendions une stabilisation rapide de la tension, le potentiel de l'électrode positive étant en fin de cette décharge proche de sa valeur de stabilisation. La réalité est tout autre : on observe, sur plusieurs heures, une remontée de la tension de la batterie de l'ordre de 165mV, le passage par un maximum, puis un retour aux valeurs de stabilisation. L'ensemble de ces comportements montre que la situation est plus complexe que celle que nous avons imaginée initialement. Nous n'avons pas poussé plus loin nos investigations dans ce domaine.

V.2.2. ÉVOLUTION DES TAUX DE SULFATE SUR 21,5 MOIS

L'inconnue qu'est la date de fabrication du 1^{er} lot amène à préciser que tous les taux de sulfate donnés ci-dessous (pour les batteries du lot 1) pourraient donner un résultat plus proche de la réalité en considérant une translation de ± 30 jrs. Le décalage à prendre en compte pour toute batterie du 2nd lot serait de ± 7 jrs.

V.2.2.1. Avec des batteries laissées à température ambiante

Quatre batteries ont été démontées après être restées en circuit ouvert à l'ambient depuis leur fabrication. Les batteries 34, 40 et T02 proviennent du 1^{er} lot, la batterie N06 du 2nd. Les taux de sulfate obtenus, sur des échantillons pris au milieu de plaques internes, sont résumés dans le Tableau 20. Remarquons qu'à l'ambient, l'électrode négative est deux fois moins sulfatée que l'électrode positive :

Taux % PbSO4					type de plaque	prise de l'échantillon
					NEG	POS
Batterie	Lot	Historique avant mise en service (ETAT INITIAL)	Service effectué	Durée de service à l'ambient (jours)	milieu	milieu
34	1	20,5 mois d'autodécharge à l'ambient	Aucun	613	19,9	45,6
N06	2	5 mois d'autodécharge à l'ambient	Aucun	158	12,0	21,6
40	1	21,5 mois d'autodécharge à l'ambient	Aucun	644	23,1	45,8
T02	1	9,5 mois autodec à l'ambient	Aucun	297	19,4	37,6

Tableau 20 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour des batteries laissées en autodécharge sur 644 jours, à l'ambient

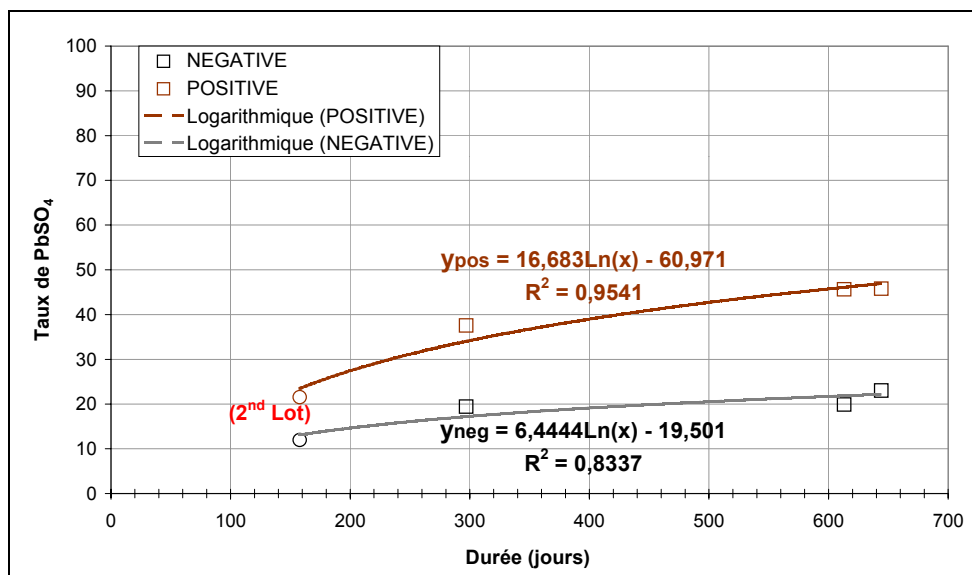


Figure 71 : Taux de sulfate de plomb de batteries laissées en autodécharge circuit ouvert, à température ambiante de $23 \pm 3^\circ\text{C}$. Figure associée au Tableau 20

Figure 71, les cinétiques d'autodécharge des plaques positives et négatives se différencient nettement et tendent à évoluer d'une façon logarithmique. Pour appuyer ces mesures, nous avons effectué des vieillissements accélérés en enceinte thermique, ci-après.

V.2.2.2. Avec des batteries en enceinte thermique

Quatre batteries ont été mises en enceinte thermique, deux à 40°C et deux à 60°C. Les batteries utilisées sont toutes du 2nd lot de fabrication. Après 3,5 mois d'autodécharge, elles ont été rechargées 3jrs à 1A-13,8V. Une batterie est restée 177 jours en enceinte 60°C, équivalents à 2832 jours (i.e. 7 ans et 9 mois) à température ambiante de 20°C. Figure 72, les taux de sulfate de ces quatre batteries sont reportés, ainsi que ceux obtenus à l'ambient de la Figure 71.

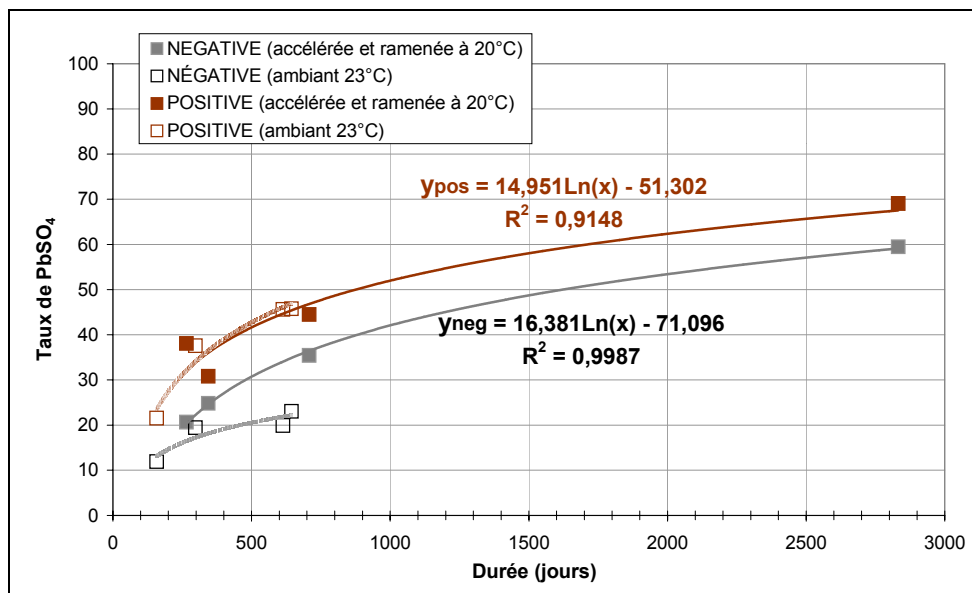


Figure 72 : Taux de sulfate de plomb ramenés à une échelle temporelle équivalente à 20°C, de 4 batteries laissées en autodécharge circuit ouvert en enceinte thermique 40°C et 60°C. Taux de sulfate de plomb de 4 batteries laissées en autodécharge circuit ouvert, à température ambiante de 23 ± 3°C.

La cinétique d'autodécharge des matériaux actifs rapportée à température ambiante est la même pour les électrodes maintenues à 40°C et 60°C. L'évolution de la sulfatation des plaques positives, en accéléré, est bien équivalente à celle obtenue à l'ambient.

En revanche, les plaques négatives semblent être plus sensibles à l'effet thermique, faisant apparaître ici une sulfatation plus rapide qu'à température ambiante. Ce dernier aspect³⁹ modère l'utilisation d'un vieillissement accéléré en enceinte thermique sur des cinétiques d'autodécharge ramenées à l'ambient. En enceinte comme à l'ambient, les évolutions restent de même type (logarithmiques) mais la loi d'Arrhénius (cf. I.4.3) est insuffisante pour décrire la véritable vitesse d'autodécharge.

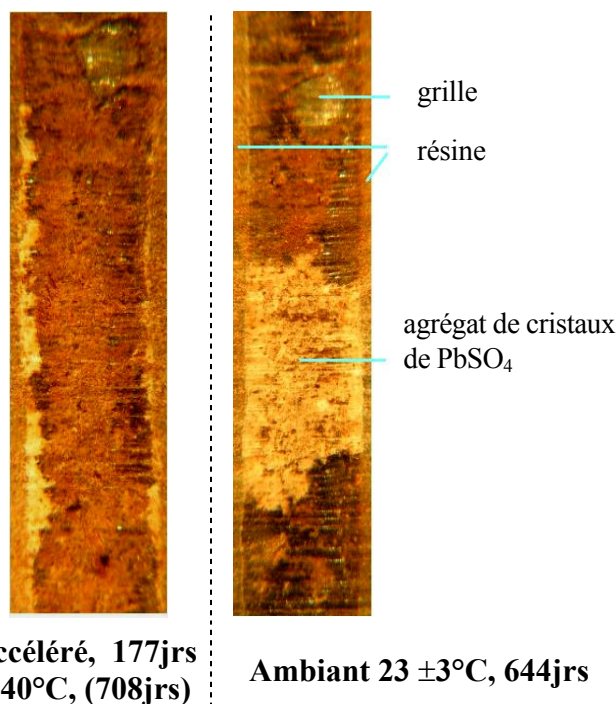
³⁹ Cette différence de sulfatation pourrait aussi être attribuée à un 2nd lot non identique au 1^{er}, malgré notre demande auprès du constructeur de la même désignation de batteries. Nous écartons cette possibilité car à la Figure 68, avec des batteries du 1^{er} lot en enceinte thermique, la sensibilité de l'électrode négative se retrouve.

De plus, l'observation de la répartition des cristaux de sulfate au sein du dioxyde de plomb tempère la représentativité des résultats obtenus par la technique de vieillissement en enceinte. Alors que les taux de sulfatation sont similaires, la localisation sur les plaques positives est très distincte. À l'ambient, après 644jrs (batterie 40 ; 46% de PbSO_4) nous retrouvons une répartition "en papillons" (cf. Figure 58, p.116) tandis qu'en accéléré (équivalent 708jrs ; pour 40°C pendant 177jrs ; 45% de PbSO_4), les cristaux se sont répartis préférentiellement en surface (Figure 73).

Pour préparer ces vues en coupe, de la résine est préalablement coulée sur les échantillons, puis une fois séchés, ils sont découpés puis polis.

Ainsi, nous observons que l'échantillon de la batterie à l'ambient comporte au cœur de sa pastille un agrégat de cristaux de sulfate, contrairement à celui de la batterie soumise à 40°C où les sites se concentrent plus en surface.

Il apparaît clairement que la température influe sur le processus de cristallisation du sulfate. Il peut paraître étonnant que les teneurs en sulfate des deux échantillons soient les mêmes.



**Accéléré, 177jrs
à 40°C , (708jrs)**

Ambiant $23 \pm 3^\circ\text{C}$, 644jrs

Figure 73 : Vues au microscope optique de la répartition différente des cristaux de sulfate de plomb, au sein d'une pastille de dioxyde de plomb

Notons enfin que la sulfatation de la batterie placée 6 mois en enceinte 60°C atteint un **taux de 70%** pour l'échantillon pris au milieu d'une plaque interne positive, et un **taux de 60%** pour celui de la négative.

V.2.3. SINGULARITÉ DE LA F.E.M.

Une expérience menée sur une batterie en autodécharge depuis plusieurs mois a donné un résultat inattendu. L'expérience a été renouvelée avec d'autres batteries, certaines en autodécharge depuis la fabrication et d'autres que nous avons déjà rechargées, et le résultat s'est confirmé. Cette observation fortuite peut paraître décalée mais mérite doublement d'être évoquée : d'une part parce que cela n'a jamais été illustré auparavant et d'autre part parce que cela pourrait alimenter notre discussion du comportement en autodécharge circuit ouvert.

L'observation peut se résumer de la sorte : une batterie, depuis plusieurs mois en autodécharge (vérifié avec 4, 5, 6 et 18 mois), est déchargée aux régimes C_{20} et C_{40} pendant quelques minutes (2min, 5min 15min ont été testées). Quelques heures après cette légère décharge, la f.e.m. remonte... au-dessus de la f.e.m. initiale, avant décharge !

Les augmentations de f.e.m. mesurées ont été de +3mV jusqu'à +35mV Cette nouvelle f.e.m. perdure ensuite sur plusieurs jours, le temps que l'autodécharge reprenne l'ascendant.

Pour en savoir un peu plus sur ce phénomène, nous avons enregistré, à l'aide de la carte de conditionnement, l'évolution des polarisations en relatif (cf. III.3.1.2, p.77), la température et la f.e.m. de la batterie ES3.

La batterie ES3 a pour historique quelques essais de charges et décharges. Avant de la laisser 6 mois entreposée à l'ambient, à s'autodécharger en circuit ouvert, nous lui avons appliqué une recharge semi-0,2A-13,8V pendant 6jrs. Le courant final était encore de 60mA, en pleine décroissance, mais ne s'était pas encore stabilisé en dessous de 40mA, comme nous le faisons usuellement (cf. IV.1.1.3). Son lâché, associé à une recharge sciemment incomplète de quelques pour cent, devient une information supplémentaire (Figure 74).

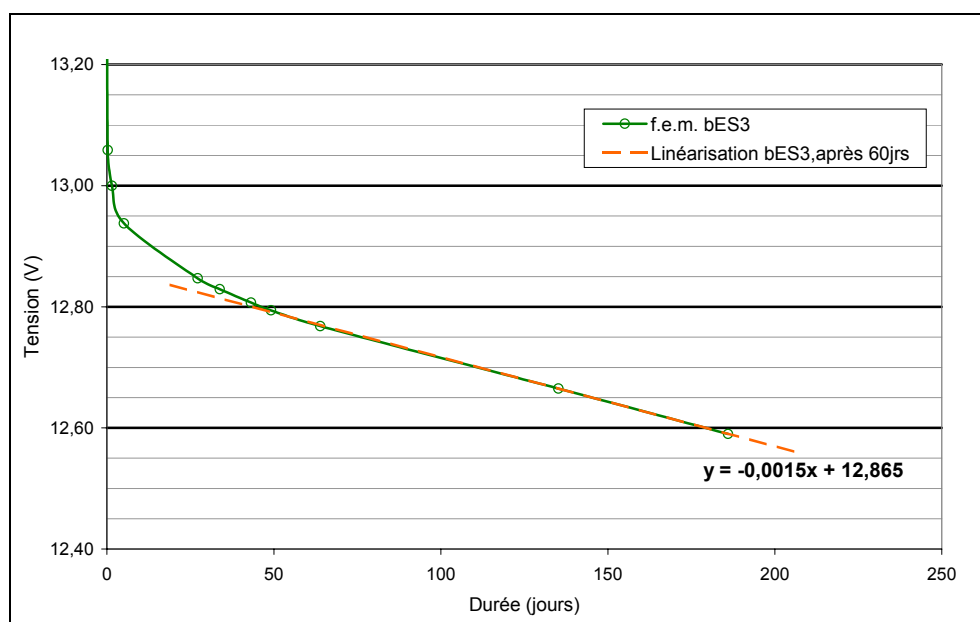


Figure 74 : Lâché de la batterie ES3 à température ambiante de $23 \pm 3^\circ\text{C}$, après une recharge incomplète

Avant de lui soumettre un test de décharge (pendant 7min, régime C_{40}), sa f.e.m. est relevée, et les polarisations du pseudo-élément de la batterie ES3, par rapport aux demi-éléments des deux batteries de référence sont notées, lesquelles seront retranchées aux mesures. Notre point initial est donc :

$$\{f.e.m.=12,590V ; pol^+=0mV ; pol^-=0mV\}$$

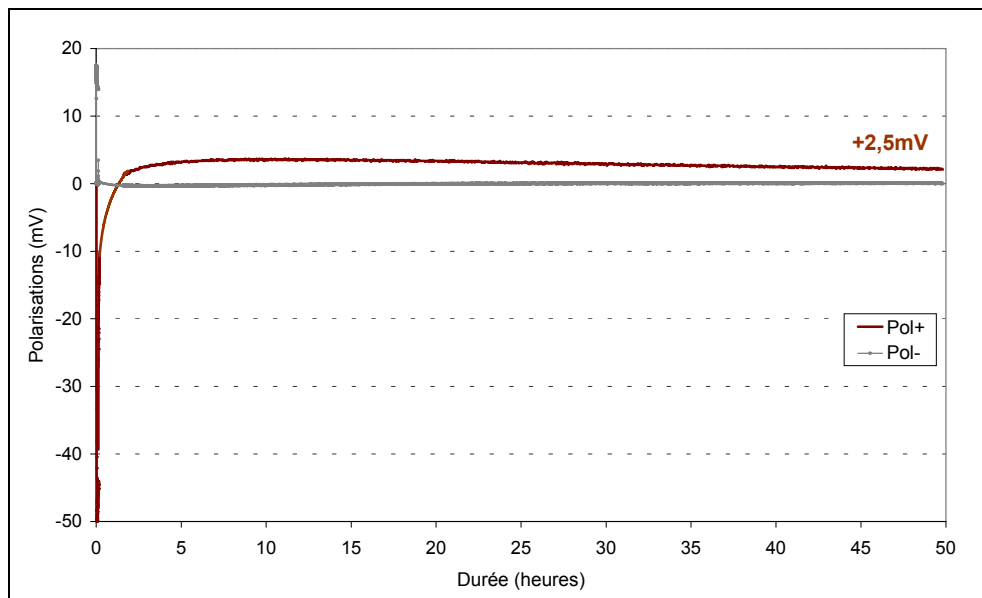


Figure 75 : Acquisitions sur 50h, pour une température de la batterie de $24,5 \pm 0,5^\circ C$, des polarisations positive et négative du pseudo-élément de la batterie ES3, laissée auparavant 6 mois en autodécharge à température ambiante. À l'instant $t=0$, le pseudo-élément est soumis à test de décharge au régime C_{40} pendant 7min (0,12Ah fournis), puis il est laissé en circuit ouvert

Suite à ce "réveil", la f.e.m. du pseudo-élément devient supérieure à sa valeur initiale. Après être passée par un maximum de +3,7mV après 11h, la f.e.m. du pseudo-élément se "stabilise" à une valeur supérieure de +2,5mV ; cette augmentation est attribuable à l'électrode positive, seule. Ce phénomène surprenant ne peut pas être lié à un effet thermique, puisque la température de la batterie est restée de $24,5 \pm 0,5^\circ C$, sur les 50h d'acquisitions.

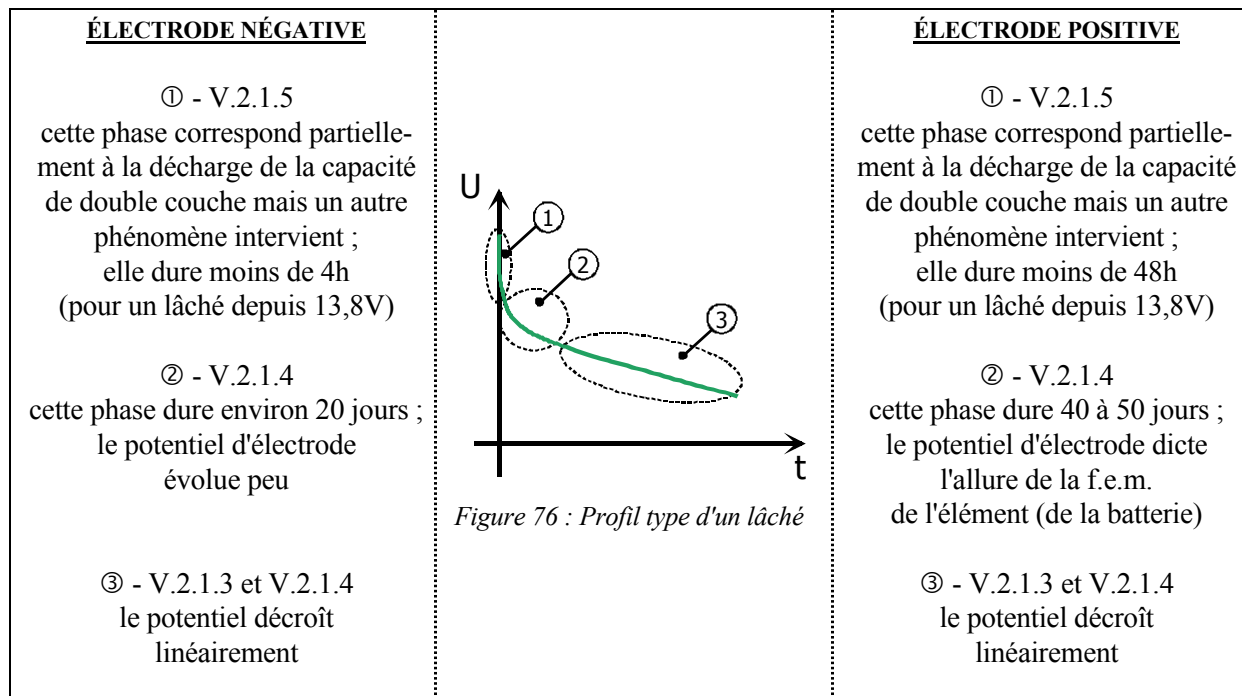
La f.e.m. atteinte, après 50h, est de 12,604V ! Pour six éléments, cela rejoint bien les 2,5mV mesurés sur le pseudo-élément.

Un 2nd test de décharge a été pratiqué après ces 50 heures, au régime C_{40} pendant 5min ; 24h après le test, la f.e.m. revient à 12,599V, restant donc au-dessus des 12,590V initiaux. Il y a bien eu un effet sur l'électrode positive. Enfin, précisons que 12 jours plus tard, à $21^\circ C$, la f.e.m. semble avoir rejoint sa courbe d'évolution primaire, en revenant à un potentiel de 12,565V.

Ce phénomène très singulier soulève de nombreuses questions, mais nous n'avons qu'un nombre limité de batteries en autodécharge et ce point reste en marge de notre étude principale. Nous avons préféré en rester là.

V.2.4. DISCUSSIONS RELATIVES AUX PARAGRAPHERS V.2.1, V.2.2 ET V.2.3

Tout comme l'allure présentée par K.R. Bullock (Figure 64, p.125), l'ensemble des résultats ci-dessus donnent l'impression d'au moins trois phases dans le processus d'autodécharge d'une batterie. Relativement à nos résultats, nous avons observé :



De plus, quelques interrogations se soulèvent de nos observations :

- a • Au regard des profils des f.e.m., que signifie une f.e.m. stabilisée après plusieurs jours au repos ?
- b • Pourquoi seul le potentiel de l'électrode positive évolue lors de la phase ② ?
- c • Au regard de vitesses de sulfatation au V.2.2, de type logarithmique, quel sens a le propos d'un taux d'autodécharge de x% d'autodécharge par mois ?
- d • De quels facteurs dépend la phase ③ ?

Propositions

a • À la fin d'une recharge, supposée complète, la tension atteinte par la batterie peut être parfois élevée, par exemple de 14,5V. Le transitoire correspondant à l'évanouissement des charges accumulées peut demander plus de 48h. Néanmoins, une fois cette phase (①) passée, on s'attend à ce que seules l'autodécharge et la température gouvernent, lentement, les valeurs des potentiels en circuit ouvert. Au terme de la phase ①, parler d'une stabilisation prend son sens (cf. Figure 69, p.131).

Toutefois, nous n'observons pas de véritable stabilisation, ce qu'explique le "b •".

b • On sait qu'un potentiel en circuit ouvert s'établit en fonction de la densité de l'électrolyte, qui influe sur le potentiel d'équilibre, et des réactions parasites qui imposent alors un potentiel mixte (cf. Figure 10, p.25).

Reprenons le Tableau 19, et considérons seulement la moyenne des 2 batteries 07 et 12, pour lesquelles nous avons mesuré les polarisations systématiquement. Le tracé traduit plus précisément ce qu'il se produit aux électrodes pendant cette phase ② (Figure 77).

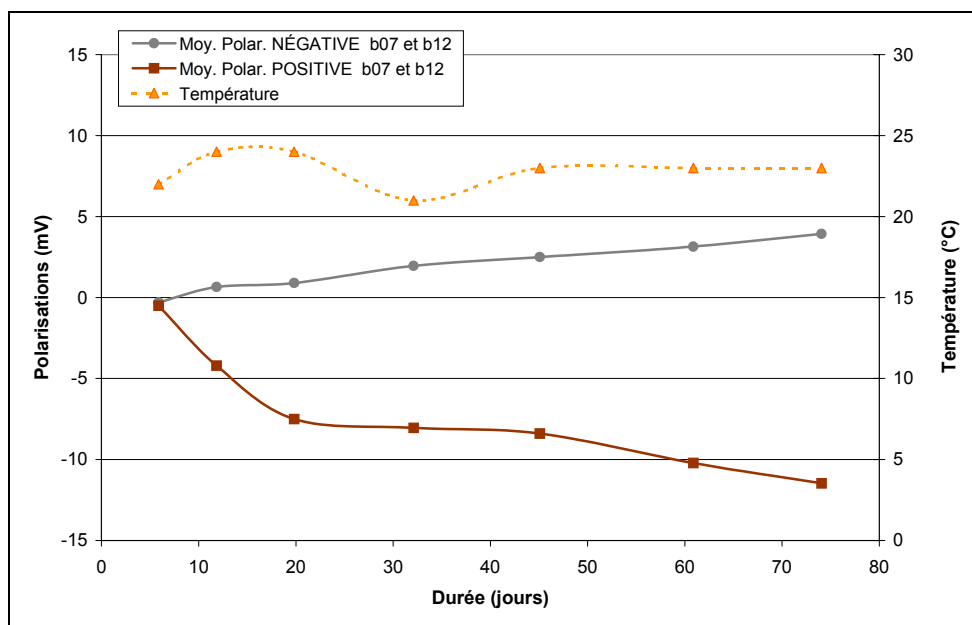


Figure 77 : Évolution des polarisations moyennes des demi-éléments des batteries 07 et 12, associées au Tableau 19, relevées avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V

Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode positive marque trois étapes, avec une première inflexion au 20^{ème} jour, et une seconde vers le 45^{ème} jour. En regardant de près l'évolution du potentiel d'électrode négative, il semble que ces trois étapes se retrouvent, mais plus tôt. La première inflexion se ferait vers le 6^{ème} jour, et la seconde au 20^{ème} jour.

À quoi sont dus ces paliers ?

Ces allures donnent l'impression d'une dynamique des potentiels d'équilibre aux électrodes, qui rejoignent alors un potentiel plus stable ; et qu'ensuite, ce sont les courants parasites aux électrodes, qui en déchargeant les matériaux actifs, font évoluer la densité et donc le potentiel d'équilibre (cf. c •).

Cette phase ② serait plutôt une phase transitoire, qui dure environ 45jrs pour l'électrode positive. De plus fortes amplitudes que celles de l'électrode négative, les polarisations de l'électrode positive dictent alors l'allure de la f.e.m. de l'élément (et donc de la batterie).

La troisième pente de décroissance du potentiel positif (après 45jrs) correspond au début de la phase ③ de l'électrode positive (et donc de la f.e.m. d'un élément), alors que la phase ③ de l'électrode négative a débuté vers le vingtième jour.

Enfin, la durée de ces trois étapes dépend fortement de la température (cf. Figure 65, p.126).

c • Nous ne connaissons pas l'évolution réelle de la sulfatation sur 5 mois. Tout comme la phase ③ du profil d'un lâché, linéaire, on peut se demander si l'évolution logarithmique, au-delà de 5 mois, n'arrive pas dans un 2^{ème} voire 3^{ème} temps. La sulfatation des plaques, et donc leur autodécharge, peut avoir un caractère linéaire sur 1 à 2 mois. C'est d'ailleurs l'impression que nous avons eue au IV.2.3.2, \mathcal{R}_4 , p.109.

Il est difficile, sur des durées courtes d'autodécharge (moins de 3 mois) et pour une température ambiante de $23 \pm 3^\circ\text{C}$, de pouvoir distinguer une tendance logarithmique (faible coefficient) d'une tendance linéaire.

Si la f.e.m. évolue linéairement sur la phase ③, étudiée ici jusqu'à 700jrs, nous avons aussi constaté que sur 700jrs, la sulfatation n'évolue pas linéairement. À quoi est-il préférable d'associer l'état de charge, à la f.e.m. ou à la teneur en sulfate ? De là découle directement la définition du taux d'autodécharge.

En fait, sur plusieurs mois d'autodécharge, l'évolution linéaire (qui est d'ailleurs une approximation d'une loi logarithmique) de la f.e.m. est mesurable, c'est donc par rapport à cet aspect qu'est défini le taux d'autodécharge de x% par mois ; de plus, la capacité résiduelle semble elle aussi évoluer linéairement, ce qui justifie doublement le propos (c'est du moins ce qu'avance K.R. Bullock et al. dans l'article [77]). Mais c'est occulter un point essentiel, qui joue sur l'état de charge, et que nous allons développer juste après ce paragraphe (cf. V.2.6), qui est le taux d'utilisation réel de la matière active d'une plaque.

d • Sur la Figure 67, p.128, trois pentes apparaissent, de 0,7mV/jr pour une batterie en autodécharge à l'ambient depuis sa fabrication, à 1,2mV/jr pour la batterie 07 du banc intermittent. Sur la Figure 68, p.130, la pente (ramenée de 52°C à son équivalent à l'ambient) est de 1,3mV/jr et enfin, pour une batterie insuffisamment rechargée, la pente est de 1,5mV/jr (cf. Figure 74, p.136).

Superposons les taux de sulfate des batteries laissées à l'ambient (Figure 71, p.133), aux polarisations relevées (Figure 68, p.130). Il apparaît qu'en enceinte thermique les polarisations négatives évoluent beaucoup plus vite, et que la mesure des taux de sulfate des plaques négatives de batteries vieillies de la sorte sont plus importantes qu'à l'ambient.

Nous concluons alors que la pente, lors de la phase ③, exprime directement la cinétique d'autodécharge par les courants parasites. Une différence de pentes signifie qu'au moins une des deux électrodes se sulfatent davantage.

Nous devrions alors observer normalement un profil beaucoup plus logarithmique de la f.e.m. En fait, outre la précision de la mesure de la f.e.m., l'influence de la température rend difficile une telle observation⁴⁰.

La phase ② serait donc bien une phase transitoire avant de rejoindre un potentiel mixte. Lorsqu'il est atteint, l'effet des courants parasites, seuls, est alors observable et correspond à une cinétique d'autodécharge linéaire en première approximation.

On peut alors se demander s'il n'existe pas une corrélation entre l'amplitude et/ou le temps mis pour atteindre le palier, avec la proportion de sulfate de plomb encore présente sur les plaques. Nous avons vu au Chapitre IV, qu'une sulfatation résiduelle d'environ 6% était souvent présente sur les plaques positives, contre environ 1% sur l'électrode négative. Cette présence résiduelle de cristaux pourrait influencer les échanges à la surface réactionnelle, et/ou participer à la présence d'espèces adsorbées, qui auraient un rôle sur le profil du potentiel lors d'un lâché, en l'occurrence notamment sur l'électrode positive.

La surface d'échange semble affecter la valeur de la f.e.m., bien au-delà de l'aspect de la phase ①, d'une évacuation des charges de la capacité de double couche. En effet, l'observation faite au V.2.3 révèle une certaine sensibilité de la f.e.m. vis-à-vis d'autre chose. Nous pensons notamment à l'état de la surface, comme si celle-ci était "polluée" par des espèces réparties d'une certaine façon, qu'une décharge parviendrait à modifier temporairement. Ce "réveil" concerne essentiellement les plaques positives. Il y aurait-il des liens entre les précédents résultats et ce dernier ?

De nouvelles pistes seraient à explorer.

⁴⁰ En regardant de plus près la Figure 67, p.128, on a plutôt l'impression de deux pentes et non d'une seule, avec une inflexion vers 350 jours. Nous manquons hélas de points pour essayer de mieux voir s'il s'agit d'un effet thermique ou pas (effet des saisons) ; néanmoins, il est surprenant d'observer qu'une cassure quelque peu similaire apparaît sur l'expérimentation menée par K.R. Bullock et al., Figure 64, p.125, qui dans leur publication n'y font malheureusement pas allusion.

V.2.5. TESTS DE DÉCHARGE

V.2.5.1. Après 613 jours ($20,5 \pm 1$ mois) en circuit ouvert

Après $20,5 \pm 1$ mois en autodécharge circuit ouvert à l'ambient, une batterie (N°34) est rincée puis découpée (protocoles détaillés au III.3.1.6), et le même jour, une autre batterie (N°25) subit un test de décharge (cf. III.3.1.3), pour à son tour être rincée et découpée. Un mois plus tard, une autre batterie (N°40, autodéchargée $21,5 \pm 1$ mois) est également démontée.

Pour la batterie 25, les profils obtenus lors de la décharge au régime C_{20} sont identiques aux ceux de la Figure 79, et **24Ah sont fournis** (2A ont été fournis pendant 12h, avant que le seuil d'arrêt de 10,5V soit atteint).

Les dosages de sulfate de plomb ont été effectués sur des échantillons pris au milieu des plaques internes (Figure 78).

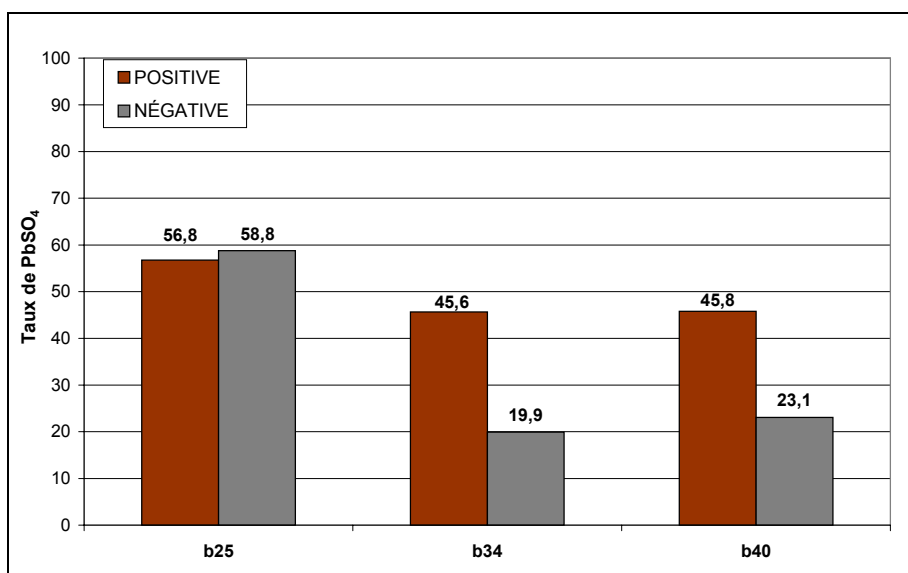


Figure 78 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, de 2 batteries (25 et 34) laissées 21 mois en circuit ouvert à température ambiante ; la batterie 40 est restée 23 mois. La batterie 25 a en plus subi un test de décharge au régime C_{20} et a pu restituer 24Ah

L'hypothèse que les batteries 25 et 34 comportaient des taux de sulfate similaires avant le test, peut être validée par l'analyse de la batterie 40, un mois plus tard.

Il est frappant d'observer un tel déséquilibre de sulfatation aux électrodes, provoquée par des courants d'autodécharge de nature différente (cf. II.2.2.2, équation (19) p.51). L'électrode négative s'est autodéchargée à un rythme deux fois plus lent que la positive. Cette disproportion était également visible pour la batterie témoin N06 (expérience 13,5V-13,8V, du IV.3), qui comptait 5 mois d'autodécharge à l'ambient depuis sa fabrication (cf. Figure 33, p.82).

En considérant seulement les batteries 34 et 40, qui ont déjà plus de 40% de sulfatation en milieu de plaque interne positive, et sachant que les taux d'utilisation normaux sont de 25 à 50% de la matière active totale de la plaque (cf. I.4.2.2), on ne s'attend pas à ce que la batterie 25 puisse fournir jusqu'à 24Ah !

L'analyse des taux de sulfate, pour les milieux de plaques, révèle une utilisation de quasiment 60% des matériaux actifs, bien plus profonde que les utilisations habituelles.

En théorie, 24Ah restitués correspondent à un taux d'utilisation (ou taux de sulfate) de 30% des matériaux actifs. Ces 30% n'ont très probablement pas pu être puisés aux milieux des plaques, ni aux bas (cf. IV.2.2.2 et Figure 45, p.101), déjà sulfatés à plus de 45%, et c'est certainement la matière active du haut de plaque qui a permis une telle fourniture, jusqu'à son seuil d'épuisement.

Vu les teneurs en sulfate très proches pour la plaque positive et la plaque négative, de presque 60% du matériau actif, on peut se demander si cette utilisation n'est pas le taux limite que pouvait atteindre la plaque pour cet essai.

V.2.5.2. Après 46 jours de circuit ouvert

Après 12 mois de service et 12 cycles, une batterie (N°06) du banc intermittent est laissée en niv_B pendant 46 jours (début d'un 13^{ème} cycle), ce qui correspond à une certaine autodécharge, pouvant être aussi bien de 5% que 15% de la capacité (cf. IV.2.1.4). À son 46^{ème} jour de niv_B, la batterie est déchargée au régime C₂₀ pour vérifier sa capacité résiduelle (Figure 79).

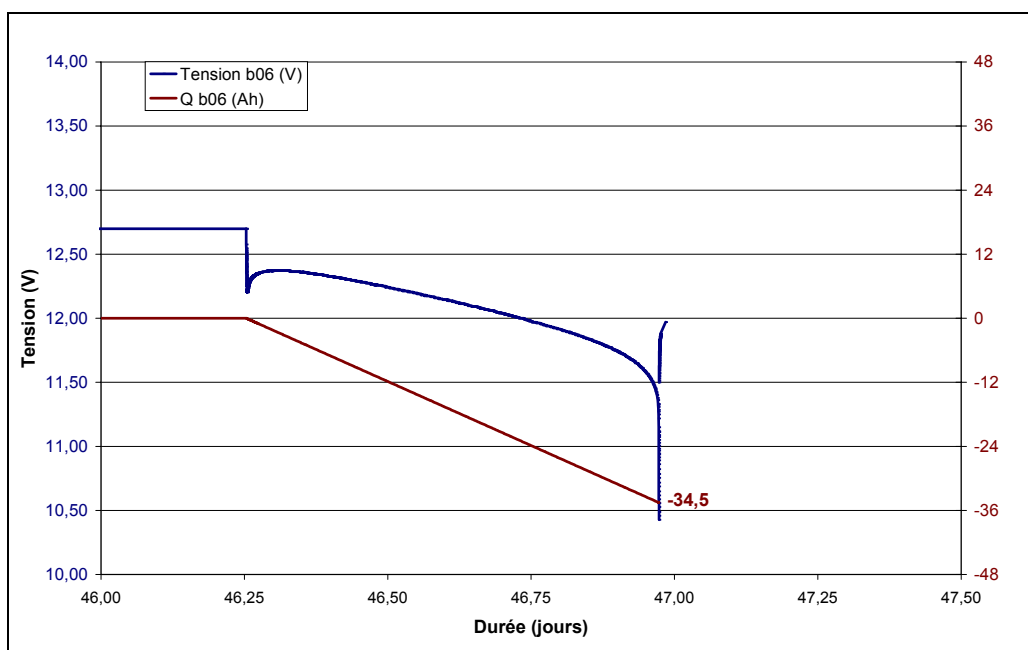


Figure 79 : Acquisitions obtenues lors d'un test de décharge C₂₀, pour la batterie 06 en maintien intermittent pendant 12 mois et laissée 46 jours en circuit ouvert

La capacité résiduelle, après 46 jours est de 34,5Ah, c'est-à-dire 86% de C_N . Lors de l'étude au IV.2.3, et notamment le résultat \mathfrak{R}_5 , nous avons estimé à environ 5% de C_N de perte par mois par autodécharge, en maintien intermittent (donc ici environ 7% de perte étaient attendus, et nous mesurons le double). Nous constatons donc un écart non négligeable entre la précédente étude et ce test. Plusieurs origines peuvent l'expliquer :

- le test de décharge est limité par la capacité du plus faible des éléments de la série, et plus précisément de la capacité de la plus faible des électrodes (cf. III.3.1.3)
- la batterie 06, vu les teneurs en sulfate déjà mesurées (cf. Figure 42, p.98 et \mathfrak{R}_3 , p.102), a rapidement consommé toute la matière active dont elle pouvait disposer. Faudrait-il alors comptabiliser les 6 à 10% de sulfatation dure sur les plaques positives ? Une fraction de la capacité nominale de la batterie serait-elle définitivement perdue ?

L'expérience a donc été poursuivie, pour apporter une analyse critique sur les tests de décharge et ouvrir une discussion sur "état de charge et taux d'utilisation". Par exemple, les conclusions de K.R. Bullock et al. [77], au sujet de la pleine récupération de capacité de batteries laissées une à deux années en stockage (longues périodes d'autodécharge en circuit ouvert), seront tempérées.

Description de l'essai

- À son 46^{ème} jour de niv_B, la batterie va être déchargée au régime C_{20} , puis rechargée pendant 7,8 jours par un niv_H similaire, mais un peu plus énergétique : 0,5A-14V.
- Ensuite, elle est laissée en circuit ouvert (niv_B) pendant 2,4 jours (58h).
- De nouveau elle est rechargée avec ce même niv_H, pour "appuyer" la recharge précédente en s'assurant que la batterie ne requiert pas davantage de courant, et pour observer l'influence de 2 jours en niv_B.
- Un 2nd test de décharge est effectué pour valider qu'un plein état de charge est obtenu.

Six phases, notées de A à F, composent cette séquence (Figure 80). La température moyenne est $23,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

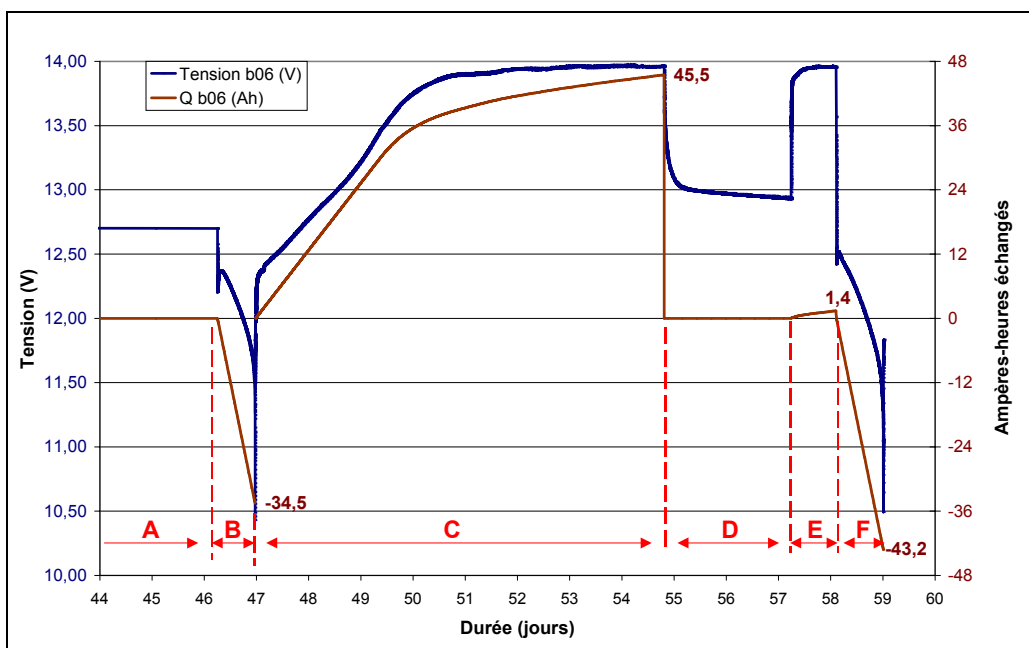


Figure 80 : Décharge au régime C_{20} (phase B) d'une batterie autodéchargée 46j en circuit ouvert (phase A), puis recharge "0,5A-14V" pendant 7,8j (phase C). La batterie est laissée 58,3h en circuit ouvert (phase D), et de nouveau rechargée à "0,5A-14V" durant 20,7h (phase E). Un 2nd test de recharge est réalisé (phase F)

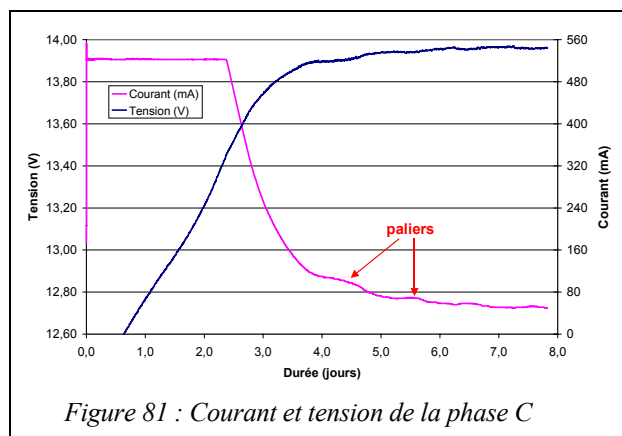


Figure 81 : Courant et tension de la phase C

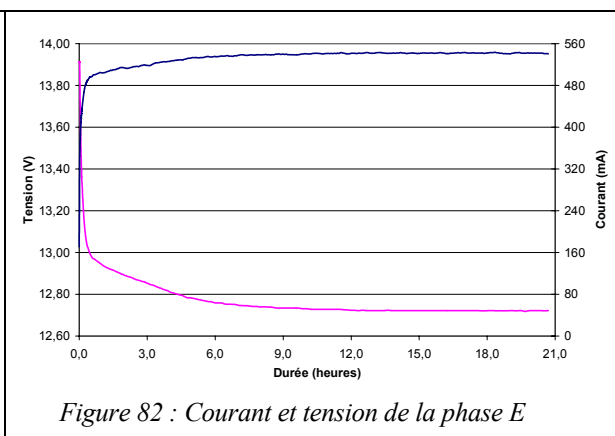


Figure 82 : Courant et tension de la phase E

Allure des courants en recharge

Figure 81, l'allure du courant n'est pas masquée par des variations thermiques et peut être mieux visualisée et interprétée. En l'occurrence, des paliers marquent la décroissance. L'affirmation au III.3.1.4, que c'est l'un des six éléments en série qui fixe le courant s'illustre. Par contre, de ce point de vue, il est impossible de savoir si une électrode (positive ou négative) en particulier dicte le processus de décroissance, même si intuitivement nous pensons que les négatives terminent en premier leur recharge.

Figure 82, aucun palier n'apparaît et le courant se stabilise rapidement à la même valeur que celle en fin de phase C. Cela laisse supposer que la recharge précédente (phase C) était complète, après 7,8 jours.

Analyse critique

Les 2 tests de décharge étant faits sous 23,5°C, aucun correctif de capacité n'est réalisé.

Lors du 1^{er} test (phase B), 34,5Ah sont fournis, la capacité résiduelle est de 86% de C_N . Après s'être assuré d'une recharge complète (phases C et E), le 2nd test (phase F) valide alors un état de charge de 100% de la batterie, en délivrant 43,2Ah, soit 108% de C_N .

Cette séquence, test de décharge + recharge "suffisante" + 2nd test de décharge, K.R. Bullock et al. [77] l'ont aussi réalisée : une batterie (VRLA, de f.e.m. 13,26V à l'état chargé) laissée 337 jours en circuit ouvert à l'ambient ($22 \pm 3^\circ\text{C}$) est déchargée au régime nominal, puis rechargée 19 jours à 14,1V, et de nouveau déchargée au régime nominal. Le résultat du 2nd test de décharge donnait 104% de C_N . La conclusion alors émise par K.R. Bullock et al. (p.144) était : "The capacities ranged from 103,6-105,1% of rated capacity, indicating full recovery".

Effectivement, la batterie est à même de fournir 100% de C_N , voire un peu plus (sa capacité théorique étant le double, soit 80Ah, cf. IV.2.1.4, p.99). Mais ce "bon état de charge" peut dissimuler un affaiblissement latent, qui, non pris en compte, pourrait rapidement mener à la fin de vie de la batterie en question. Il s'agit de la proportion de matière active utilisée qui subit un "glissement", que nous allons définir et illustrer ci-après. De plus, nous savons, d'après l'étude menée au IV.3, que 30 jours de recharge ne suffisent pas pour que toute la matière active soit recouverte après de longues périodes en circuit ouvert (5 mois pour notre étude).

V.2.6. GLISSEMENT DU TAUX D'UTILISATION DES MATÉRIAUX ACTIFS

L'amalgame à ne pas faire est d'affirmer que 86% de capacité résiduelle (batterie 06, Figure 79) correspondent à 14% d'autodécharge, ni même à 7 ou 8% de sulfatation aux électrodes. En fait, il s'agit d'avoir à l'esprit que la mesure de capacité résiduelle (86%, 108% de C_N ...) se fait avec la possibilité d'un glissement du taux d'utilisation de la matière active. L'analyse menée au V.2.5.1 ci-dessus, le dévoile déjà : 24Ah sont restitués (soit 60% de C_N), mais c'est 60% de la matière active (aux 2 électrodes) qui sont utilisés et non pas 25 à 50%.

V.2.6.1. Principe du glissement

Même après une charge complète, une partie de la matière active restera sulfatée. Le principal risque est qu'à l'issue de chaque niv_H, 1 à 2% de sulfate supplémentaire se cumule sur les plaques positives.

Après 18 mois, par exemple, 15% de sulfatation dure peut s'être formée sur une électrode (ici la positive) et pourtant la batterie arrivera à restituer sa capacité nominale de 40Ah lors d'un test de décharge, en puisant dans "sa réserve de matière active" qui autorise jusqu'à 80Ah. Il se produit un "glissement" de la matière active utilisée. La capacité nominale restera autour de 40Ah pendant plusieurs années de service, pour chuter brutalement.

C'est indirectement ce que montre l'expérience après 20,5 mois d'autodécharge (cf. V.2.5.1) : 24Ah sont fournis, malgré une sulfatation initiale de 45% en milieu de plaque.

Ce phénomène de glissement est illustré Figure 83, en s'inspirant des résultats ci-dessus, c'est-à-dire que l'électrode négative est bien maintenue mais pas la positive. Ce glissement va cesser lorsqu'il atteindra la valeur maximale d'utilisation (τ_{lim}) de la matière active, limite que nous allons discuter.

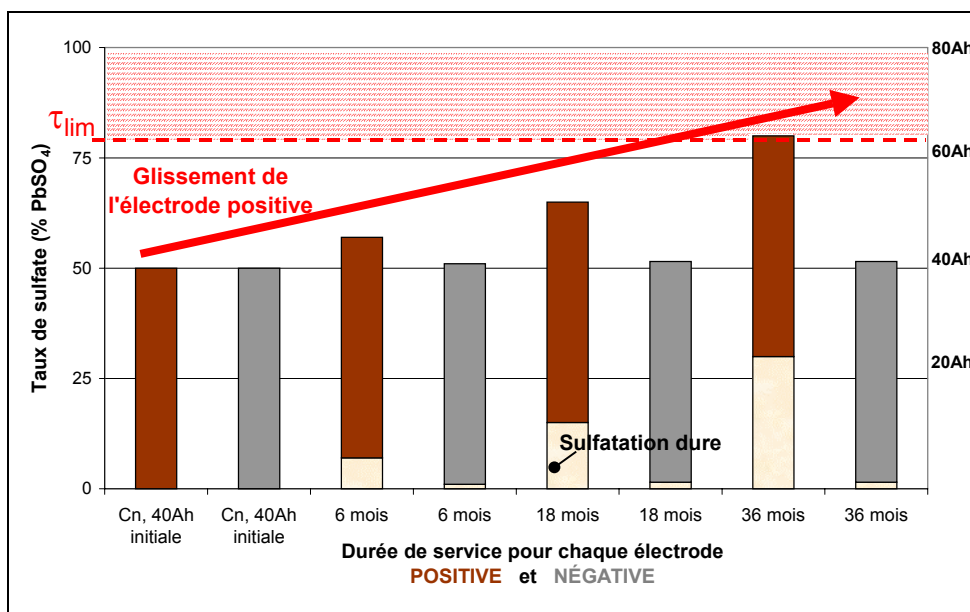


Figure 83 : Possibilité d'un glissement pour l'une des électrodes de la capacité nominale et taux d'utilisation des matériaux actifs associés, en fin de décharge. Existence d'un taux limite. La capacité nominale est supposée ici fixe de 40Ah, sachant qu'en réalité elle est variable de $\pm 5\%$

V.2.6.2. Taux d'utilisation limite et modèle proposé

Au-delà de ce principe nous pensons à un modèle d'évolution de la capacité de l'électrode positive d'un accumulateur au plomb au cours de sa vie (Figure 84), qui rejoindrait les travaux des thèses de J. Bakima [78] et de F. Mattera [79]. Leurs résultats sont liés à des conditions expérimentales différentes mais menant chacune à des taux d'utilisation extrême. Dans les deux cas, ces taux d'utilisation extrême de la matière active positive se sont révélés de l'ordre de 70%.

Pour obtenir de tels résultats, J. Bakima a forcé l'électrolyte à travers le matériau actif. Ce transport de matière par convection⁴¹ repousse la limite haute associée au transport par diffusion. Le résultat obtenu (70%) correspond par ailleurs à la valeur théorique qu'il prévoit par un modèle de taux de décharge maximum. Son étude se positionne donc à la frontière de la zone inaccessible de la Figure 84, sur la droite (DE).

F. Mattera, pour sa part, a étudié des accumulateurs vieillis sur des installations photovoltaïques. Ces accumulateurs, en fin de vie, présentaient une capacité résiduelle proche de zéro et des taux de sulfatation dure avoisinant 70%. Ces taux d'utilisation extrême sont dus à un effet accumulatif de sulfatation dure, sous décharges profondes répétées et charges insuffisantes. Son étude se positionne donc au point E de la Figure 84.

⁴¹ Circulation à travers le poreux sous un gradient de pression.

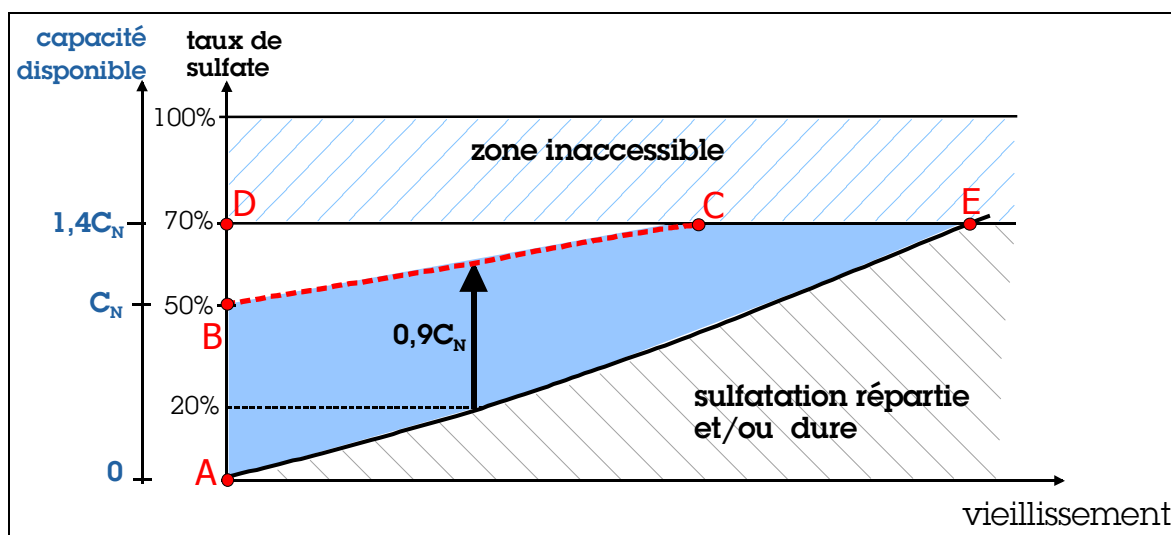


Figure 84 : Évolution de la capacité de l'électrode positive d'un accumulateur au plomb au cours de sa vie. Existence d'un taux limite d'utilisation des matériaux actifs, proche de 70%, associé à une zone inaccessible. La frontière en pointillés (points B à C) symbolise la limite due à la diffusion au sein des pores. La distance AD correspond à la capacité qu'il serait possible d'obtenir si la diffusion n'était pas limitative, avec un accumulateur de capacité nominale C_N et une sulfatation initiale infime. Au cours de sa vie, l'accumulateur peut délivrer encore de 90% de C_N tout en ayant un taux de sulfatation dure d'environ 20% (distance FG)

V.2.6.3. Études expérimentales illustrant ce modèle

Nos études se positionnent à des points intermédiaires, qui nous ont amené à poser ce modèle pour l'électrode positive. Ce modèle paraît également applicable à l'électrode négative mais avec une limite, due à la diffusion, inférieure.

- Reprenons le test de décharge réalisé sur la batterie 34 (cf. V.2.5.1, p.142), laissée $20,5 \pm 1$ mois en autodécharge circuit ouvert à l'ambient :
 - avant la décharge, les milieux des plaques internes positives et négatives devaient comporter une sulfatation (répartie, par autodécharge) initiale de :

$$\text{PbSO}_4 \text{ positive} \approx 45\% \text{ et } \text{PbSO}_4 \text{ négative} \approx 20\%$$
 - après la décharge, les milieux des plaques internes positives et négatives devaient comporter une sulfatation finale de :

$$\text{PbSO}_4 \text{ positive} \approx 57\% \text{ et } \text{PbSO}_4 \text{ négative} \approx 59\%$$

Cette sulfatation finale atteinte, pour le milieu de plaque interne, correspond au point G de la Figure 84, en partant de points (F) de sulfatation initiale de 45% (plaque positive) et 20% (plaque négative). Ce point G caractérisant la limite due à la diffusion.

Le modèle de la Figure 84 est applicable localement.

• Reprenons les essais d'autodécharge en enceinte thermique à 60°C (cf. Figure 72, p.134). Nous avons vu que des taux d'utilisation étaient de 70% du dioxyde de plomb et de 60% du plomb métallique spongieux, pour des échantillons pris au milieu de plaques internes.

Un tel essai revient à repousser la frontière (BC) de limitation par diffusion (Figure 84), et nous recoupons notre résultat obtenu de 70% d'utilisation sur la plaque positive, à celui de 70% obtenu par J. Bakima [78] en réalisant une convection forcée d'électrolyte, à travers l'électrode positive. Pour l'électrode négative, le taux d'utilisation limite que nous avons obtenu avoisine les 60%.

• Relativement aux deux tests de décharge avec la batterie 06 : si nous l'avions démontée et analysée après le 1^{er} test de décharge, nous aurions certainement mesuré plus que 50% de sulfate par électrode et après la recharge (phase C), nous aurions probablement trouvé 5 à 10% encore présents (notamment à la positive), alors que le 2nd test donne ensuite 43Ah. Précisons qu'après avoir été rechargée une 3^{ème} fois (cf. IV.4 : 1A-14V-75mA ; 55,3Ah reçus) nous l'avons démontée puis analysée et que 6,8% de sulfate de plomb étaient présents à l'électrode positive.

‡ D'où les résultats

℞₉ - Le "test de décharge" n'est pas un indicateur fiable pour jauger l'efficacité de Recharges Périodiques et estimer un taux d'autodécharge.

℞₁₀ - Après une charge complète, une batterie peut à la fois comporter un taux de sulfatation résiduel significatif, pouvant atteindre 7%, et restituer une capacité supérieure ou égale à sa capacité nominale. L'explication venant d'un glissement du taux d'utilisation de la matière active.

V.3. AUTODÉCHARGE EN FAIBLE MAINTIEN 1mA ET 4mA

L'étude menée au IV.2.3, à $23 \pm 3^\circ\text{C}$, montre que les besoins en recharge des batteries en Faible Maintien 1mA sont très proches de ceux en circuit ouvert, en terme d'ampères-heures rechargeables, des taux d'autodécharge qui s'en déduisent, des coefficients de récupération (cf. IV.2.3.3). Dans le cas du Faible Maintien 4mA, le besoin en recharge apparaît notablement inférieur.

Cette étude s'était achevée par la présentation des taux de sulfate de plomb des batteries 22 (4mA) et 28 (1mA), à l'issue du dixième niveau haut (cf. Figure 52, p.110). Pour les 2x2 batteries restantes, l'expérimentation a été poursuivie. Nous les avons laissées en niveau bas et après 71 jours, une batterie de chaque banc a été démontée. Dans ce paragraphe, ce sont principalement ces résultats que nous allons exposer.

V.3.1. ÉVOLUTIONS DES TENSIONS ET DES TAUX DE SULFATE SUR 71 JOURS

À nouveau, présentons l'ensemble de nos mesures pour en discuter au V.3.2.

V.3.1.1. Évolution des tensions

Sachant que les comportements en tension des batteries en circuit ouvert et sous Faible Maintien 1mA sont proches, nous avons décidé de synchroniser des lâchés (circuit ouvert) à la phase de 71 jours sous Faible Maintien 1mA et 4mA. Cette disposition permet de s'affranchir des effets de la température, qui seraient à l'origine de différences de comportements entre ces trois essais. Des évolutions des tensions pour ces trois essais sont reportées sur la Figure 85.

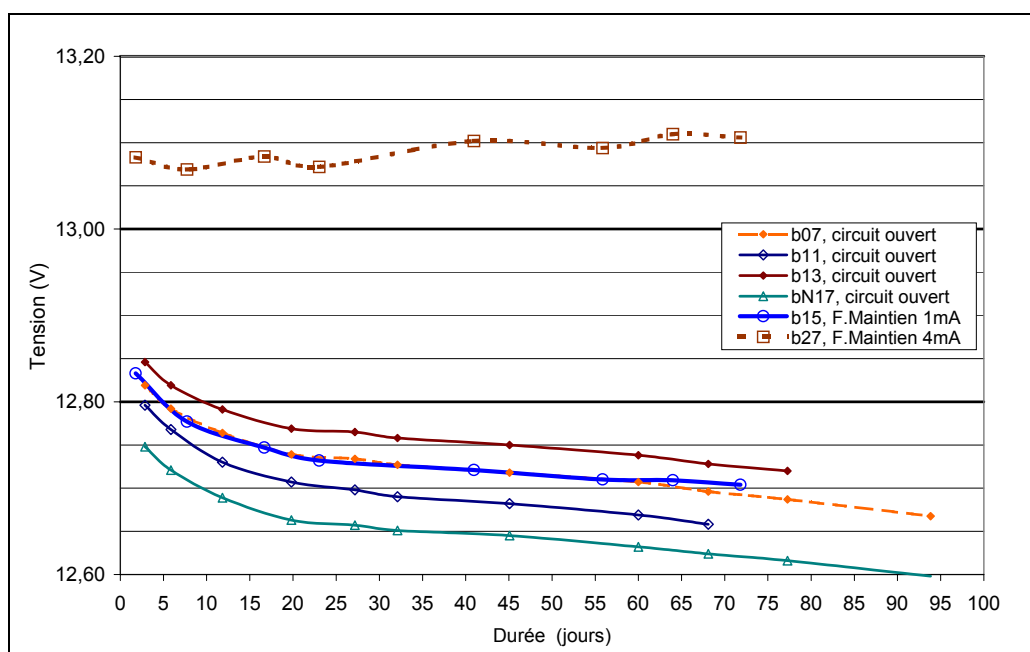


Figure 85 : Évolution des tensions de batteries en Faible Maintien 1mA et 4mA et en circuit ouvert, à température ambiante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, sur 71 jours

La tension de la batterie en Faible Maintien 1mA décroît mais plus lentement à partir du 55^{ème} jour que celle d'une batterie en circuit ouvert. Cette observation confirme le comportement présenté Figure 63, p.123. L'application d'un courant de 1mA semble insuffisante pour compenser le courant d'autodécharge, cas de figure qui avait été envisagé au paragraphe I.2.4.3, p.17.

La tension de la batterie en Faible Maintien 4mA oscille, dans un intervalle {13V ; 13,1V} en fonction de la température ambiante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Malgré ces oscillations, il apparaît que la tension globalement n'est pas décroissante. L'état de charge semble donc maintenu. Pour le vérifier, trois opérations sont envisageables :

- faire un lâché depuis sa tension de maintien sur 48h ou plus,
- effectuer un test de décharge (point considéré ultérieurement),
- démonter la batterie et analyser les taux de sulfate de plomb après 71 jours. C'est l'option que nous avons retenue pour cette étude de caractérisation du niveau bas.

V.3.1.2. Évolution des taux de sulfate de plomb

Suivant l'hypothèse que les batteries d'un même test comportent à un instant donné des taux de sulfate similaires, l'évolution de la sulfatation après 71 jours de niv_B va pouvoir être estimée. La Figure 86, présente l'analyse des échantillons des batteries 15 et 27.

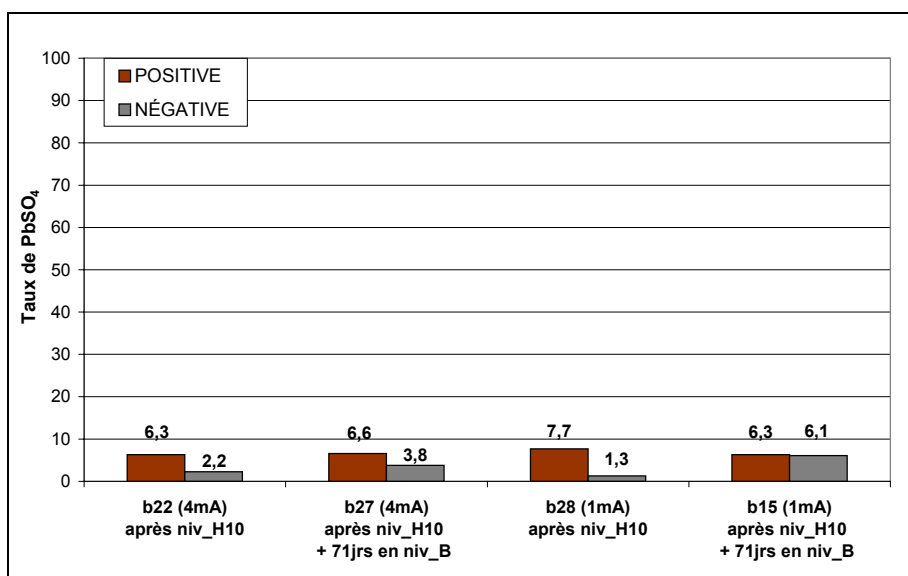


Figure 86 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour des batteries en FMARP 4mA (b22, b27) et 1mA (b28, b15)

Ces dosages marquent un point important dans notre caractérisation. Ils confirment notamment la présence d'une sulfatation dure.

Avant d'en discuter, regardons comment ont évolué les polarisations de la batterie 27, sous 4mA et celles de la batterie 15, sous 1mA.

V.3.1.3. Évolutions des polarisations sur 71 jours

La technique de mesure est identique à celle utilisée au V.2.1.4. Pour la batterie 27, les polarisations oscillent de la même façon que la f.e.m.. Les polarisations négatives fluctuent moins que les positives. Pour une température ambiante de $23 \pm 1,5^\circ\text{C}$, les polarisations de l'électrode positive évoluent dans une plage de 40 à 50mV, au dessus du potentiel en circuit ouvert⁴² (Tableau 21).

La pratique d'un tel mode de maintien en charge (Faible Maintien 4mA) permet donc de se placer dans la zone des potentiels où la corrosion serait minimale (cf. relation (21), p.69).

Polarisations en Faible Maintien 4mA					Polarité	
Durée niv B	temp ambiante	Batt. Testée	Tension	Polar. batt / élt	NEG	POS
1,8 jrs	22 °C	27	13,083 V	45,5 mV	-1,5	44,0
7,7 jrs	24 °C	27	13,069 V	43,8 mV	-0,4	43,5
13,0 jrs	22 °C	27	13,109 V	49,8 mV	1,2	49,3
41,0 jrs	23 °C	27	13,102 V	48,7 mV	0,4	49,0
56,7 jrs	23 °C	27	13,093 V	47,2 mV	0,3	47,7
69,9 jrs	23 °C	27	13,112 V	50,3 mV	0,7	51,1

Tableau 21 : Polarisation des demi-éléments de la batterie 27 (4mA), relevées sur 70jrs avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V

Pour une température ambiante de $23 \pm 1,5^\circ\text{C}$, l'évolution des polarisations positives et négatives du pseudo-élément de la batterie 15 suggère une décharge (Tableau 22). Le fait de mesurer pour la positive une polarisation de +4,9mV après 1,8jr doit être attribué à la poursuite de son lâché de tension depuis 13,8V (après le niv_H₁₀). Cette polarisation est mesurée par rapport au potentiel décrit en note⁴².

Polarisations en Faible Maintien 1mA					Polarité	
Durée niv B	temp ambiante	Batt. Testée	Tension	Polar. batt / élt	NEG	POS
1,8 jrs	22 °C	15	12,833 V	3,8 mV	0,4	4,9
7,7 jrs	24 °C	15	12,777 V	- 4,8 mV	1,0	-3,0
13,0 jrs	22 °C	15	12,752 V	- 9,7 mV	2,6	-7,7
41,0 jrs	23 °C	15	12,721 V	- 14,8 mV	2,3	-11,5
56,7 jrs	23 °C	15	12,709 V	- 16,8 mV	2,4	-13,3
69,9 jrs	23 °C	15	12,706 V	- 17,3 mV	2,9	-13,4

Tableau 22 : Polarisation des demi-éléments de la batterie 15 (1mA), relevées sur 70jrs avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V

Traçons l'évolution des polarisations de la batterie 15, en ajoutant également celles précédemment étudiées en circuit ouvert (moyennes des batteries 07 et 12, Figure 77, p.139).

⁴² Précisément ici, le potentiel en circuit ouvert de l'électrode positive du pseudo-élément de la batterie 04, lorsque sa f.e.m. est de 12,810V (notons le Ep₀₄). Nous avons vu au V.2.4, p.138, que le potentiel de l'électrode positive lors d'un lâché de tension n'est jamais réellement stabilisé. C'est le cas de la batterie 04, ôtée du banc de floating pour la mesure. Toutefois, après 30jrs de mise en circuit ouvert, le régime de décroissance du potentiel d'électrode positive a diminué d'un ordre de grandeur. Le potentiel de l'électrode positive s'établit alors à 8mV sous Ep₀₄.

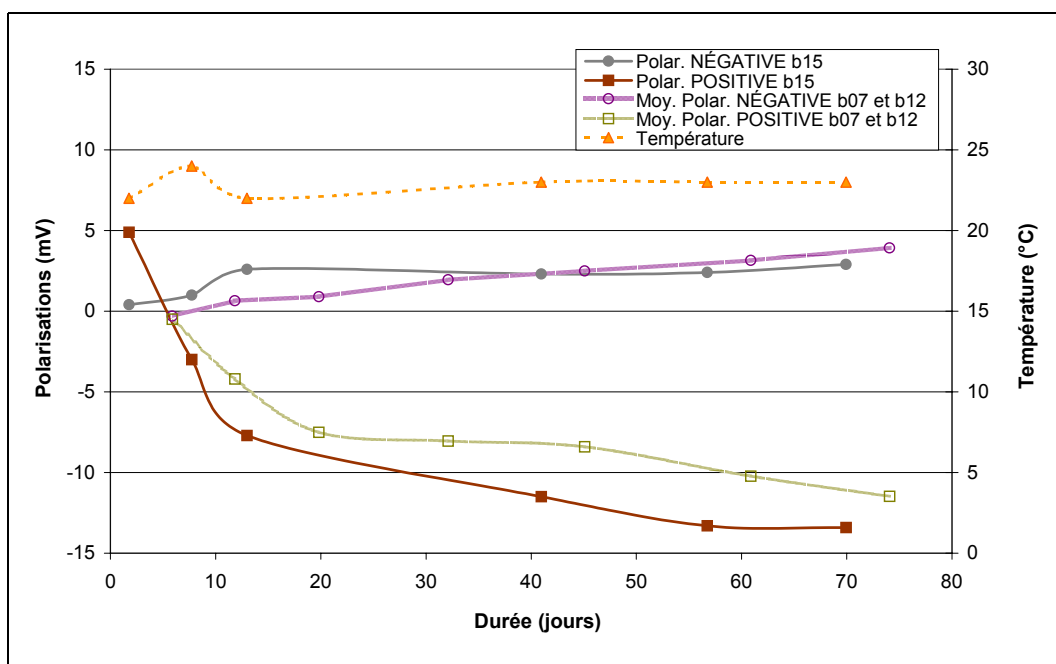


Figure 87 : Évolution des polarisations des demi-éléments de la batteries 15, associée au Tableau 22, relevées avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V, comparativement aux polarisations moyennes des batteries 07 et 12, issues de la Figure 77, p.139

Tout comme pour une batterie en circuit ouvert, le potentiel de l'électrode négative de la batterie 15 (E_{15}^-) semble rejoindre, après 10jrs, un "potentiel stabilisé". Par contre E_{15}^- reste stabilisé plus longtemps que ne l'a été le potentiel négatif des batteries en circuit ouvert.

Pour l'évolution de E_{15}^+ , il aurait été utile d'avoir un point supplémentaire entre le 12^{ème} et le 40^{ème} jour, pour observer un éventuel palier comme pour le potentiel positif des batteries en circuit ouvert. Mais on peut aussi se demander si l'application de 1mA ne ralentit pas la phase transitoire ② (cf. Figure 76, p.138), et que le palier débute ici vers le 55^{ème} jour.

V.3.2. DISCUSSIONS RELATIVES AU PARAGRAPHE V.3.1

Électrode positive

Les Faibles Maintiens 4mA et 1mA permettent de maintenir l'électrode positive en charge : celle-ci ne s'est pas davantage sulfatée après 71jrs sous courant constant (cf. Figure 86). Ce résultat quel que peu attendu pour le Faible Maintien 4mA, l'est beaucoup moins pour le 1mA. En effet, sur la Figure 87, l'observation de la "chute" du potentiel positif pourrait laisser penser à une décharge des plaques positives.

L'interprétation de ces deux résultats, conjuguée à ceux du V.2.4 est que le potentiel d'électrode positive mettrait environ 55 jours pour rejoindre son potentiel stabilisé, en l'occurrence un potentiel mixte en Faible Maintien 1mA (cf.I.3.5, p.22 et Figure 10, p.25).

Puisque les plaques positives sous 1mA ne s'autodéchargent pas, celles sous 4mA pourraient être considérées comme en surcharge. L'intérêt du Faible Maintien 4mA serait alors de placer le potentiel d'électrode dans la zone du minimum de corrosion.

Électrode négative

À l'électrode négative, les Faibles Maintiens 4mA et 1mA ne suffisent pas à contrer les courants d'autodécharge, associés aux polarisations sous 4mA et 1mA (cf. relation (18), p.51).

Sous 1mA, environ 5% de sulfatation est apparue en 71jrs, contre 1,5% sous 4mA. On obtient donc un taux d'autodécharge à l'électrode négative autour de 5% de C_N par mois en Faible Maintien 1mA et un taux d'autodécharge d'environ 1,5%. C_N /mois en Faible Maintien 4mA. Cette analyse rejoint les ordres de grandeur obtenus à partir de coefficients de récupération, qui avaient permis d'avancer le résultat \mathfrak{R}_5 , p.109 : *"les taux d'autodécharge correspondants (i.e. linéarisation) sont de 4,75%. C_N pour les niveaux bas circuit ouvert et FMARP 1mA et 3,25%. C_N pour du FMARP 4mA, par mois, sous 23°C ambiants"*.

Le résultat \mathfrak{R}_5 se voit précisé, en définissant les taux d'autodécharge par électrode :

\mathfrak{R}_{11} - En Faible Maintien 1mA, pour une température ambiante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, le taux d'autodécharge est d'environ 10%. C_N sur 71jrs à l'électrode négative ; à l'électrode positive, l'autodécharge est non mesurable.

\mathfrak{R}_{12} - En Faible Maintien 4mA, pour une température ambiante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, le taux d'autodécharge est de l'ordre de 2 à 3%. C_N sur 71jrs à l'électrode négative ; à l'électrode positive, l'autodécharge est non mesurable.

Le profil de la tension en Faible Maintien 1mA (cf. Figure 85, p.150), très proche des lâchés des batteries du banc intermittent, correspond bien au déplacement des potentiels d'électrode positive et négative (demi-éléments, Figure 87). Toutefois, cela ne signifie pas que les deux électrodes s'autodéchargent : les plaques positives, pour 1mA à $23 \pm 2^\circ\text{C}$, ne se sulfatent pas.

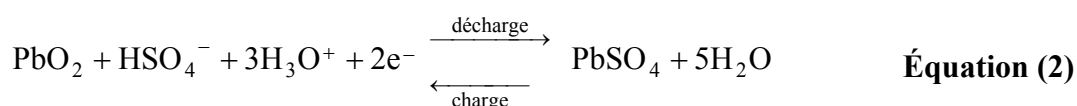
V.3.3. DYNAMIQUE DES POTENTIELS D'ÉQUILIBRE ET MIXTE SOUS FAIBLE COURANT CONSTANT

L'application d'un faible courant de maintien, de l'ordre de grandeur des courants secondaires présente une certaine originalité, touchant directement à la notion de dynamique du potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction. La vocation de ce paragraphe est d'illustrer cette dynamique, qui est un point délicat, en essayant une nouvelle fois de ne pas entrer dans une mise en équations théorique, qui nous ferait sortir du contexte de cette thèse.

V.3.3.1. Illustration

Cette partie s'appuie pleinement sur les aspects et les figures exposés au I.3.5 ; et de même, nous raisonnerons ici sur un élément de 2V. Sont donc bien distinguées, les notions de potentiel d'équilibre **d'une** réaction, de potentiel mixte, de potentiel en circuit ouvert.

Considérons le maintien de l'électrode positive. La réaction d'oxydoréduction (2), de la matière active positive est :



Illustrons la dynamique du potentiel d'équilibre de la réaction (2), au fil d'une recharge. L'état initial, d'équilibre, doit être posé, par le biais de la Figure 88.

Imaginons un élément depuis quelques jours en circuit ouvert, déjà un peu déchargé, mais tel que son potentiel d'équilibre (réaction (2)) à l'électrode positive soit stabilisé. Ce potentiel d'équilibre, stabilisé, est noté " $E_{\text{éq}}^0$ ". Les deux courants secondaires de l'électrode positive (cf. II.2.1.4, p.48), constituent un seul courant parasite, noté " i_{para}^+ ". Les ordres de grandeur des courants ont été respectés vis-à-vis du Tableau 9, p.50 et Figure 18 p.49. Ce courant augmente avec la température, notée " θ ".

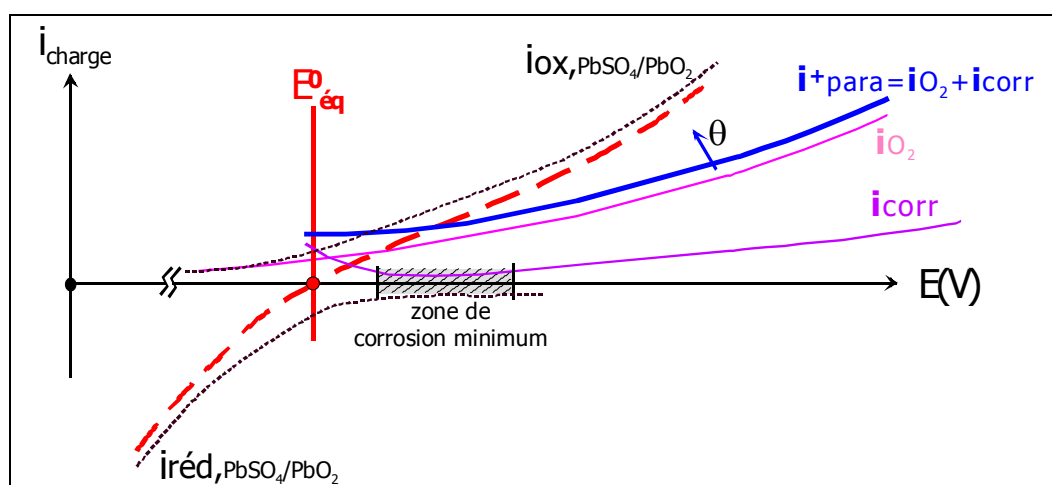


Figure 88 : Courbes intensité-potential à l'électrode positive des courants secondaires et de la réaction d'oxydoréduction (2) ; et potentiel d'équilibre de la réaction (2), $E_{\text{éq}}^0$

Rechargeons alors cet élément. En fin de charge "complète", les paramètres courant et tension sont constants. Le potentiel de l'électrode positive $E_{\text{éq}}^{\text{ch}}$ est plus élevé que $E_{\text{éq}}^0$ mais constant. L'état de l'électrode étant supposé stationnaire, le bilan de la réaction charge/décharge est nul, c'est-à-dire que la caractéristique charge/décharge coupe l'axe des potentiels en $E_{\text{éq}}^{\text{ch}}$, qui est donc bien un potentiel d'équilibre.

Précisons que le courant total traversant l'interface réactionnelle est alors strictement égal au courant parasite i_{para}^+ . Le déplacement vers la droite du potentiel d'équilibre de l'équation (2), peut s'interpréter par un abaissement de la courbe $i_{\text{ox,PbSO}_4/\text{PbO}_2}$, les cristaux de sulfate se faisant plus rares⁴³ (Figure 89). Ce déplacement du potentiel d'équilibre à une nouvelle valeur ($E_{\text{éq}}^{\text{ch}}$) est également illustrée par D. Berndt [22].

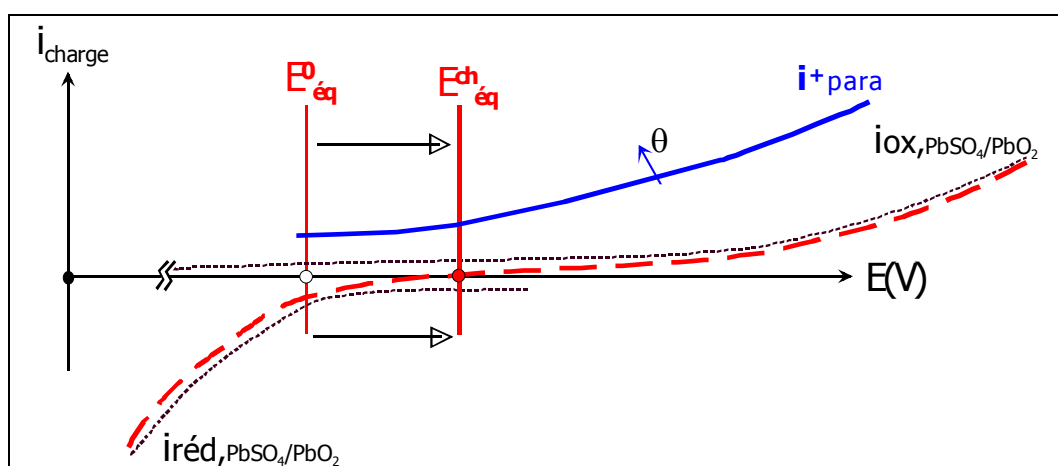


Figure 89 : Évolution de la courbe intensité-potentiel de la réaction d'oxydoréduction (2) en fin de charge, et dynamique du potentiel d'équilibre de la réaction (2)

Afin de simplifier les notations et les appellations, imaginons qu'au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}^{\text{ch}}$ le courant soit de 4mA pour une température θ_1 (Figure 90). Ce courant est à présent maintenu constant, l'élément étant tout juste chargé. À partir de la relation (18), p.51, écrite pour un courant constant I de 4mA et en tenant compte de l'influence de la température, il vient :

$$I = i_{\text{para}}^+(E_{\text{éq}}^{\text{ch}}, \theta_1) + i_{\text{MA}}^+(E_{\text{éq}}^{\text{ch}}, \text{EdC}^+_1) \quad \text{avec } I = 4\text{mA} \quad \text{et} \quad i_{\text{MA}}^+(E_{\text{éq}}^{\text{ch}}, \text{EdC}^+_1) = 0$$

⁴³ Voir aussi le paragraphe suivant V.3.3.2, sur le caractère utopique d'une charge complète ; le processus de fin de charge a également été illustré Figure 15, p.45, et le courant $i_{\text{ox,PbSO}_4/\text{PbO}_2}$ correspond à la réaction redox (2), dans le sens de la charge.

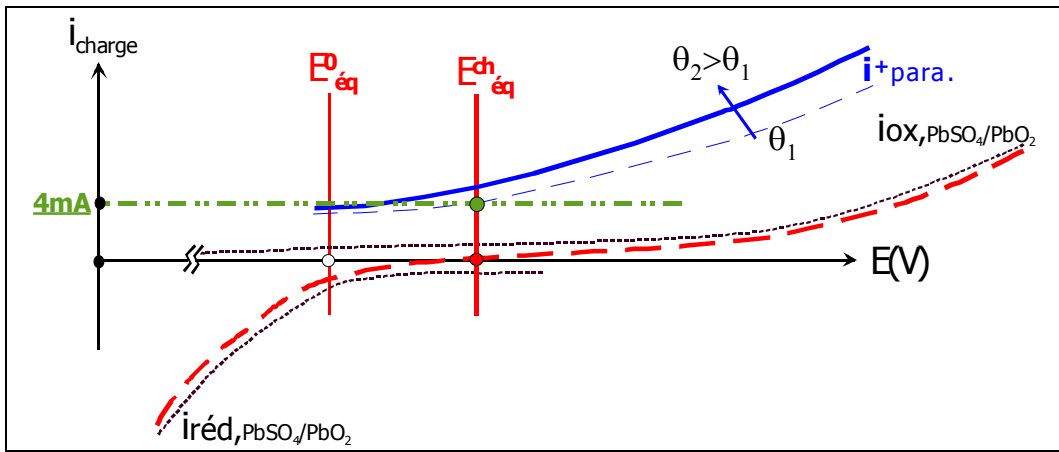


Figure 90 : Augmentation de température influençant la courbe intensité-potential de la réaction parasite. i^+_{para} devient supérieur au courant constant appliqué (4mA). L'équilibre est rompu

L'augmentation de la température (à θ_2) rend le courant de 4mA insuffisant pour alimenter le courant parasite. Un potentiel mixte E^{ch1}_{mixte} va alors s'établir, sous le potentiel $E^{ch}_{éq}$ (Figure 91). Ce potentiel mixte étant tel que :

$$I = i^+_{para}(E^{ch1}_{mixte}, \theta_2) + i^+_{MA}(E^{ch1}_{mixte}, EdC^+_1)$$

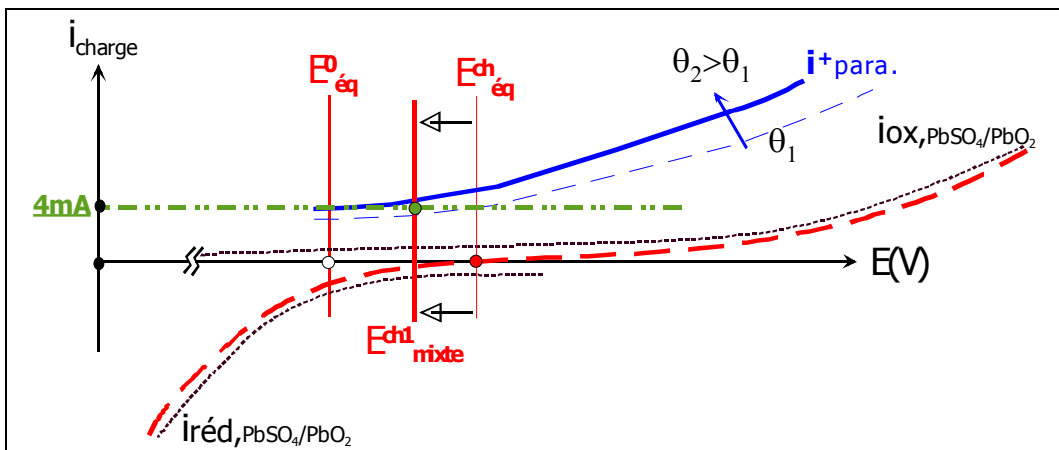


Figure 91 : Établissement d'un potentiel mixte, sous le potentiel $E^{ch}_{éq}$ lorsque le courant constant appliqué (4mA) ne permet plus d'alimenter la totalité du courant parasite. L'élément s'autodécharge et le courant $i_{ox, PbSO_4/PbO_2}$ va alors évoluer

Ci-contre, un zoom de la Figure 91, au voisinage du potentiel mixte. La part de courant parasite excédant 4mA provoque une décharge de la matière active.

L'élément s'autodéchargeant progressivement, la courbe i_{ox} remonte et le potentiel $E^{ch}_{éq}$ diminue (i.e. un EdC^+_2), pour revenir dans une configuration équivalente à la Figure 90, pour θ_1 .

Dès que la température diminue (retour à θ_1 par exemple), le potentiel $E^{ch}_{éq}$ augmente de nouveau.

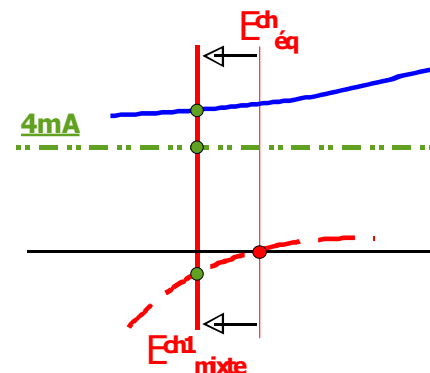


Figure 92 : Zoom du potentiel mixte établi pour un maintien insuffisant

Lorsqu'un courant constant de charge est appliqué, le potentiel $E_{\text{eq}}^{\text{ch}}$, qui est le potentiel d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction (2) (appelé aussi dans la littérature anglo-saxonne potentiel "réversible"), présente une dynamique et suit les variations thermiques. Cette dynamique traduit la fluctuation du potentiel mixte de l'électrode, qui dépend directement de l'évolution des courants secondaires lors de variations thermiques.

Entre deux états stables, associés à deux températures, on observe un régime transitoire caractérisé par un potentiel mixte glissant. Le sens de ce glissement est inverse de celui de la variation de température, au sens qu'une diminution de température entraîne une augmentation du potentiel de l'électrode positive. À chaque nouvel état stable est associé un nouvel état de charge. Ces états de charge sont élevés, tant que $E_{\text{eq}}^{\text{ch}}$ reste supérieur à E_{eq}^0 . Ces états de charge élevés restent proches, même si les potentiels d'équilibre qui les caractérisent peuvent varier de façon sensible.

V.3.3.2. Charge complète théorique

Il nous paraît utile, à ce stade, de souligner le caractère utopique que revêtirait un état de "charge complète", non pas au sens des normes (cf. IV.1.1.3), mais au sens où la totalité du matériau d'électrode serait à l'état chargé, c'est-à-dire qu'il n'existerait plus, au sein de cette électrode, aucun produit de décharge (i.e. 0% de sulfate de plomb).

Dans de telles conditions, le courant d'oxydation i_{ox} de la réaction de charge/décharge serait réduit à zéro quel que soit le potentiel, puisqu'aucun réactif (les produits de décharge) ne serait présent pour alimenter cette réaction (cf. I.3.5 et équation (22)). Pour un électrochimiste, cela revient à considérer que le courant d'oxydation est nul quelle que soit la surtension η puisque $[\text{réd}] = 0$.

$$i_{\text{ox}} = K^{\text{ox}} \cdot [\text{réd}] \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad \text{Équation (22)}$$

Imaginons maintenant une telle électrode à son équilibre. Il vient $i_{\text{ox}} + i_{\text{réd}} = 0$.

$$\text{Or : } i_{\text{ox}} = 0 \quad \forall \eta \Rightarrow i_{\text{réd}} = 0$$

$$\text{D'où : } K^{\text{réd}} \cdot [\text{ox}] \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) = 0$$

Ce qui impose : $\eta \rightarrow \infty$

Ainsi, sans même considérer l'existence des réactions secondaires, une électrode positive ne contenant plus aucun matériau à l'état déchargé, ne trouverait donc son équilibre qu'à un potentiel tendant vers l'infini. Un état de charge strictement égal à 100% est donc impossible.

V.3.3.3. Observations expérimentales

C'est justement cette dynamique du potentiel mixte qui s'observe Figure 85, p.150 en Faible Maintien 4mA. Pour mieux l'illustrer nous en avons effectué une acquisition sur 10 jours (en début d'automne, les températures ont chuté de 23 à 17°C), à l'aide de la carte de conditionnement et du dispositif détaillés au III.3.1.2, p.78.

Au début de l'acquisition, la tension en charge (sous 4mA) de la batterie est relevée, et les polarisations de son pseudo-élément, par rapport aux demi-éléments des deux batteries de référence sont notées, lesquelles seront retranchées aux mesures. L'état initial est donc :

$$\{ U^{ch}_0 = 13,044V ; pol.^+_0 = 0mV ; pol.^-_0 = 0mV ; \theta_0 = 24^{\circ}C \}$$

Après 10 jours, l'état final est de :

$$\{ U^{ch}_1 = 13,199V ; pol.^+_1 = 29,5mV ; pol.^-_1 = -0,6mV ; \theta_1 = 18^{\circ}C \}$$

Les 2 batteries de référence ont vu leur f.e.m. chuter sur les 10 jours d'observation. La batterie de référence positive était à 12,564V au début et a fini à 12,545V ; celle utilisée pour référence la négative a varié de 12,714V à 12,693V. Ces variations provoquent une erreur (dérive sur 10 jours) inférieure à 3mV pour les polarisations positive et négative. Cette erreur est négligeable pour la polarisation positive mais doit être considérée pour l'observation de la polarisation négative, qui n'a évolué que de 0,6mV. L'acquisition des polarisations, sous 4mA, à température ambiante a donné (Figure 93) :

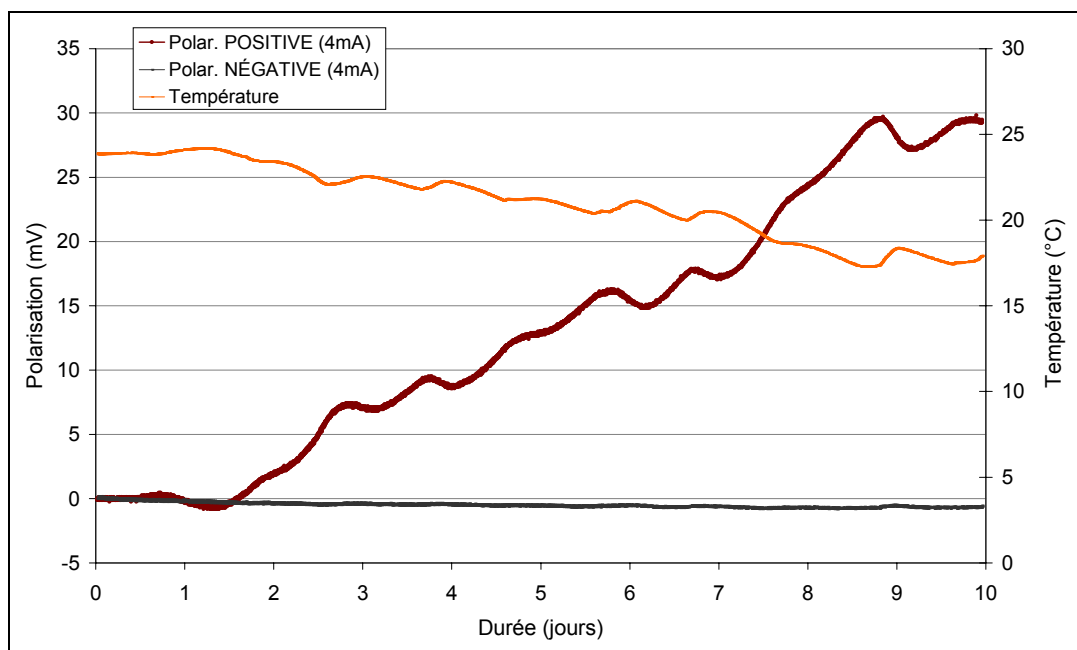


Figure 93 : Suivi de la dynamique du potentiel mixte de l'électrode positive sur 10 jours, en fonction des variations thermiques de la batterie, pour un faible courant de maintien de 4mA

La très faible évolution du potentiel négatif s'explique en partie par la réaction de recombinaison de l'oxygène sur les plaques négatives (cf. II.2.1.2, p.46), qui impose le potentiel mixte ; la réaction secondaire de production d'hydrogène est de plus faible proportion. En revanche, comme développé au V.3.3.1 ci-dessus, le potentiel positif qui était initialement stabilisé évolue constamment pendant ces 10 jours, avec la température.

V.3.4. ÉVOLUTION DES TAUX DE SULFATE SUR 1 AN EN FAIBLE MAINTIEN

Quatre batteries du 1^{er} lot ont été soumises à un faible courant de maintien pendant une année. Quatre courants ont été choisis :

1mA – Batterie 41 ; 2mA – Batterie 42 ; 4mA – Batterie 43 ; 8mA – Batterie 44

Nous avons sciemment sélectionné des batteries déjà en autodécharge depuis la fabrication. Aussi, lorsque l'expérience a débuté, elles avaient déjà $7,5 \pm 1$ mois d'autodécharge à température ambiante. Au début de l'expérience, les f.e.m. des quatre batteries étaient comprises entre 12,610V et 12,650V. Lors de la mise sous courant, les tensions de toutes les batteries ont commencé à augmenter, sur plusieurs jours. Les "tensions de charge" atteintes après une année à température ambiante de $23 \pm 4^\circ\text{C}$, étaient à 23°C de :

12,440V (b41, 1mA) ; 12,672V (b42, 2mA) ; 12,880V (b43, 4mA) ; 13,076V (b44, 8mA)

Après ces 356jrs de très faible charge à courant constant, les batteries sont retirées et démontées pour analyser leur sulfatation (Tableau 23). À partir de la Figure 71, p.133 nous avons une bonne connaissance du taux de sulfate présent avant d'appliquer ces courants. De même, nous connaissons aussi le taux équivalent en circuit ouvert après 356jrs.

Taux de PbSO4					type de plaque	Prise d'échantillon
Batterie	Lot	Historique avant mise en service (ETAT INITIAL)	Service effectué	Durée de service à l'ambient (jours)	NEG	POS
					milieu	milieu
41	1	7,5 mois autodc à l'ambient	Soumise à I=Cst=1mA pendant 1 an	356	16,8	24,0
42	1	7,5 mois autodc à l'ambient	Soumise à I=Cst=2mA pendant 1 an	356	11,5	19,1
43	1	7,5 mois autodc à l'ambient	Soumise à I=Cst=4mA pendant 1 an	356	1,9	8,6
44	1	7,5 mois autodc à l'ambient	Soumise à I=Cst=8mA pendant 1 an	356	1,4	4,8
34	1	20,5 mois d'autodécharge à l'ambient	Aucun	613	19,9	45,6
T02	1	9,5 mois autodc à l'ambient	Aucun	297	19,4	37,6

Tableau 23 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour des batteries laissées en autodécharge à l'ambient et des batteries rechargées pendant 356jrs à faible courant constant, après une 1^{ère} période de 7,5 mois en circuit ouvert

Reportons ces valeurs sur la Figure 71, afin de percevoir l'effet de ces courants sur l'électrode positive (Figure 94) et l'électrode négative (Figure 95).

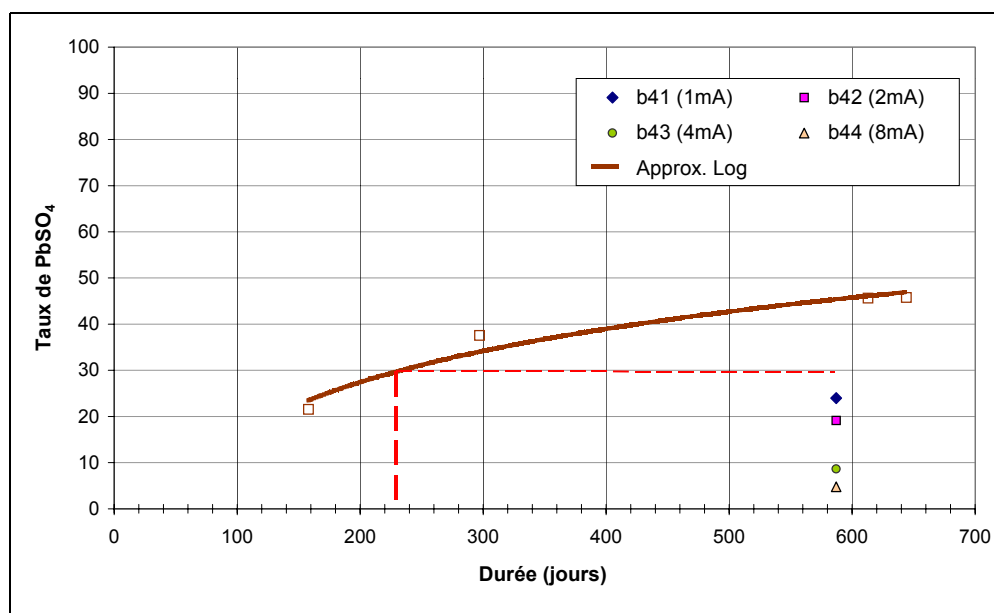


Figure 94 : Évolution des taux de sulfate de plomb à l'électrode positive, de 4 batteries soumises pendant 1 an à un faible courant constant (de 1mA à 8mA), avec initialement une autodécharge (sulfatation) de 231jrs. Sur 1 an, la température ambiante était de $23 \pm 4^\circ\text{C}$. Figure associée au Tableau 23

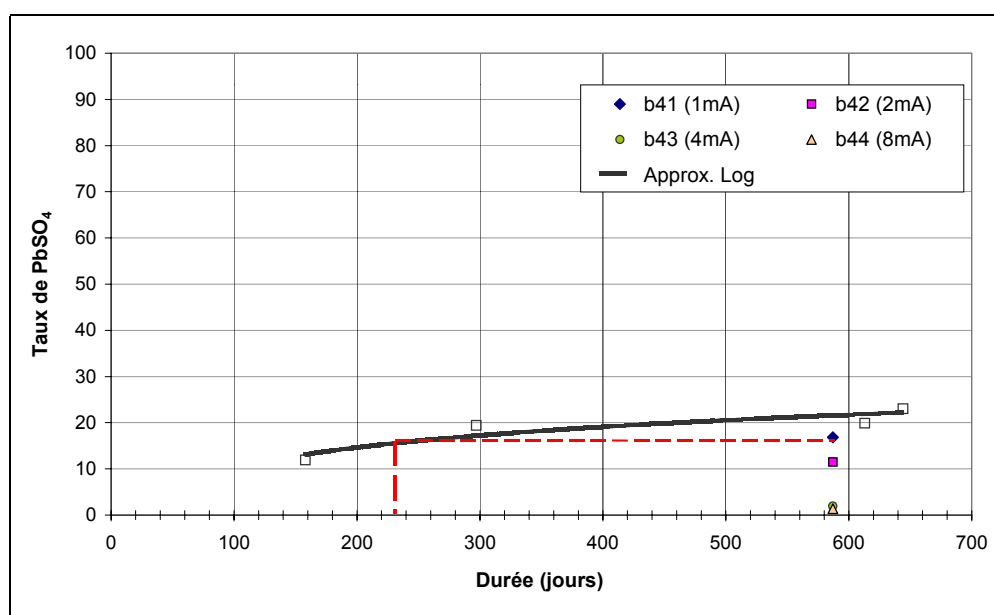


Figure 95 : Évolution des taux de sulfate de plomb à l'électrode négative, de 4 batteries soumises pendant 1 an à un faible courant constant (de 1mA à 8mA), avec initialement une autodécharge (sulfatation) de 231jrs. Sur 1 an, la température ambiante était de $23 \pm 4^\circ\text{C}$. Figure associée au Tableau 23

Sous l'hypothèse que toutes ces batteries comportent initialement une même teneur en sulfate de plomb, il ressort de ces deux figures que dans le cas le moins favorable, c'est-à-dire électrode négative sous 1mA, la sulfatation a été bloquée et que, pour tous les autres cas, une recharge des matériaux actifs au moins partielle, s'est effectuée. Une nuance peut être faite pour la batterie 41 (1mA), qui sur un 1 an, a vu sa tension de charge diminuer (et donc sa f.e.m.). Les incertitudes liées à sa teneur en sulfate initiale et à l'échantillon dosé sur le milieu de plaque d'un élément, empêchent d'apprécier cette autodécharge (qui peut ne concerner qu'une seule électrode).

En ramenant ces résultats à ceux obtenus avec des batteries de nos bancs expérimentaux en FMARP 1mA et 4mA, un point est à souligner :

- Tableau 23, après 7,5 mois en circuit ouvert puis 356jrs sous 4mA, la batterie 43 comporte 1,9% de PbSO₄ à électrode négative et 8,6% à l'électrode positive⁴⁴. Sur sa durée de service, elle a reçu au total 34,2Ah.

- Tableau 17, p.95 et Figure 46, p.103, les batteries en FMARP ont d'abord reçu une 1^{ère} charge d'environ 12Ah (après 9 mois d'autodécharge), puis au fil des cycles et après la dixième Recharge Périodique (i.e. le niv_H₁₀, soit 308jrs de maintien, cf. **Annexe 5**), les batteries en FMARP 4mA ont reçu en moyenne 53,8Ah et en FMARP 1mA, 44,3Ah. Après ce niv_H₁₀, deux batteries ont été démontées et analysées (cf. Figure 52, p.110).

Les durées de service des batteries en FMARP et des batteries 41 à 44 sont assez proches, c'est pourquoi nous comparons la sulfatation de deux d'entre elles et nous ajoutons la quantité d'électricité moyenne que fournirait un floating 13,4V (Tableau 24).

BATTERIE	HISTORIQUE ET SERVICE	AH RECHARGÉS	TAUX DE SULFATE DE PLOMB	
			Électrode négative	Électrode positive
43	<i>7,5 mois autodécharge à l'ambient. Puis, soumise à I=C^{te}=4mA pendant 356jrs</i>	34,2Ah	1,9%	8,6%
22	<i>9 mois autodécharge à l'ambient. Après une 1^{ère} charge d'environ 12Ah, 10 cycles en FMARP 4mA ont été effectués, sur 308jrs</i>	≈ 71Ah	2,2%	6,3%
Moyenne des batteries en floating 13,4V	<i>8 mois autodécharge à l'ambient. Après une 1^{ère} charge d'environ 12Ah, les batteries sont soumise à 13,4V pendant 338jrs</i>	≈ 97Ah	1%	6%

Tableau 24 : Comparaison des taux de sulfate de plomb d'une batterie soumise 1 an à 4mA et d'une batterie soumise 310jrs à un FMARP 4mA, pour des échantillons pris au milieu de plaques internes d'un élément

Cette comparaison illustre notamment le propos tenu en conclusion du Chapitre IV (p.121), annonçant que la fréquence des recharges pourrait être beaucoup faible. On constate en effet que les taux de sulfate sont comparables pour ces deux batteries alors que la batterie 22, contrairement à la batterie 43, a été soumise à dix phases de type niv_H.

Il est même surprenant de voir que le taux de sulfate de la batterie 43 soit de 2% à l'électrode⁴⁴ négative, sachant qu'après 71 jours de niv_B, l'électrode négative s'est déchargée de 3% de C_N (R₁₂, p.154).

Enfin, la quantité d'ampères-heures reçue par la batterie 43 est trois fois plus faible que celle fournie par un floating 13,4V, pour quasiment un même état de charge.

⁴⁴ À "l'électrode", au sens de : "l'échantillon pris, sur un élément de la batterie, au milieu d'une plaque interne de l'électrode".

V.3.5. INTÉRÊT D'UN MAINTIEN EN FAIBLE COURANT CONSTANT

Raisonnons sur un élément :

Illustrons la régulation du potentiel d'équilibre lors d'un faible maintien de type courant constant, tel que nous le supposons à partir des résultats précédents (par ex. après un an, sous 2mA). Nous nous limiterons à l'électrode positive, sachant que le raisonnement est similaire à l'électrode négative. Dans ce deuxième cas, on devra considérer le courant de recombinaison de l'oxygène qui dépend de la loi de diffusion et du régime de production d'oxygène à l'électrode positive.

Nous avons considéré que les deux courants secondaires à l'électrode positive équivalent à un courant parasite croissant avec le potentiel. Ce courant parasite dépend de l'alliage de grille et de la température, laquelle devient la principale variable de l'allure du courant parasite, pour une électrode positive.

Occultons la réaction d'oxydoréduction de la matière active positive.

En reprenant les ordres de grandeur mesurés lors de notre étude avec les batteries de démarrage 40Ah, l'application d'un courant de 2mA se situerait comme sur la Figure 96.

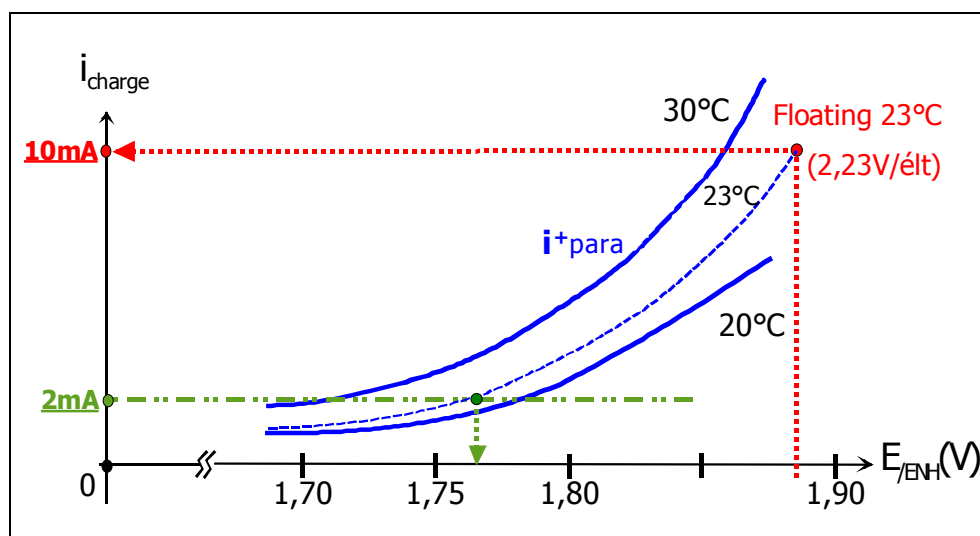


Figure 96 : Évolution exponentielle du courant parasite à l'électrode positive et sa variation en fonction de la température. Positionnement vis-à-vis de ces évolutions d'un courant de 2mA, comparativement à l'application d'une polarisation de floating qui engendre un courant de 10mA en moyenne pour 23°C.

En circuit ouvert, quelle que soit la température, les réactions secondaires occasionnent en permanence la décharge des matériaux actifs. À l'électrode positive, ce sont des réactions d'oxydation : des électrons sont libérés.

L'application d'un courant constant de 2mA va modifier ce bilan. Cela revient à un changement d'origine de l'échelle des courants (Figure 97).

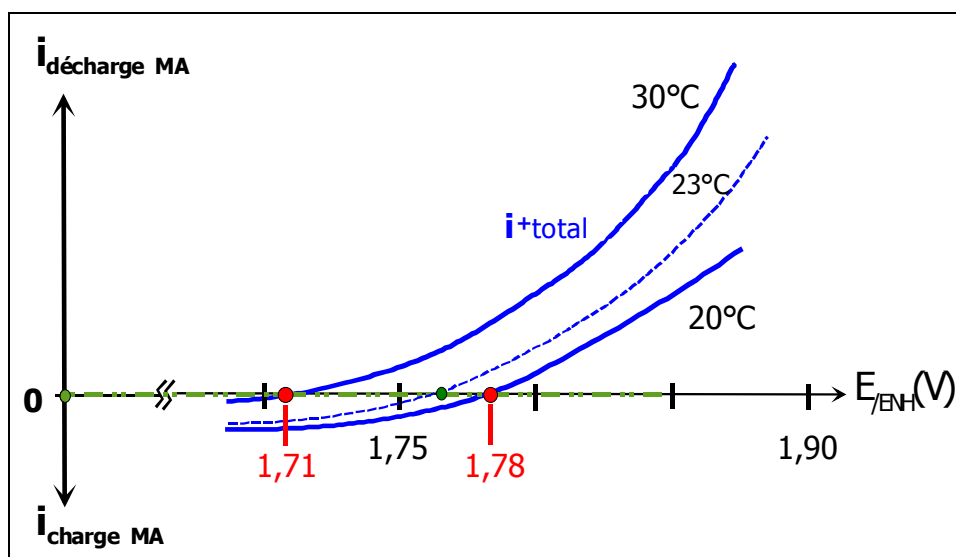


Figure 97 : Changement d'origine due à l'application d'un courant constant

Cela signifie qu'à une température de 20°C, un courant de 2mA est suffisant pour permettre une recharge des matériaux actifs, tant que le potentiel d'électrode positive est inférieur à 1,78V. En d'autres termes, si la température restait indéfiniment à 20°C, le potentiel d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction de la matière active positive viendrait se stabiliser à une valeur de 1,78V, selon le principe évoqué au V.3.3.

De même qu'à une température de 30°C, le courant de 2mA est suffisant pour permettre une recharge des matériaux actifs, tant que le potentiel d'électrode positive est inférieur à 1,71V.

Aussi, après un an sous des courants de 1mA, 2mA, 4mA et 8mA, les potentiels d'équilibre auraient rejoint une plage de potentiels telle, que la sulfatation moyenne correspondant à la plage de température ambiante ($23 \pm 4^\circ\text{C}$) se produise avec un bilan nul : les plaques se sulfateraient un peu lorsque la température est plus élevée que la moyenne, et se rechargeraient un peu dès qu'elle retombe en dessous.

Auquel cas, pour les tensions atteintes et mesurées après 1 an pour ces quatre courants (cf. V.3.3.3), nous devrions retrouver l'allure des courants parasites à la température de mesure⁴⁵. C'est un point que nous vérifions (Figure 98).

⁴⁵ Sous réserve que les variations thermiques des jours précédents aient été de faible amplitude, garantissant des potentiels relativement stabilisés ; ce qui est vérifié pour ces relevés.

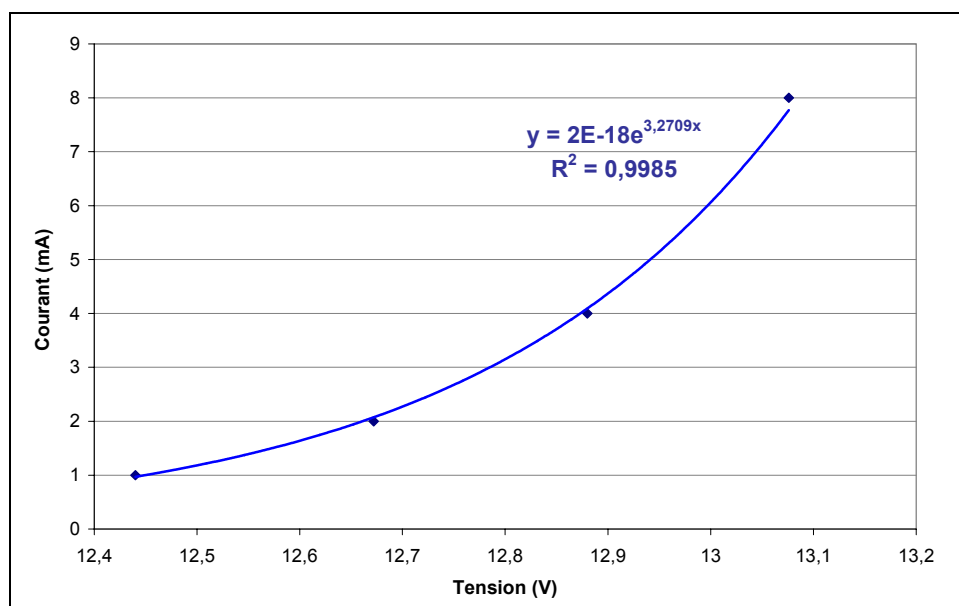


Figure 98 : Report des courants et tensions relevés pour l'expérience du V.3.3.3, à 23°C

Par conséquent, pour une application de secours où la température ambiante resterait dans une plage raisonnable de températures, par exemple de $25 \pm 5^\circ\text{C}$, et pour un faible courant de maintien bien choisi, il serait possible de maintenir aux deux électrodes un état de charge dans une fourchette bien précise (i.e. une sulfatation moyenne constante) : **la batterie resterait dans un état de charge partiel, relatif au faible courant constant imposé.**

Pour des environnements thermiques avec de fortes variations, une régulation du courant sera certainement nécessaire (par ex. doubler le faible courant de maintien, dès que la tension de l'élément franchit un seuil bas).

Extension à une batterie :

Le courant constant est particulièrement avantageux pour un maintien d'éléments en série⁴⁶. En effet, à la différence d'un floating (tension constante), il évite qu'un élément plus fort ou plus faible, ajuste un courant inadapté pour les autres éléments, qui alors s'affaiblissent.

De plus, en choisissant d'appliquer un faible courant constant pour maintenir les éléments d'une batterie, on s'affranchit du risque d'en surcharger un en particulier. Il en résulte que les potentiels d'électrodes de chaque élément se stabiliseront à une valeur qui leur est propre.

L'affaiblissement d'éléments de la série est donc ainsi évité.

⁴⁶ En stationnaire de secours, la mise en série des éléments est souvent importante : 125V continus sont fréquents (soit 58 éléments). Voir aussi II.3.3.2. Répartition d'une tension constante sur des éléments en série, p.55.

V.4. CONCLUSIONS

Pour quantifier de façon précise ce que va engendrer l'application d'un faible courant constant, choisi 2 à 5 fois inférieur au courant habituel de floating, nous avons principalement traité quatre aspects concernant le processus d'autodécharge de batteries stationnaires :

État de charge partiel

En circuit ouvert, il n'y a pas d'échange d'électrons avec le circuit externe. La batterie ne peut que se décharger, de façon interne, à cause des réactions secondaires qui sulfatent inexorablement les matériaux actifs.

En revanche, lorsqu'un faible courant constant est appliqué, il existe une plage de potentiels, associée à une plage de températures, dans laquelle le bilan des électrons consommés ou produits par les réactions secondaires et des électrons fournis de façon constante est globalement nul. Dans cette plage, les plaques sont un peu sulfatées, mais cet état de charge partiel va rester stable : la tension de la batterie oscille en fonction de la température, autour d'une valeur moyenne représentative de cet état de charge. Par exemple, la tension oscille entre 12,60 V et 12,70 V pour une température ambiante de $23 \pm 4^\circ\text{C}$, valeurs inférieures à la f.e.m. initiale de 12,80 V de la batterie de démarrage neuve, "pleinement chargée".

Difficulté d'une charge complète, liée au processus d'autodécharge

Les réactions secondaires sont propres et indépendantes à chaque électrode. Le fait de les laisser établir un état de charge partiel a une conséquence directe : les électrodes positives et négatives vont se sulfater dans des proportions très différentes. Nous avons souvent mesuré des plaques négatives deux fois moins sulfatées que les plaques positives.

La recharge, périodiquement, de batteries autodéchargées est alors confrontée à une difficulté : une électrode finira sa recharge bien avant l'autre. La phase de recharge est alors marquée par une première stabilisation du courant et/ou de la tension, qui laisserait croire à une fin de charge des éléments (i.e. charge complète au sens des normes), alors que seule une électrode aura fini sa recharge.

Enfin, soulignons que nous avons démontré par l'absurde qu'une charge complète, au sens de 0% de sulfate de plomb au sein des matériaux actifs, est impossible.

Glissement de la capacité et limite de l'utilisation des matériaux actifs

La sulfatation dure peut devenir une cause de fin de vie d'une batterie stationnaire car elle signifie qu'une partie de la matière active est "perdue", étant déjà sous forme de sulfate. Toutefois, nous avons proposé et illustré (Figure 84, p.148) un modèle de glissement du taux d'utilisation de la matière active positive montrant qu'il est possible d'utiliser jusqu'à 70% des matériaux actifs lors de décharges. Nos résultats montrent qu'un modèle comparable, avec une limite autour des 60%, est applicable à l'électrode négative. Par conséquent, même si un accumulateur comporte une sulfatation dure de 10 à 15%, il est possible de disposer d'une capacité proche de la valeur maximale, ce qui peut être interprété comme un plein état de charge pour l'utilisateur.

Ainsi, en imposant un faible courant constant, qui va amener l'accumulateur dans un état de charge partiel (i.e. une certaine sulfatation, pouvant être de 7 à 15%), il devient possible de conserver l'énergie de secours à un niveau proche du plein état de charge.

Potentiels stabilisés, dits "d'équilibre"

À température ambiante de $23 \pm 3^\circ\text{C}$, nous ne sommes jamais parvenus à observer une tension en circuit ouvert stabilisée, associée à des potentiels d'électrodes d'équilibre. De plus, nous avons remarqué que les 50 premiers jours succédant à une mise en circuit ouvert (après une charge complète), correspondent à une phase transitoire pour rejoindre des "pseudo-potentiels stabilisés", qui ne le sont jamais, en raison des réactions secondaires.

Enfin, nous avons constaté l'existence de phénomènes autres, probablement liés à l'état de la surface, qui influeraient sur les potentiels en circuit ouvert d'un accumulateur au plomb.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'emploi de batteries d'accumulateurs au plomb à recombinaison de gaz, maintenues sous une tension constante de *floating*, est actuellement la principale solution retenue pour stocker et entretenir une énergie de secours. Ces choix conduisent à une durée de service moyenne de 4 à 5 années.

Convaincus de l'influence de la stratégie d'entretien de l'état chargé, nous avons étudié une technique de maintien qui se démarque de la pratique actuelle : nous employons non pas des batteries spécifiques (à recombinaison de gaz) mais des batteries de démarrage, auxquelles nous appliquons non pas une tension constante, mais un courant constant de faible valeur, et nous acceptons que les batteries soient un peu déchargées.

Bien que les batteries de démarrage soient considérées comme fragiles, nous pensons aujourd'hui pouvoir entretenir leur charge, sans aucune maintenance, au moins 7 années. Cela va se traduire par un gain important en coût d'investissement car elles sont de loin les moins chères de tous les types de batteries.

Pour entretenir l'état chargé, nos nouvelles stratégies de maintien fournissent des quantités d'électricité deux à trois fois plus faibles que les quantités équivalentes fournies par un *floating*. Or, dès qu'une batterie est chargée, toute quantité d'électricité fournie inutilement ne sert qu'à alimenter les réactions secondaires : les réactions d'électrolyse de l'eau et de corrosion. Par conséquent, un premier bénéfice est une nette réduction de la consommation d'eau, c'est-à-dire un affranchissement de la maintenance. Un deuxième bénéfice serait une réduction de la corrosion des grilles de l'électrode positive.

Notre idée initiale visait à maintenir la charge des accumulateurs, tout en évitant de favoriser le processus de corrosion qui est la principale cause de défaillance des batteries stationnaires de secours. La réaction de corrosion dépend de la tension appliquée à l'accumulateur et, dans la littérature, il est évoqué que la corrosion est minimale pour une tension légèrement supérieure à la tension de l'accumulateur au repos.

Nous avons donc commencé par alimenter les batteries sous un faible courant constant. Ce procédé nous a permis de maintenir une tension qui limiterait la réaction de corrosion sur l'essentiel de la durée de service. Pour nous assurer que les batteries restent dans un état de charge élevé, nous avons décidé de les recharger régulièrement. Nous avons alors étudié l'influence de la durée de recharge et du niveau de tension appliqué, pour des batteries laissées sous faible courant constant (autodécharge) pendant des périodes de 15 à 40 jours.

Au terme d'un an de recharges périodiques, nous avons constaté que même après 40 jours sous faible courant constant, la quantité d'énergie perdue par autodécharge restait faible et qu'il serait possible de laisser les batteries sous faible courant bien plus longtemps, sans craindre qu'elles se soient trop autodéchargées.

Nous avons réalisé une étude en parallèle, avec des batteries soumises à des faibles courants constants pendant un an, sans jamais ne les avoir rechargées. Le résultat obtenu a confirmé que la pratique de recharges périodiques est peu utile : l'application d'un courant constant permet aux potentiels d'électrode de se maintenir autour d'une valeur stabilisée, pour une plage de température déterminée. Par conséquent, les électrodes se déchargent un peu puis se rechargent un peu, conservant un état de charge globalement constant. À cet état de charge correspond évidemment une sulfatation globalement constante.

Au travers de notre étude, nous avons précisé des aspects jusque là peu quantifiés.

- ‡ **La mesure d'une tension en circuit ouvert au repos, dite "stabilisée"** : à température ambiante, vouloir mesurer une tension en circuit ouvert stabilisée est utopique.
- ‡ **La définition d'une charge complète théorique** : il est impossible, même en fournissant à l'accumulateur une énergie considérable, d'obtenir 0% de sulfatation sur les plaques.
- ‡ **La définition d'une charge complète pratique** : la non-évolution des courants et des tensions en fin de charge, depuis une à deux heures, suffit à valider le critère de fin de charge au sens des normes. Au terme de charges complètes avec ce critère, nous avons mesuré des teneurs en sulfate de plomb supérieures à 15% sur les plaques positives. Ceci précise ce que peut sous-entendre une charge complète au sens des normes.
- ‡ **La résorption d'une sulfatation sévère, dite "dure"** : nous avons rechargé, sous une tension constante de floating 13,4 V, une batterie préalablement entreposée pendant 8 mois. Après 14 mois de recharge, nous avons mesuré une sulfatation "dure" d'environ 7% sur une plaque positive. Nous illustrons ici que résorber une sulfatation "dure" est bien plus difficile que ce qui est habituellement évoqué dans la littérature.
- ‡ **L'existence d'un glissement du taux d'utilisation de la matière active** et donc de la capacité restituée par un accumulateur au plomb : à partir de nos expérimentations, nous avons proposé un modèle illustrant par exemple qu'une sulfatation de 10 à 15% des plaques permet quand même de disposer de 95% de la capacité.

Aussi, nous proposons la technique de maintien suivante, en 3 étapes :

- ① Sur six mois environ, les batteries seront soumises à un faible courant constant, choisi 4 fois inférieur au courant de floating habituel, sur la plage de température ambiante correspondante.
- ② Après cette période, les batteries subiront un test de décharge afin de contrôler leur capacité, ce test étant la technique d'évaluation de l'état de charge la plus fiable.
- ③ Puis elles seront rechargées assez énergiquement (par ex. 20A-14V par batterie de démarrage "12V", de capacité 40Ah), pendant environ 10 jours, pour de nouveau être soumises au faible courant constant (étape ①).

Cette nouvelle gestion des batteries d'accumulateurs pour des applications stationnaires de secours sera intégrée dans un prototype industriel actuellement en développement. Celui-ci va être mis en exploitation courant 2005 dans des stations de secours d'Électricité de France.

La corrosion des grilles des électrodes positives est un processus lent, menant inéluctablement à la fin de vie des accumulateurs au plomb, généralement au bout de 5 années. La durée d'une thèse est alors insuffisante pour en apprécier l'évolution. C'est pourquoi nous avons essayé de valider une technique de mesure in situ du courant de corrosion, qui aurait pu devenir un outil particulièrement précieux. La méthode que nous envisagions n'a pu aboutir que partiellement et nous pensons qu'elle mériterait encore des investigations.

Nous avons encore plusieurs batteries sur des bancs expérimentaux ou en autodécharge circuit ouvert dont la durée de vie atteint aujourd'hui 2 ans avec, par exemple, des batteries sous faible courant constant depuis plus de 16 mois. Il sera particulièrement intéressant d'observer l'évolution de la sulfatation dans plusieurs mois.

Parmi les résultats obtenus, nous voudrions comprendre quel(s) processus physico-chimique(s) se cache(nt) derrière l'observation surprenante d'une f.e.m. qui remonte au-dessus de sa valeur initiale, "au repos", alors que l'accumulateur vient de subir une décharge ! Cet effet a été observé avec des batteries en autodécharge depuis plus de 4 mois, aussi nous avons préparé une série de tests depuis plusieurs mois pour parvenir à mieux l'identifier.

De même, nous disposons d'un grand nombre de batteries démontées, et pour lesquelles l'historique est parfaitement connu. Nous souhaiterions observer pour certains essais le développement de la couche de corrosion et/ou de l'attaque des grilles et engager d'autres tests. En effet, nous avons le sentiment que la corrosion est une réaction qui est favorisée lorsque l'accumulateur reçoit trop d'électricité (surcharge) et/ou qu'il n'en reçoit pas assez (autodécharge), au-delà des notions de polarisations si souvent évoquées dans la littérature. Le cas échéant, le minimum de corrosion serait au voisinage de la frontière entre un état de maintien et de non-maintien. De premières observations des grilles des batteries laissées sous faible courant constant nous le suggère. Cette conviction mériterait une étude plus approfondie sur les effets protecteurs de la matière active et de la multicouche initiale de corrosion, sur les grilles positives.

Puisse cette étude avoir permis une possible amélioration de la durée de vie,
donc la fiabilité des batteries stationnaires de secours.

Cela ne peut qu'accroître la sécurité, aussi bien dans les hôpitaux,
les services de surveillance, les industries dangereuses, etc.

Ce serait la modeste contribution de mes recherches,
au développement des connaissances humaines.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Ruetschi, "Review on the lead–acid battery science and technology", Journal of Power Sources, 2 (1977-78) pp. 3-124
- [2] J. Garche, "On the historical development of the lead/acid battery, especially in Europe", Journal of Power Sources, 31 (1990) pp. 401-406
- [3] E. Razelli, "Prospects for lead–acid batteries in the new millenium", Journal of Power Sources, 116 (2003) pp. 2-3
- [4] X. Muneret, P. Lenain, "Évolution des batteries au plomb acide de technologies avancées pour les applications stationnaires d'aujourd'hui et de demain", Colloque Gaston Planté 2000 (30 et 31 octobre 2000)
- [5] R. Kubis, "Market for lead (Pb) batteries in Europe – current situation and prospects", Journal of Power Sources, disponible en ligne sur <http://www.sciencedirect.com>, depuis le 15 avril 2003
- [6] <http://www.electricitystorage.org>
- [7] G. Caillon, "Accumulateurs portables", SAFT, Techniques de l'Ingénieur, E 2 140
- [8] C. Peutot, "Chargeurs de batteries", Techniques de l'Ingénieur, E 3 994
- [9] D. Desmettre, F. Mattera, "Petit memento sur les batteries à usage solaire", CEA-GENEC
- [10] G.W. Vinal, "Storage batteries", 4th ed., John Wiley & Sons, London (1955)
- [11] <http://www.varta.com>
- [12] M. Jacquier, "Accumulateurs", SAFT, Techniques de l'Ingénieur, D 940
- [13] N.E. Bagshaw, "Lead alloys : past, present and future", Journal of Power Sources, 53 (1995) pp. 25-30
- [14] R.D. Prengaman, "Lead-acid technology : a look to possible future achievements", Journal of Power Sources, 78 (1999) pp. 123-129
- [15] M. Perrin, "Contribution à l'amélioration des batteries au plomb fermées pour l'application au véhicule électrique", Thèse de doctorat (2001), Université de Nancy 1 - France
- [16] M.J. Weighall, "Battery separator design requirements and technology improvements for the modern lead-acid battery", Journal of Power Sources, 53 (1995) pp. 273-282
- [17] D. Berndt, "Valve-regulated lead-acid batteries", Journal of Power Sources, 100 (2001) pp. 29-46
- [18] P.T. Moseley, "Improving the valve-regulated lead-acid battery", Journal of Power Sources, 88 (2000) pp. 71-77
- [19] J. Alzieu, "Les batteries des véhicules conventionnels", Journées 1994 de la Section Électrotechnique du Club E.E.A., Cachan
- [20] H. Bode, "Lead-acid batteries", John Wiley & Sons, London (1977)
- [21] J.C. Catonné, "Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée", Techniques de l'Ingénieur, K 800 ou COR 900
- [22] D. Berndt, "Maintenance-Free Batteries – A handbook of battery technology", 2nd. ed., Research Studies Press Ltd. (1997)
- [23] S. Piller, M. Perrin, A. Jossen, "Methods for state-of-charge determination and their applications", Journal of Power Sources, 96 (2001), pp. 113-120
- [24] P. Ruetschi, "Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries", Journal of Power Sources, 127 (2004), pp. 33-44

- [25] D.P. Reid, N. Tullius, I. Glasa, "Accelerated life testing of valve-regulated lead-acid batteries", in Proc. IEEE INTELEC'90 (1990), pp. 468-474
- [26] R. Elgh, "Tests on valve-regulated lead-acid batteries at different environmental temperatures and float voltages", in Proc. IEEE INTELEC'94 (1994), pp. 172-175
- [27] H. Mabboux, "Alimentations statiques sans interruption (ASI)", Techniques de l'Ingénieur, D 5 185
- [28] <http://www.socomec.fr>, Guide Européen de l'ASI, Groupe CEMEP UPS
- [29] J.M. Stevenson, "Production et paramètres économiques des accumulateurs au plomb", REE, N°1 (1996) pp.17-21
- [30] K.R. Bullock, E.C. Laird, "Self-discharge in acid-starved lead-acid batteries", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 129 (July 1982), pp. 1393-1398
- [31] D. Berndt, U. Teutsch, "Float charging of valve-regulated lead-acid batteries : a balancing act between secondary reactions", Journal of the Electrochemical Society, 143, N°3 (1996), pp. 790-798
- [32] J.E. Manders et al., "Lead/acid battery design and operation", Journal of Power Sources, 73 (1998), pp. 152-161
- [33] E. Willihnganz, "Float current of stationary batteries", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 126, N°9 (1979), pp. 1510-1513
- [34] G. Bourguignon, "Amélioration du comportement électrochimique des batteries plomb-acide à usage photovoltaïque", Thèse de doctorat (2003), Université de Nancy 1 - France
- [35] J. J. Lander, "Further Studies on the Anodic Corrosion of Lead in H₂SO₄ Solutions", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 103 (January 1956), pp. 1-8
- [36] P. Ruetschi, R.T. Angstadt, "Anodic oxidation of lead at constant potential", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 111 (1964), pp. 1323-1330
- [37] P. Ruetschi, "Ion selectivity and diffusion potentials in corrosion layers", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 120 (March 1973), pp. 331-336
- [38] J. Garche, "Corrosion of lead and lead alloys: influence of the active mass and of the polarization conditions", Journal of Power Sources, 53 (1995) pp. 85-92
- [39] R.J. Ball et al., "Characterisation of defects observed within positive grid corrosion layer of the valve regulated lead/acid battery", Journal of Power Sources, 103 (2002), pp. 207-212
- [40] G. Karlsson, "Simple model for the overcharge reaction in valve regulated lead/acid batteries under fully conditions", Journal of Power Sources, 58 (1996), pp. 79-85
- [41] D. Berndt, in Proc. IEEE INTELEC'88 (1988), paper 5-2
- [42] F. Oley, V. Ang, "Testing of Minuteman launch facility flooded lead acid batteries for service life projection", in Proc. IEEE Battery Conference on Applications and Advances (1996), pp. 91-96
- [43] W. Gaines, "Reliable energy - A view from the bottom, the user. Alternatives to the VRLA battery", in Proc. IEEE INTELEC'02 (2002), paper 16-1
- [44] P. Butler, J. Dunleavey, M. Farber-DeAnda, P. Moseley, "Performance of VRLA batteries in real-world stationary applications - utility installations", Journal of Power Sources, 96 (2001), pp. 94-101

- [45] J-P. Cun, J-N. Fiorina, M. Fraisse, H. Mabboux, "Increasing UPS battery life : main failure modes, charging and monitoring solutions", in Proc. IEEE INTELEC'97 (1997), pp. 389-396
- [46] P. Stevenson, "Durée de vie des accumulateurs étanches", REE, N°1 (1996), pp. 57-60
- [47] M.L. Whitehead, "Contrôle de l'état des accumulateurs étanches", REE, N°1 (1996), pp. 52-56
- [48] G.J. May, "Development of valve-regulated lead/acid batteries for distributed power requirements", Journal of Power Sources, 59 (1996) pp. 147-151
- [49] D.O. Feder, "1950-2001 : More than one-half century of learning how to live with each new generation of telecommunication standby batteries", IEEE INTELEC'01 (2001), pp. 47-59
- [50] R.F. Nelson, "Unregulated temperature excursions in VRLA standby battery enclosures", in Proc. IEEE INTELEC'90 (1990), pp. 165-171
- [51] T. Sideris, S. Vasa-Sideris, E. Stefanakos, "Battery aging and the case for stopping float charging", in Proc. IEEE INTELEC'99 (1999), paper 6-3
- [52] E. Rossinot, C. Lefrou, J-P. Cun, "A study of the scattering of valve-regulated lead acid battery characteristics", Journal of Power Sources, 114 (2003), pp. 160-169
- [53] S.S. Misra, T.M. Noveske, A.J. Williamson, "Maintenance and reliability of standby battery systems : flooded vs. valve regulated lead acid battery", in Proc. IEEE INTELEC'94 (1994), pp. 250-255
- [54] J.M. Hawkins, L.E.E. Moore, L.O. Barling, "Aspects of the float and temperature behaviour of lead-acid batteries in telecommunications applications", in Proc. IEEE INTELEC'95 (1995)
- [55] D.O. Feder, "The never ending pursuit of float voltage uniformity in stationary reserve battery plants", in Proc. IEEE INTELEC'94 (1994), pp. 609-617
- [56] M.E. Fiorino, F.J. Vaccaro, R.E. Landwehrle, "Factors affecting the float performance of the negative plate of the lead-acid battery", in Proc. IEEE INTELEC'88 (1988), pp. 114-118
- [57] A.I. Harrison, R.P. Bullough, "Float voltage characteristics of valve regulated lead-acid batteries", in Proc. IEEE INTELEC'90 (1990), pp.213-218
- [58] R.F. Nelson, "Valve-regulated lead-acid battery designs and charging strategies - are they linked ?", Journal of Power Sources, 73 (1998), pp. 104-109
- [59] T.G. Martinez, A.F.S. Novak, "Increased float voltage and the effects of negative self-discharge on flooded lead-calcium Telecommunications cells", IEEE INTELEC'90 (1990), pp.234-241
- [60] G. Karlsson, "The Bourner lecture – do standby batteries need to have a new chemistry", Journal of Power Sources, 96 (2001) pp. 17-20
- [61] D.P. Reid, I. Glasa, "A new concept : intermittent charging of lead-acid batteries in telecommunication systems", in Proc. IEEE INTELEC'84 (1984), pp. 67-71
- [62] Kita et al., Yuasa Battery Company, 1993, U.S. Patent N° 5,229,650
- [63] H. Giess, "The operation of VRLA monoblocs with an on/off float charge regime", in Proc. IEEE INTELEC'01 (2001), pp. 116-120
- [64] X. Muneret, M. Coux, P. Lenain, "Analysis of the partial charge reactions within a standby VRLA battery leading to an understanding of intermittent charging techniques", in Proc. IEEE INTELEC'00 (2000), pp. 293-298
- [65] E. Rossinot, C. Lefrou, F. Dalard, J-P. Cun, "Batteries in standby applications : comparison of alternate mode versus floating", Journal of Power Sources, 101 (2001), pp. 27-34
- [66] P. Waltari, T. Suntio, A. Tenno, R. Tenno, "The effects of intermittent charging on VRLA battery life expectancy in Telecom applications", in Proc. IEEE INTELEC'02 (2002), paper 8-2

- [67] E. Willihnganz, "Accelerated testing of stationary batteries", *Electrochemical Technology*, Vol. 115 (June 1968), pp. 338-341
- [68] W.B. Brecht, D.O. Feder, J.M. McAndrews, A.J. Williamson, "The effect of positive polarization on grid growth, cell performance and life, Willihnganz revisited - 20 years later", in *Proc. IEEE INTELEC'88* (1988), pp. 124-131
- [69] Brecht et al., C&D Charter Power Systems, 1988, U.S. Patent N° 4,931,367
- [70] <http://www.ni.com/france>
- [71] G. Asch et collaborateurs, "Acquisition de données – Du capteur à l'ordinateur", 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 2003
- [72] W.B. Brecht, J.A. Wertz, "Reference electrode's use in the analysis of battery performance and operation", in *Proc. IEEE INTELEC'96* (1996), pp. 261-266
- [73] <http://www.burr-brown.com> et <http://www.analog.com>
- [74] D. Savier, "Mesure du débit d'oxygène émis par un accumulateur au plomb en floating", Rapport de Maîtrise, Juin 2001 – Université de Paris VI, responsable J. Alzieu, EDF R&D, Département CIMA.
- [75] L.T. Lam et al., "Influence of residual elements in lead and expander materials on oxygen gassing rates of lead-acid batteries", Congrès ALABC, Transparents, Mai 2001
- [76] P. Izzo, "Étude d'un circuit électronique et algorithmique destiné à la gestion de systèmes autonomes de production d'énergie photovoltaïque", Thèse de doctorat (2002), Université de Montpellier 2 - France
- [77] K.R. Bullock et al., "A predictive model of the reliabilities and the distributions of the acid concentrations, open-circuit voltages and capacities of valve-regulated lead/acid batteries during storage", *Journal of Power Sources*, 64 (1997), pp. 139-145
- [78] J. Bakima, "Influence d'une convection forcée d'électrolyte à travers l'électrode positive de l'accumulateur au plomb ", Thèse de doctorat (1987), Université Paris VI – France
- [79] F. Mattera, "Étude des modes de vieillissement des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques", Thèse de doctorat (1999), INP Grenoble – France

TABLE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure 1 : Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb	4
Figure 2 : Coût d'investissement selon les systèmes de stockage [6]	4
Figure 3 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage) [11]	6
Figure 4 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage [11]	6
Figure 5 : Produits et réactifs d'un élément au plomb-acide, se formant en décharge	12
Figure 6 : Illustration schématique du mécanisme de dissolution-précipitation au sein des pores de la matière active négative	13
Figure 7 : Degrés d'oxydation du plomb ; changements d'état des matériaux actifs en décharge.....	14
Figure 8 : "Zoom" au voisinage de l'équilibre de la courbe "intensité-potentiel" de la réaction rédox du dioxyde de plomb en sulfate de plomb. Existence d'un courant d'échange.....	22
Figure 9 : Courbes "intensité-potentiel" des principales réactions d'un élément $PbO_2/H_2SO_4/Pb$	24
Figure 10 : Établissement d'un potentiel mixte en circuit ouvert, distinct du potentiel d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction du PbO_2 à l'électrode positive.....	25
Figure 11 : a. évolution schématique sur plusieurs mois de la multicouche de corrosion à l'électrode positive b. vue au microscope optique d'une grille positive sectionnée et polie, entourée de sa matière active, d'un élément de batterie rechargé 2 mois à 13,5V après 5 mois d'autodécharge	33
Figure 12 : Plaque positive corrodée d'une batterie de démarrage, après 5 années de service dans une automobile [24]	34
Figure 13 : Schéma général d'une alimentation de secours.....	42
Figure 14 : Zoom pour un élément de 2V au voisinage du potentiel en circuit ouvert, courants d'autodécharge d'oxygène et d'hydrogène	44
Figure 15 : Tension de charge et surtensions d'électrodes ; évolution des courants en recharge.....	45
Figure 16 : Exemple d'une fin de charge à tension constante pour laquelle l'électrode négative a fini en premier sa recharge.....	45
Figure 17 : Allure du courant de corrosion du plomb métallique, en fonction du potentiel d'électrode et de la concentration d'acide sulfurique. Les potentiels d'équilibre des couples électrochimiques possibles avec le Pb, PbO , PbO_2 et $PbSO_4$ sont encadrés [24].....	47
Figure 18 : Courbes intensité-potentiel des réactions parasites (corrosion, décomposition de l'eau, recombinaisons) et des réactions des matériaux actifs des électrodes, pour un élément à recombinaison [17]	49
Figure 19 : Répartition des 405V de tension sur 180 éléments en série, depuis 5 années en floating [53].....	56
Figure 20 : Répartition des 113V de tension sur 50 éléments Pb-Ca en série, depuis 9 années en floating.....	56
Figure 21 : Évolution des courants de floating de 2 batteries en fonction de la tension de floating appliquée, et tendance exponentielle correspondante. Relevés sous 22-24°C, avec attente de stabilisation (entre 8 et 30h) pour chaque point.....	66
Figure 22 : Représentation schématique du positionnement en FMARP sur la polarisation positive, vis-à-vis des traditionnels MMEC intermittent et floating. Existence d'un minimum de corrosion.....	69
Figure 23 : Schéma-bloc du circuit d'acquisition des entrées analogiques	71
Figure 24 : Face "avant", oscilloscope numérique 8 voies	72
Figure 25 : Diagramme du Virtual Instrument (oscilloscope 8 voies) réalisé. Celui-ci se compose d'autres sous-VI	72
Figure 26 : Schéma du montage utilisé lors du niveau haut "semi-I-U"	74
Figure 27 : Profils types des tensions et courants sur un cycle, pour une batterie en intermittent et une batterie en MMEC 4mA	75
Figure 28 : Procédé utilisé pour obtenir 2 références, et le symbole associé à la batterie analysée. Les polarisations U_{POS} et U_{NEG} du pseudo-élément sont ainsi mesurées sur l'électrode négative de l'élément de la borne négative (élément N°1) de la batterie analysée et sur l'électrode positive du 6 ^{ème} élément. La température de la batterie est mesurée par une thermistance placée dans un tube en verre, plongé dans le 3 ^{ème} élément	77
Figure 29 : Schéma-bloc du conditionnement des tensions de polarisations du pseudo-élément et de la mesure de température par thermistance de platine.....	78
Figure 30 : Comparaison des méthodes de recharge à tension constante et à courant constant [10]	79

Figure 31 : Réfractomètre et son oculaire. Mesure de densités comprises entre 1,1 et 1,35g.cm ⁻³	80
Figure 32 : Aperçu des cristaux de sulfate de plomb sur une plaque positive interne et localisation du prélèvement.....	82
Figure 33 : Taux de sulfate de plomb par électrode et pour 2 éléments distincts d'une même batterie (autodéchargée 5 mois à l'ambient), selon la position de la plaque au sein de l'élément (interne ou externe).....	82
Figure 34 : Dispositif employé par L.T. Lam et al. pour mesurer le débit du dégagement d'oxygène dans une burette graduée horizontale [75]	84
Figure 35 : Courants de corrosion déduits par L.T. Lam avec son dispositif [75]	84
Figure 36 : Dispositif abouti pour mesurer les dégagements gazeux.....	86
Figure 37 : Mesure du volume de dihydrogène émis sur 3h, à 19°C, pour un courant constant de 13mA appliqué à un fil de cuivre plongé dans une solution d'acide sulfurique de densité 1,3. Après, une attente sur 1h½ et une agitation permettent de récupérer le dihydrogène latent (en l'occurrence, aucun).	88
Figure 38 : Température de la salle d'expérimentation, au fil des saisons, avec une moyenne de 23°C.....	90
Figure 39 : Profils du courant et de la tension lors d'un niv_H "semi-I-U" (semi-0,25A-13,8V), à 23°C. La phase "I", à 250mA dure 5 min.....	92
Figure 40 : Comparatif des quantités d'ampères-heures reçues après 194 jours, entre MMEC intermittent et floating. La batterie "16" a été retirée du banc après le niv_H de son 7 ^{ème} cycle, recevant ainsi 22,5Ah sur 6,5 mois de service. La batterie "05" (triangles pointillés) a été retirée avant le niv_H de son 7 ^{ème} cycle, et n'a reçu que 17,9Ah	96
Figure 41 : Profils du courant, de la tension, de la quantité d'ampères-heures reçue et de la température lors du niv_H du 7 ^{ème} cycle de la batterie 16, du banc intermittent.....	97
Figure 42 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour les batteries 01 (floating), 05 et 16 (intermittent)	98
Figure 43 : Moyenne des quantités d'ampères-heures reçues par les 8 batteries du banc intermittent, comparativement aux quantités reçues par des batteries en floating.....	100
Figure 44 : Prélèvements des 4 échantillons de matière active positive sur une plaque d'une batterie en floating 13,4V depuis 14 mois.....	101
Figure 45 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu, en bas et en haut de plaques internes positives et négatives, pour une batterie soumise 14 mois à un floating 13,4V	101
Figure 46 : Moyennes des quantités d'ampères-heures reçues par chacun des MMEC expérimentés	103
Figure 47 : Exemple du niv_H ₉ pour 2 batteries (22 et 28) en FMARP 4mA et 1mA. Constat des durées de niv_H identiques pour 4,9Ah rechargés par la batterie 22 et 5,2Ah par la batterie 28, après un niv_B ₉ de 41 jours. Lorsque le courant est stabilisé, il contribue pour l'essentiel aux réactions parasites. La quantité hachurée représente approximativement les ampères-heures consommés par ces réactions au cours de la recharge (cf. III.3.1.4)	104
Figure 48 : Quantités minimales, maximales et moyennes rechargées en niv_H en fonction de la durée du niv_B, de la température et de la durée du niv_H, en maintien intermittent	105
Figure 49 : Quantités minimales, maximales et moyennes rechargées en niv_H en fonction de la durée du niv_B, de la température et de la durée du niv_H, en FMARP 4mA	106
Figure 50 : Approximation linéaire des quantités d'ampères-heures supposées contribuer à la recharge des matériaux actifs, en maintien intermittent et FMARP 1mA et 4mA.....	107
Figure 51 : Évolution du coefficient de récupération des ampères-heures autodéchargés, pour des durées de niveau bas inférieures à 42 jours	108
Figure 52 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour des batteries en FMARP 4mA (b22) et 1mA (b28).....	110
Figure 53 : Profils des courants et des tensions lors de la recharge semi-0,3A-13,8V, pour 2 batteries initialement autodéchargées 5 mois à l'ambient. Une batterie est retirée après 15 jours.....	112
Figure 54 : Quantités d'ampères-heures rechargées par 7 batteries autodéchargées depuis 5 mois à l'ambient, pour une recharge semi-0,3A-13,8V, sur une durée de 20 jours	112
Figure 55 : Quantités d'ampères-heures rechargées par 7 batteries autodéchargées depuis 5 mois à l'ambient, pour une recharge semi-0,3A-13,5V, sur une durée de 20 jours	113

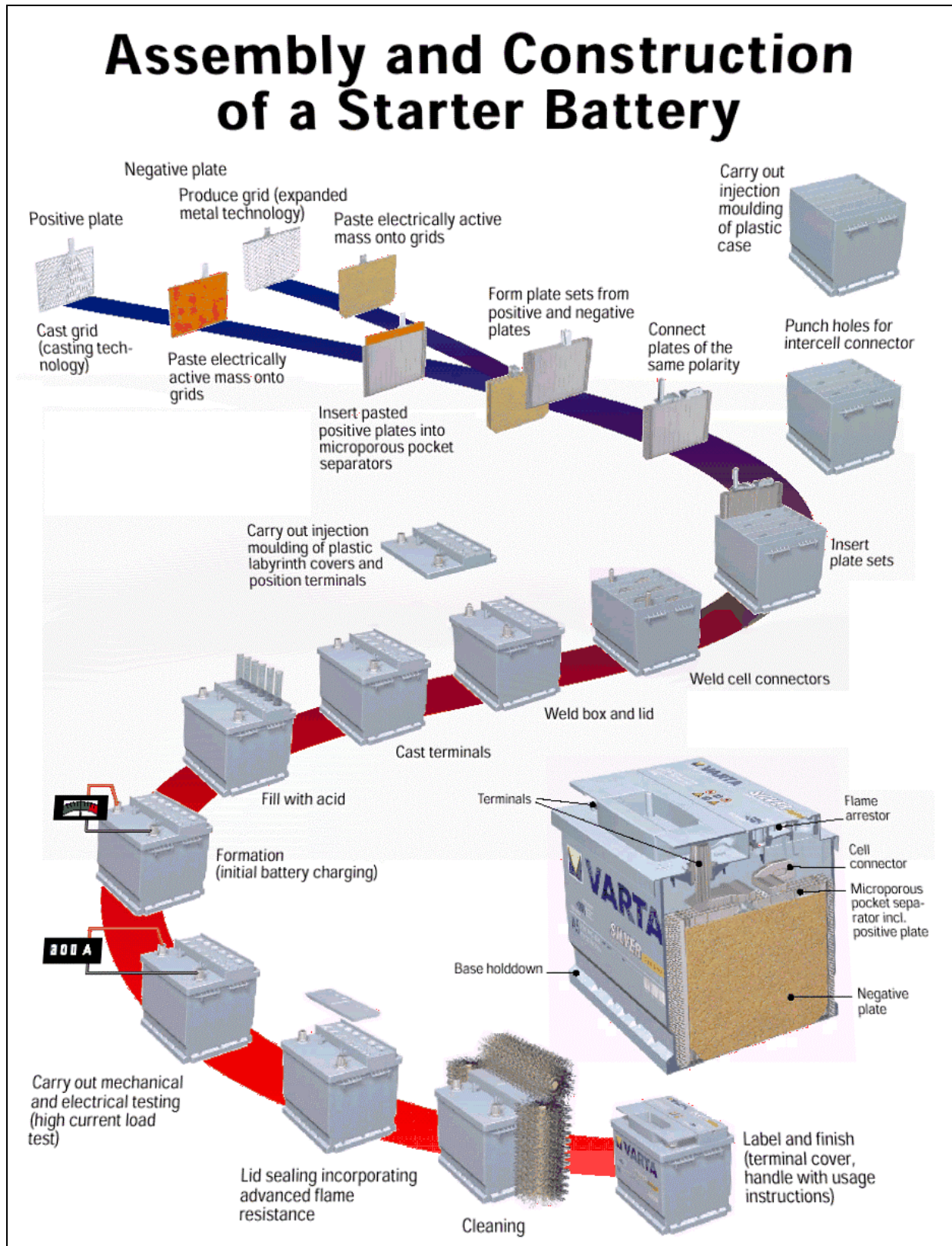
Figure 56 : Évolution des densités de 14 batteries pour 1 jour, 2jrs... et 60jrs de recharge semi-0,3A-U, en fonction de niveau de tension (13,5V ou 13,8V).....	114
Figure 57 : Visualisation des plaques positives internes au cours d'une recharge "semi-0,3A-13,8V", sur 2 mois. Suivi de l'évolution de la lente transformation des cristaux de sulfate	115
Figure 58 : Plaque positive interne, après 60jrs de recharge semi-0,3A-13,5V ; avec vue en coupe schématique, de la disposition en "papillons" des cristaux de sulfate au cœur de la matière active.....	116
Figure 59 : Visualisation de la disposition symétrique des cristaux de sulfate de plomb sur les deux faces d'une plaque positive de la batterie N24 (60jrs sous 13,8V)	116
Figure 60 : Pénétration des cristaux de sulfate de plomb restants après 60 jours de recharge à 13,8V.....	117
Figure 61 : Vues au microscope optique de la répartition différente des cristaux de sulfate de plomb, au sein d'une pastille de dioxyde de plomb.....	117
Figure 62 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives des batteries N12, N13, N18 et N24.....	118
Figure 63 : Évolution des tensions de batteries en Faible Maintien 1mA et 4mA et en circuit ouvert, à température ambiante, sur 42 jours.....	123
Figure 64 : Évolution de la moyenne des f.e.m. (ramenée par élément) de huit batteries (jusqu'à 337jrs), puis quatre batteries (337 à 547jrs), puis deux batteries (547 à 775jrs) à température ambiante de $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ [77]	125
Figure 65 : Évolutions des f.e.m. de la batterie 12, au fil des cycles, à température ambiante	126
Figure 66 : Évolution des f.e.m. des batteries du banc intermittent, après le 12 ^{ème} cycle de maintien, à température ambiante de $22 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$	127
Figure 67 : Évolution des f.e.m. de 3 batteries d'historiques différents, à température ambiante de $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$	128
Figure 68 : Évolution des polarisations moyennes des demi-éléments et des f.e.m. moyennes, associées au Tableau 19, relevées avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V.....	130
Figure 69 : Lâché de tension depuis 13,55V de la batterie N°10 soumise depuis 7jrs à cette tension, et supposée pleinement chargée	131
Figure 70 : Polarisation du pseudo-élément de la batterie 10 par rapport à ses potentiels sous 13,55V, associées à la f.e.m. et la température de la figure 69.....	131
Figure 71 : Taux de sulfate de plomb de batteries laissées en autodécharge circuit ouvert, à température ambiante de $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Figure associée au Tableau 20	133
Figure 72 : Taux de sulfate de plomb ramenés à une échelle temporelle équivalente à 20°C , de 4 batteries laissées en autodécharge circuit ouvert en enceinte thermique 40°C et 60°C . Taux de sulfate de plomb de 4 batteries laissées en autodécharge circuit ouvert, à température ambiante de $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$	134
Figure 73 : Vues au microscope optique de la répartition différente des cristaux de sulfate de plomb, au sein d'une pastille de dioxyde de plomb.....	135
Figure 74 : Lâché de la batterie ES3 à température ambiante de $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$, après une recharge incomplète..	136
Figure 75 : Acquisitions sur 50h, pour une température de la batterie de $24,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, des polarisations positive et négative du pseudo-élément de la batterie ES3, laissée auparavant 6 mois en autodécharge à température ambiante. À l'instant $t=0$, le pseudo-élément est soumis à test de décharge au régime C_{40} pendant 7min (0,12Ah fournis), puis il est laissé en circuit ouvert.....	137
Figure 76 : Profil type d'un lâché.....	138
Figure 77 : Évolution des polarisations moyennes des demi-éléments des batteries 07 et 12, associées au Tableau 19, relevées avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V.....	139
Figure 78 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, de 2 batteries (25 et 34) laissées 21 mois en circuit ouvert à température ambiante ; la batterie 40 est restée 23 mois. La batterie 25 a en plus subi un test de décharge au régime C_{20} et a pu restituer 24Ah.....	142
Figure 79 : Acquisitions obtenues lors d'un test de décharge C_{20} , pour la batterie 06 en maintien intermittent pendant 12 mois et laissée 46 jours en circuit ouvert	143

Figure 80 : Décharge au régime C_{20} (phase B) d'une batterie autodéchargée 46j en circuit ouvert (phase A), puis recharge "0,5A-14V" pendant 7,8j (phase C). La batterie est laissée 58,3h en circuit ouvert (phase D), et de nouveau rechargée à "0,5A-14V" durant 20,7h (phase E). Un 2 nd test de recharge est réalisé (phase F)	145
Figure 81 : Courant et tension de la phase C.....	145
Figure 82 : Courant et tension de la phase E.....	145
Figure 83 : Possibilité d'un glissement pour l'une des électrodes de la capacité nominale et taux d'utilisation des matériaux actifs associés, en fin de décharge. Existence d'un taux limite. La capacité nominale est supposée ici fixe de 40Ah, sachant qu'en réalité elle est variable de $\pm 5\%$	147
Figure 84 : Évolution de la capacité de l'électrode positive d'un accumulateur au plomb au cours de sa vie. Existence d'un taux limite d'utilisation des matériaux actifs, proche de 70%, associé à une zone inaccessible. La frontière en pointillés (points B à C) symbolise la limite due à la diffusion au sein des pores. La distance AD correspond à la capacité qu'il serait possible d'obtenir si la diffusion n'était pas limitative, avec un accumulateur de capacité nominale C_N et une sulfatation initiale infime. Au cours de sa vie, l'accumulateur peut délivrer encore de 90% de C_N tout en ayant un taux de sulfatation dure d'environ 20% (distance FG).....	148
Figure 85 : Évolution des tensions de batteries en Faible Maintien 1mA et 4mA et en circuit ouvert, à température ambiante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, sur 71 jours.....	150
Figure 86 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour des batteries en FMARP 4mA (b22, b27) et 1mA (b28, b15).....	151
Figure 87 : Évolution des polarisations des demi-éléments de la batteries 15, associée au Tableau 22, relevées avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V, comparativement aux polarisations moyennes des batteries 07 et 12, issues de la Figure 77, p.139	153
Figure 88 : Courbes intensité-potential à l'électrode positive des courants secondaires et de la réaction d'oxydoréduction (2) ; et potentiel d'équilibre de la réaction (2), E^0_{eq}	155
Figure 89 : Évolution de la courbe intensité-potential de la réaction d'oxydoréduction (2) en fin de charge, et dynamique du potentiel d'équilibre de la réaction (2)	156
Figure 90 : Augmentation de température influençant la courbe intensité-potential de la réaction parasite. i^+_{para} devient supérieur au courant constant appliqué (4mA). L'équilibre est rompu	157
Figure 91 : Établissement d'un potentiel mixte, sous le potentiel E^{ch}_{eq} lorsque le courant constant appliqué (4mA) ne permet plus d'alimenter la totalité du courant parasite. L'élément s'autodécharge et le courant $i_{ox.PbSO4/PbO2}$ va alors évoluer	157
Figure 92 : Zoom du potentiel mixte établi pour un maintien insuffisant	157
Figure 93 : Suivi de la dynamique du potentiel mixte de l'électrode positive sur 10 jours, en fonction des variations thermiques de la batterie, pour un faible courant de maintien de 4mA	159
Figure 94 : Évolution des taux de sulfate de plomb à l'électrode positive, de 4 batteries soumises pendant 1 an à un faible courant constant (de 1mA à 8mA), avec initialement une autodécharge (sulfatation) de 231jrs. Sur 1 an, la température ambiante était de $23 \pm 4^\circ\text{C}$. Figure associée au Tableau 23	161
Figure 95 : Évolution des taux de sulfate de plomb à l'électrode négative, de 4 batteries soumises pendant 1 an à un faible courant constant (de 1mA à 8mA), avec initialement une autodécharge (sulfatation) de 231jrs. Sur 1 an, la température ambiante était de $23 \pm 4^\circ\text{C}$. Figure associée au Tableau 23.....	161
Figure 96 : Évolution exponentielle du courant parasite à l'électrode positive et sa variation en fonction de la température. Positionnement vis-à-vis de ces évolutions d'un courant de 2mA, comparativement à l'application d'une polarisation de floating qui engendre un courant de 10mA en moyenne pour 23°C	163
Figure 97 : Changement d'origine due à l'application d'un courant constant	164
Figure 98 : Report des courants et tensions relevés pour l'expérimentation du V.3.3.3, à 23°C	165

Tableau 1 : Caractéristiques des différents systèmes électrochimiques (d'après [7, 8])	5
Tableau 2 : Principales comparaisons des 2 familles technologiques de la batterie au plomb	10
Tableau 3 : Expression de la tension aux bornes d'une cellule électrochimique (d'après [21])	21
Tableau 4 : Potentiels d'équilibre référencés par rapport à l'ENH des réactions des matériaux actifs des électrodes et des réactions de décomposition de l'eau, à 25°C pour 5M de H ₂ SO ₄ ; notations des courants associés	25
Tableau 5 : Résumé des différentes techniques de détermination de l'état de charge d'un accumulateur au plomb, présentées selon leurs avantages et inconvénients (d'après [23])	31
Tableau 6 : Coefficients correcteurs en température, pour une densité d'électrolyte de 1,28g.cm ⁻³	37
Tableau 7 : Influence des composés d'alliages de grilles sur les productions d'oxygène et d'hydrogène [32]	44
Tableau 8 : Courants oxydants et réducteurs associés aux réactions parasites dominantes aux électrodes d'un accumulateur au plomb	48
Tableau 9 : Synthèse bibliographique des ordres de grandeurs associés aux courants parasites, à 25°C	50
Tableau 10 : Synthèse bibliographique des caractéristiques des modes de maintien à l'état chargé intermittents de batteries au plomb VRLA	62
Tableau 11 : Synthèse des paramètres choisis pour l'étude comparative de MMEC	66
Tableau 12 : Synthèse bibliographique des études menées sur le minimum de corrosion, et la plage de polarisation associée	68
Tableau 13 : Précision du multimètre Fluke 187, selon les calibres utilisés en continu (DC)	70
Tableau 14 : Caractéristiques et configuration des entrées de la carte Lab-PC+	71
Tableau 15 : Durées et mesures effectuées au cours des différentes étapes menant à la découpe d'une batterie	81
Tableau 16 : Pertes et erreurs susceptibles de fausser la mesure des dégagements gazeux (Figure 36) et, par conséquent, la déduction du courant de corrosion	86
Tableau 17 : État initial des expérimentations, 1 ^{ère} charge et 1 ^{er} cycle. Durées, et moyennes par MMEC, des quantités rechargées	95
Tableau 18 : Synthèse des quantités d'ampères-heures reçues au fil des 7 cycles, pour 2 batteries (05 et 16) du banc intermittent. Les températures indiquées correspondent à la moyenne du niveau considéré	97
Tableau 19 : Polarisation des demi-éléments, relevées avec comme référence la batterie 04, de f.e.m. 12,810V	129
Tableau 20 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour des batteries laissées en autodécharge sur 644 jours, à l'ambient	133
Tableau 21 : Polarisation des demi-éléments de la batterie 27 (4mA), relevées sur 70jrs avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V	152
Tableau 22 : Polarisation des demi-éléments de la batterie 15 (1mA), relevées sur 70jrs avec comme référence le pseudo-élément de la batterie 04, de f.e.m. 12,810V	152
Tableau 23 : Taux de sulfate de plomb, dosés sur des échantillons de matière active pris au milieu de plaques internes positives et négatives, pour des batteries laissées en autodécharge à l'ambient et des batteries rechargées pendant 356jrs à faible courant constant, après une 1 ^{ère} période de 7,5 mois en circuit ouvert	160
Tableau 24 : Comparaison des taux de sulfate de plomb d'une batterie soumise 1 an à 4mA et d'une batterie soumise 310jrs à un FMARP 4mA, pour des échantillons pris au milieu de plaques internes d'un élément	162

ANNEXES

ANNEXE 1 – ÉTAPES DE FABRICATION D'UNE BATTERIE DE DÉMARRAGE



ANNEXE 2 – FICHE TECHNOLOGIQUE DES BATTERIES ÉTUDIÉES

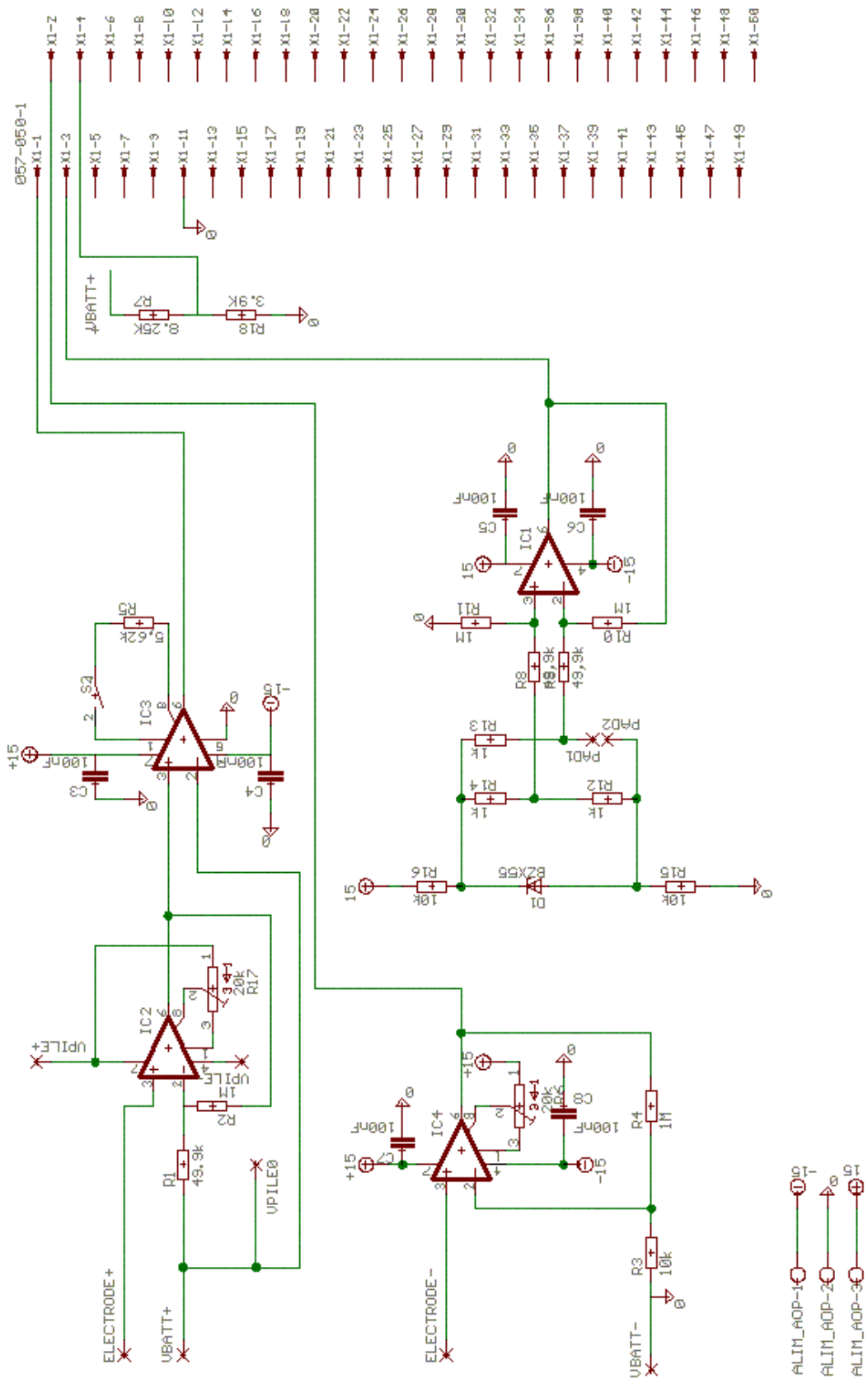


DATE : NOVEMBRE 2002

FICHE TECHNOLOGIQUE N° EO1505 C BATTERIE LIQUIDE TYPE L1

DESIGNATIONS	EXIDE 040422A	B
CARACTERISTIQUES	Tension nominale : 12 V. Capacité 20 h. : 40 Ah. Courant décharge rapide à : 330 A -18°C (norme NF-EN60095-1)	
	Bornes "standard" coniques Polarité : + à droite	
	Longueur : 207 mm Largeur : 175 mm Hauteur : 190 mm Talons et listeaux de 10,5 mm	
PIECES PLASTIQUES	BAC	Matière / couleur : Polypropylène / noir
	COUVERCLE	Matière / couleur : Polypropylène / noir
	DISPOSITIF DE FERMETURE	Nombre / type : 2 rampes de 3 bouchons Matière / couleur : Polypropylène / noir
CONSTITUTION ELEMENTS	PLAQUES POSITIVES	Nombre de plaques par élément : 4 Epaisseur : 1,70 mm Alliage : Pb-Calcium
	PLAQUES NEGATIVES	Nombre de plaques par élément : 4 Epaisseur : 1,40 mm Alliage : Pb-Calcium
	SEPARATEURS	Nature : Pochette Polyéthylène Epaisseur : 1,00 mm
	ELECTROLYTE	Densité : 1,28 ± 0,01 à + 25°C Volume par élément : 528 cc
	BLOCAGE ELEMENT	Néant
BATTERIE	MASSE MAXIMALE	11,970 kg

ANNEXE 3 – CARTE DE CONDITIONNEMENT DES SIGNAUX




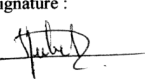

ANNEXE 4 – PROCÉDURE DE DOSAGE DU SULFATE DE PLOMB DANS LA MATIÈRE ACTIVE



Réf : AQ/PRT/GENEC 13
Page : 1/8

**Dosage du sulfate de plomb dans la
matière active d'accumulateurs plomb-
acide**

Procédure technique

Version	Date d'application	Rédaction	Vérification	Approbation
A	09/01/2002	Fonction : Ingénieur de recherche Nom : E. Potteau Signature : 	Fonction : Ingénieur de recherche Nom : S. Hubert Signature : 	Fonction : Chef du GENEC Nom : P. Malbranche Signature : 

Imp.08 B-bis

Sommaire

1. Objet	3
2. Domaine d'application	3
3. Moyens d'application	3
3.1. Matériel nécessaire	3
3.2. Produits chimiques utilisés.....	3
3.3. Consignes	4
4. Descriptif	4
4.1. Préparation de l'échantillon	4
4.2. Préparation du xylénol orange.....	4
4.3. Mode opératoire.....	4
4.4. Calcul du taux de sulfate de plomb.....	5
5. Annexes	6
5.1. Réactions au cours du dosage.....	6
5.2. Calcul du taux de sulfate de plomb.....	7
5.3. Calcul de l'incertitude sur %PbSO ₄	8

Dosage du sulfate de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide	
Réf. : AQ/PRT/GENEC 13	Version A

Imn. 08 B-Bis

1. Objet

La présente procédure décrit les actions à mener pour déterminer le taux de sulfate de plomb $PbSO_4$ dans un échantillon de matière active prélevé sur une électrode positive ou négative d'accumulateur plomb-acide.

2. Domaine d'application

Cette procédure s'applique à tout échantillon de matière active prélevé sur tout type d'accumulateur plomb-acide.

3. Moyens d'application

3.1. Matériel nécessaire

- étuve
- hotte aspirante
- balance de précision
- plaque chauffante
- agitateur magnétique
- mortier et pilon
- spatule
- thermomètre
- fiole jaugée de 250 mL
- pipettes de 10 et 20 mL et propipette
- béchers de 250 mL
- éprouvettes graduées de 20 et 100 mL
- pipette Pasteur
- burette graduée de 15 mL
- barreau aimanté
- entonnoir
- papier filtre

3.2. Produits chimiques utilisés

- Acide nitrique à 52,5%
- Eau oxygénée à 30%
- Éthanol à 96°
- Éthanol à 40%
- Acide acétique 100%
- Ammoniaque 28%
- Sulfure d'ammonium à 20%
- HMTA (solide)
- Xylénol orange (solution à 0,1%)
- Titriplex III à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Les fiches de données de sécurité et fiches toxicologiques de ces produits sont disponibles dans un classeur au laboratoire.

Dosage du sulfate de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide	
Réf. : AQ/PRT/GENEC 13	Version A

Imp. 08 B-Bis

3.3. Consignes

Les consignes de sécurité à appliquer sont celles du laboratoire de chimie. En particulier, le travail au laboratoire nécessite le port d'une blouse en coton, de lunettes de sécurité et de gants. La manipulation s'effectue sous la hotte aspirante. Lors des pesées de matière active, il faut porter aussi un masque anti-poussières jetable, la balance n'étant pas placée sous la hotte. Les consignes concernant la gestion des produits chimiques et des déchets s'appliquent également.

Ces consignes sont affichées dans le laboratoire.

4. Descriptif

4.1. Préparation de l'échantillon

Avant de doser $PbSO_4$ dans la matière active, l'électrode où sera prélevé l'échantillon subit les traitements suivants :

- rinçage à l'eau courante (eau du robinet) pendant au moins 6 heures,
- séchage en étuve pendant au moins 24 heures (60°C sous air pour les électrodes positives, 70°C sous gaz inerte pour les électrodes négatives).

4.2. Préparation du xylénol orange

Cette solution doit être préparée **tous les deux mois** car elle **ne se conserve pas**. Elle se compose de :

- 60 mL d'eau déminéralisée
- 40 mL d'éthanol absolu
- 76 mg de xylénol orange en poudre

4.3. Mode opératoire

1. Sortir la plaque de l'étuve et prélever la matière active, la broyer finement au mortier.
2. Peser avec précision environ 3 g de matière active, noter la masse m_i . Placer l'échantillon dans un bécher de 250 mL.
3. Ajouter **dans cet ordre** :
 - 100 mL d'eau déminéralisée,
 - 20 mL d'acide nitrique,
 - 10 mL d'eau oxygénée à 30%.
4. Attendre le passage du mélange à une couleur blanche. Si rien ne se passe, ajouter de petites quantités d'eau oxygénée.
5. Laisser évaporer le liquide à chaleur très douce (<70°C). Cela prend au moins 12 heures.
6. Ajouter 100 mL d'eau déminéralisée et 4 à 5 gouttes d'acide nitrique.
7. Chauffer doucement pour accélérer la dissolution du nitrate de plomb (s'il ne se dissout pas au bout de 20 minutes, passer à la suite)

Dosage du sulfate de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide	
Réf. : AQ/PRT/GENEC 13	Version A

Imm. 08 B-Bis

8. Laisser refroidir, ajouter 40 ml d'alcool à 96° et laisser reposer 1 heure.
9. Filtrer et rincer avec 50 mL d'alcool à 40%. **On conserve le résidu solide.**
10. Faire un essai sur les dernières gouttes filtrées de l'action d'une goutte de sulfure d'ammonium qui ne doit produire ni précipité, ni couleur noire mais une couleur jaune plus ou moins foncée. Dans le cas contraire, refaire un lavage avec 50 ml d'alcool à 40%
11. Dessécher le filtre à chaleur douce (à l'étuve)
12. Vider le contenu du filtre dans un bécher de 250 mL (noté A)
13. Découper le filtre dans un autre bécher de 250 mL (noté B)
14. Ajouter dans le bécher B **dans cet ordre** :
 - 20 ml d'acide acétique 100%
 - 20 ml d'eau déminéralisée
 - 20 ml d'ammoniaque 28%
15. Mettre à chauffer le bécher B jusqu'à ébullition pendant 2-3 minutes.
16. Transférer le contenu du bécher B dans le bécher A et rincer avec 2 x 50 mL d'eau déminéralisée
17. Faire bouillir le contenu du bécher A pendant 3-4 minutes.
18. Après refroidissement, transférer la solution dans une fiole jaugée de 250 mL et compléter avec de l'eau déminéralisée.
19. Prélever à la pipette un volume V_{PE} (typiquement 50 mL).
20. Ajouter un barreau aimanté, 5 gouttes de solution de xylénol orange et 1 ou 2 spatules de HMTA (la quantité de HMTA est suffisante quand la solution devient violette)
21. Remplir la burette avec la solution de Titriplex(III).
22. Mesurer la température ambiante t_c .
23. Doser, le virage de la solution se traduit par le passage de la couleur violette à la couleur jaune. Noter le volume V_{eq} .

4.4. Calcul du taux de sulfate de plomb

Le détail des réactions au cours du dosage, ainsi que les calculs permettant d'aboutir aux formules, sont donnés en annexe.

Le taux de $PbSO_4$ massique est donné par :

$$\%PbO = \frac{758 \times [1 + 0,0002 \cdot (20 - t_c)] V_{eq} \text{ (mL)}}{m_i \text{ (g)} \times V_{PE} \text{ (mL)}}$$

L'incertitude est donnée par :

$$\left(\frac{\Delta(\%PbSO_4)}{\%PbSO_4} \right)^2 = \left(\frac{0,0002 \cdot \Delta t_c}{1 + 0,0002 \cdot (20 - t_c)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{PE}}{V_{PE}} \right)^2$$

Dosage du sulfate de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide	
Réf. : AQ/PRT/GENEC 13	Version A

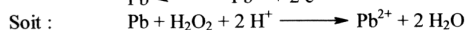
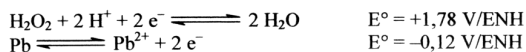
Imm. 08 B-Bis

5. Annexes

5.1. Réactions au cours du dosage

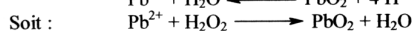
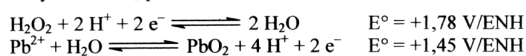
La matière active est constituée d'un mélange de PbO₂, PbO et PbSO₄ pour l'électrode positive, Pb, PbO et PbSO₄ pour l'électrode négative.

L'ajout du mélange acide nitrique + eau oxygénée a pour effet d'oxyder Pb en Pb²⁺ :

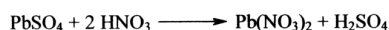


PbO étant soluble dans l'acide nitrique, il se trouve également sous forme Pb²⁺.

Pb²⁺ est ensuite oxydé en PbO₂ par H₂O₂ :



PbSO₄ ne réagit pas avec H₂O₂, mais forme avec l'acide nitrique un complexe de nitrate de plomb très soluble :



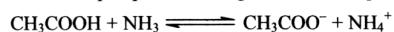
Ensuite, l'évaporation à chaleur douce a un double effet : l'acide sulfurique formé, l'acide nitrique et l'eau oxygénée en excès sont éliminés, tandis que la concentration de la solution provoque la précipitation du nitrate de plomb et du PbO₂.

Pb(NO₃)₂ et PbO₂ sont ensuite re-dissous dans l'eau déminéralisée légèrement acidifiée. L'ajout d'alcool provoque la précipitation du seul nitrate de plomb, qui est ensuite séparé par filtration.

Le test du sulfure d'ammonium (NH₄)₂S sur le filtrat permet de vérifier l'absence de Pb⁴⁺ résiduel, qui provoquerait un précipité noir de sulfure de plomb.

On a ainsi isolé sous forme de Pb(NO₃)₂ le sulfate de plomb initialement contenu dans la matière active.

Le contenu du filtre est repris par un mélange d'acide acétique et d'ammoniaque :



Les ions acétate ainsi formés dissolvent le nitrate de plomb, en un complexe d'acétate de plomb très soluble :



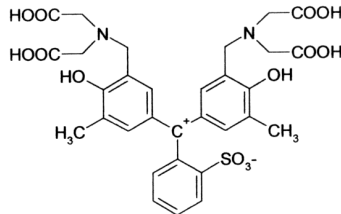
Ensuite, l'ajout de HMTA a pour effet d'augmenter le pH de la solution, et de complexer les ions autres que Pb²⁺ qui pourraient perturber le dosage.

Dosage du sulfate de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide	
Réf. : AQ/PRT/GENEC 13	Version A

Imp. 08 B-Bis

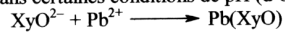
DRT/DTEN

Le xylénol orange (noté XyO) utilisé comme indicateur coloré est une molécule organique qui a la formule suivante :

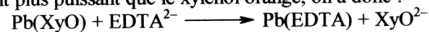


3,3'-bis[(n,n-dicarboxyméthyl)-aminométhyl]-o-cresolsulphophtaléine
(nom courant : xylénol orange)

Le xylénol orange, de couleur jaune, forme un complexe de couleur violette avec Pb^{2+} , mais uniquement dans certaines conditions de pH (d'où l'ajout de HMTA).



Au cours du dosage, on ajoute du Titriplex(III), qui est une solution d'EDTA²⁻. L'EDTA est un complexant plus puissant que le xylénol orange, on a donc :



Quand on a ajouté autant d'EDTA qu'il y a de Pb^{2+} dans la solution, le complexe $Pb(XyO)$ disparaît et la solution passe du violet au jaune pâle.

5.2. Calcul du taux de sulfate de plomb

D'après les réactions ci-dessus, une mole de $PbSO_4$ est dosée par une mole d'EDTA²⁻. On a donc :

$$n(PbSO_4)_{dosé} = n(EDTA^{2-})$$

Le dosage se fait sur un volume V_{PE} prélevé dans la fiole de 250 mL. La quantité totale de $PbSO_4$ de la matière active pesée est donc :

$$n(PbSO_4)_{total} = \frac{250}{V_{PE} \text{ (mL)}} \times n(PbSO_4)_{dosé} = \frac{250}{V_{PE} \text{ (mL)}} \times n(EDTA^{2-})$$

Soit :

$$\frac{m(PbSO_4)_{total}}{M(PbSO_4)} = \frac{250}{V_{PE} \text{ (mL)}} \cdot C(EDTA^{2-}) \cdot V_{eq} \text{ (mL)} \cdot 10^{-3}$$

Le taux de $PbSO_4$ s'exprime donc :

$$\%PbSO_4 = 100 \cdot \frac{m(PbSO_4)_{total}}{m_i} = 100 \cdot \frac{250 \cdot C(EDTA^{2-}) \cdot V_{eq} \text{ (mL)} \cdot 10^{-3} \cdot M(PbSO_4)}{m_i \cdot V_{PE} \text{ (mL)}}$$

La concentration de la solution d'EDTA est de 0,1 M à 20°C, avec une variation de 0,2% par °C. La concentration diminue quand la température augmente, à cause de la dilatation du liquide. On a donc :

$$C(EDTA^{2-}) = 0,1 \times [1 + 0,0002 \cdot (20 - t_c)]$$

Dosage du sulfate de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide	
Réf. : AQ/PRT/GENEC 13	Version A

Imm. 08 B-Bis

Le taux de PbSO₄ est donc donné par la formule :

$$\%PbSO_4 = 100 \cdot \frac{250.0.1.[1 + 0,0002.(20 - t_{\text{c}})].V_{\text{eq}}(\text{mL}).10^{-3}.(207,2 + 32 + 4.16)}{m_i \cdot V_{\text{PE}}(\text{mL})}$$

Soit
$$\%PbSO_4 = \frac{758.[1 + 0,0002.(20 - t_{\text{c}})].V_{\text{eq}}(\text{mL})}{m_i(\text{g}).V_{\text{PE}}(\text{mL})}$$

5.3. Calcul de l'incertitude sur %PbSO₄

L'incertitude du dosage provient de :

- l'incertitude sur la masse de matière active m_i,
- l'incertitude sur le volume de la prise d'essai V_{PE},
- l'incertitude sur la concentration de la solution de Titriplex(III), c'est-à-dire sur la température mesurée,
- l'incertitude sur le volume équivalent V_{eq}.

L'incertitude sur la masse de matière active est liée à l'utilisation de la balance de précision du laboratoire. Pour la balance Ohaus Voyager 410g du laboratoire (BAL/046), cette valeur est Δm = ± 1 mg.

L'incertitude sur le volume de la prise d'essai V_{PE} est liée à l'utilisation d'une pipette jaugée. ΔV_{PE} est indiqué sur la pipette. De même, l'incertitude sur le volume équivalent V_{eq} est lié à l'utilisation d'une burette graduée. ΔV_{eq} est indiquée sur la burette.

La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre à alcool, l'incertitude est donc Δt_c = ±1°C.

Le taux de PbSO₄ se calcule par la formule suivante :

$$\%PbSO_4 = \frac{758.[1 + 0,0002.(20 - t_{\text{c}})].V_{\text{eq}}(\text{mL})}{m_i(\text{g}).V_{\text{PE}}(\text{mL})}$$

L'incertitude sur %PbSO₄ s'exprime donc :

$$\left(\frac{\Delta(\%PbSO_4)}{\%PbSO_4} \right)^2 = \left(\frac{0,0002 \cdot \Delta t_{\text{c}}}{1 + 0,0002.(20 - t_{\text{c}})} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{PE}}}{V_{\text{PE}}} \right)^2$$

Dosage du sulfate de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide	
Réf. : AQ/PRT/GENEC 13	Version A

Imm. 08 B-Bis

ANNEXE 5 – SYNTHÈSE DES AMPÈRES-HEURES REÇUS POUR LES MMEC ÉTUDIÉS : INTERMITTENT, FMARP 1mA ET 4mA

Qrecue			Batterie	MMEC	Niveau					
			06		07		14		N17	
intermittent										
Cycle	Durée	Temp	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H
1	18,1 j	27,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	20,1 j	27,0 °C		3,6 A.h		3,5 A.h		3,5 A.h		
2	39,1 j	26,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	40,9 j	24,5 °C		3,0 A.h		2,9 A.h		2,9 A.h		
3	81,1 j	24,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	83,1 j	22,0 °C		3,9 A.h		3,7 A.h		3,7 A.h		
4	95,3 j	22,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	97,3 j	23,5 °C		2,3 A.h		2,3 A.h		2,3 A.h		
5	137,1 j	22,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	139,9 j	17,0 °C		4,1 A.h		4,0 A.h		4,0 A.h		
6	158,0 j	21,5 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	160,0 j	20,0 °C		2,2 A.h		2,1 A.h		2,1 A.h		
7	39,8 j	21,5 °C							0 A.h	
	43,0 j	21,0 °C								3,8 A.h
	191,0 j	21,5 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	194,2 j	21,0 °C		3,8 A.h		4,2 A.h		4,0 A.h		
8	64,8 j	21,0 °C							0 A.h	
	67,0 j	21,0 °C								2,7 A.h
	216,0 j	21,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	218,2 j	21,0 °C		2,9 A.h		3,3 A.h		3,2 A.h		
9	94,8 j	21,0 °C							0 A.h	
	96,9 j	22,5 °C								3,1 A.h
	246,0 j	21,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	248,1 j	22,5 °C		3,1 A.h						
	248,9 j	22,5 °C				4,3 A.h		4,0 A.h		
10	132,0 j	22,0 °C							0 A.h	
	134,9 j	21,0 °C								4,1 A.h
	283,2 j	22,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	287,0 j	21,0 °C		4,8 A.h		5,2 A.h		5,0 A.h		
11	167,9 j	22,5 °C							0 A.h	
	172,1 j	24,0 °C								5,6 A.h
	319,0 j	22,5 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	323,3 j	24,0 °C		6,1 A.h		6,2 A.h		5,7 A.h		
12	197,9 j	25,5 °C							0 A.h	
	201,9 j	23,0 °C								5,3 A.h
	349,1 j	25,5 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h			
	353,1 j	23,0 °C						5,4 A.h		
	353,3 j	23,0 °C		5,7 A.h		5,7 A.h				

Qrecue			Batterie	MMEC	Niveau								
			11		12		13		16		05		
intermittent													
Cycle	Durée	Temp	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H	
1	18,1 j	27,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		
	20,1 j	27,0 °C		3,4 A.h		3,7 A.h		3,6 A.h		3,4 A.h		3,4 A.h	
2	39,1 j	26,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		
	40,9 j	24,5 °C		3,0 A.h		3,0 A.h		2,9 A.h		3,0 A.h		2,8 A.h	
3	81,1 j	24,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		
	83,1 j	22,0 °C		3,9 A.h		3,8 A.h		3,9 A.h		3,7 A.h		3,6 A.h	
4	95,3 j	22,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		
	97,3 j	23,5 °C		2,3 A.h		2,4 A.h		2,4 A.h		2,6 A.h		2,1 A.h	
5	137,1 j	22,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		
	139,9 j	17,0 °C		4,2 A.h		4,1 A.h		4,0 A.h		3,9 A.h		4,0 A.h	
6	158,0 j	21,5 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		
	160,0 j	20,0 °C		2,2 A.h		2,1 A.h		2,1 A.h		2,2 A.h		2,1 A.h	
7	191,0 j	21,5 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		0 A.h		
	194,2 j	21,0 °C		4,0 A.h		3,8 A.h		3,7 A.h		3,7 A.h		0 A.h	
8	216,0 j	21,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h						
	218,2 j	21,0 °C		2,9 A.h		3,1 A.h		2,8 A.h					
9	246,0 j	21,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h						
	248,1 j	22,5 °C		3,2 A.h									
	248,9 j	22,5 °C				4,0 A.h		3,8 A.h					
10	283,2 j	22,0 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h						
	286,1 j	21,0 °C		4,1 A.h		4,2 A.h							
	287,0 j	21,0 °C						4,9 A.h					
11	319,0 j	22,5 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h						
	323,3 j	24,0 °C		5,3 A.h		5,5 A.h		5,5 A.h					
12	349,1 j	25,5 °C	0 A.h		0 A.h		0 A.h						
	353,1 j	23,0 °C		5,1 A.h		5,0 A.h		5,0 A.h					

Qrecue			Batterie	MMEC	Niveau			
			08		15		28	
			FMARP 1mA					
Cycle	Durée	Temp	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H
1	18,3 j	23,5 °C	0,4 A.h		0,4 A.h		0,4 A.h	
	20,3 j	22,5 °C	2,9 A.h		2,7 A.h		2,5 A.h	
2	38,4 j	22,0 °C	0,4 A.h		0,4 A.h		0,4 A.h	
	40,5 j	22,5 °C	2,8 A.h		2,6 A.h		2,4 A.h	
3	82,1 j	22,0 °C	1,0 A.h		1,0 A.h		1,0 A.h	
	84,4 j	22,0 °C	3,9 A.h		3,6 A.h		3,6 A.h	
4	102,3 j	22,0 °C	0,4 A.h		0,4 A.h		0,4 A.h	
	104,1 j	21,0 °C	2,4 A.h		2,4 A.h		2,2 A.h	
5	138,3 j	21,5 °C	0,8 A.h		0,8 A.h		0,8 A.h	
	141,3 j	21,5 °C	4,5 A.h		4,4 A.h		4,2 A.h	
6	169,3 j	21,0 °C	0,7 A.h		0,7 A.h		0,7 A.h	
	171,4 j	21,0 °C	3,4 A.h		3,3 A.h		3,2 A.h	
7	200,1 j	21,5 °C	0,7 A.h		0,7 A.h		0,7 A.h	
	202,1 j	22,0 °C	4,1 A.h		4,0 A.h		3,9 A.h	
8	231,3 j	22,0 °C	0,7 A.h		0,7 A.h		0,7 A.h	
	233,4 j	22,5 °C	3,9 A.h		3,8 A.h		3,7 A.h	
9	274,3 j	22,5 °C	1,0 A.h		1,0 A.h		1,0 A.h	
	278,2 j	23,5 °C	5,4 A.h		5,5 A.h		5,2 A.h	
10	304,3 j	25,0 °C	0,6 A.h		0,6 A.h		0,6 A.h	
	308,3 j	23,5 °C	4,9 A.h		5,2 A.h		4,7 A.h	

Qrecue			Batterie	MMEC	Niveau			
			22		27		19	
			FMARP 4mA					
Cycle	Durée	Temp	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H	niv_B	niv_H
1	18,3 j	23,5 °C	1,8 A.h		1,8 A.h		1,8 A.h	
	20,3 j	22,5 °C	1,9 A.h		1,7 A.h		1,9 A.h	
2	38,4 j	22,5 °C	1,7 A.h		1,7 A.h		1,7 A.h	
	40,5 j	22,5 °C	1,9 A.h		1,9 A.h		2,0 A.h	
3	82,1 j	23,0 °C	4,0 A.h		4,0 A.h		4,0 A.h	
	84,4 j	23,0 °C	2,9 A.h		2,7 A.h		2,7 A.h	
4	102,3 j	22,0 °C	1,7 A.h		1,7 A.h		1,7 A.h	
	104,1 j	21,0 °C	2,0 A.h		1,9 A.h		2,1 A.h	
5	138,3 j	22,5 °C	3,3 A.h		3,3 A.h		3,3 A.h	
	141,3 j	22,5 °C	3,9 A.h		3,6 A.h		3,9 A.h	
6	169,3 j	21,5 °C	2,7 A.h		2,7 A.h		2,7 A.h	
	171,4 j	21,5 °C	4,0 A.h		4,0 A.h		3,9 A.h	
7	200,1 j	21,5 °C	2,8 A.h		2,8 A.h		2,8 A.h	
	202,1 j	22,0 °C	2,8 A.h		2,8 A.h		2,8 A.h	
8	231,3 j	22,0 °C	2,8 A.h		2,8 A.h		2,8 A.h	
	233,4 j	22,5 °C	2,8 A.h		2,6 A.h		2,7 A.h	
9	274,3 j	22,5 °C	3,9 A.h		3,9 A.h		3,9 A.h	
	278,2 j	23,5 °C	4,9 A.h		4,7 A.h		4,7 A.h	
10	304,3 j	25,0 °C	2,5 A.h		2,5 A.h		2,5 A.h	
	308,3 j	23,5 °C	4,8 A.h		4,4 A.h		4,7 A.h	

Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours

Résumé

Les accumulateurs au plomb de secours sont traditionnellement maintenus à l'état chargé par floating, i.e. tension de charge constante.

Nous avons mené différentes études sur les batteries de démarrage, les moins chères du marché : cinétiques d'autodécharge des électrodes, influence des surtensions sur les états de charge et la corrosion, aptitude à la recharge.

Il en résulte des considérations sur les notions mêmes de fem d'un accumulateur au plomb, de charge complète, et un modèle de perte de capacité des matériaux actifs dans le temps. Une nouvelle technique de maintien en charge est proposée, réduisant au moins d'un facteur deux les quantités d'électricité fournies. Cette technique associe de longues périodes sous faibles courants de maintien, inférieurs d'un ordre de grandeur aux courants de floating habituels, et des phases courtes à régime plus élevé. Elle vise à réduire les coûts de service en conjuguant : batteries bon marché, peu ou pas d'entretien et durée de vie élevée.

Mots clés

batterie, accumulateur au plomb, ASI, charge complète, sulfatation dure, stationnaire, secours, intermittent, floating, autodécharge, charge d'entretien, vieillissement accéléré, perte de capacité, corrosion minimale.

New charging methods for stand-by batteries

Abstract

Lead-acid batteries are commonly used in stand-by applications. Also, they should be kept in full state-of-charge. Floating is the traditional charging method, in which case batteries are charged under constant voltage.

Various studies were conducted with SLI batteries - the less expensive on the market - involving electrodes self-discharge kinetics, overvoltage effects on state-of-charge and corrosion, charge aptitude.

Results enable a better understanding of specific mechanisms pertaining to lead-acid batteries, of complete charge, OCV, and of a model for capacity loss during ageing. A new charging method is also introduced, reducing overcharge by half. This method consists in the application of a low current over long periods - one order under traditional floating current - and over short periods at elevated level. This method is additionally cost-effective: low-cost lead-acid batteries, low or no maintenance and improved longevity.

Keys words

battery, lead-acid battery, UPS, complete charge, irreversible sulfation, stationary, stand-by, intermittent, floating, self-discharge, accelerated ageing, capacity loss, low corrosion.

Intitulé et localisation du laboratoire

*Laboratoire d'Electrotechnique de Montpellier
Université Montpellier II - 860 rue St Priest
34090 Montpellier*