



HAL
open science

Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques

Fathia Karoui

► **To cite this version:**

Fathia Karoui. Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques. Energie électrique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2007. Français. NNT: . tel-00723068

HAL Id: tel-00723068

<https://theses.hal.science/tel-00723068>

Submitted on 7 Aug 2012

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INP Grenoble

Spécialité : «électrochimie»

préparée au laboratoire des Systèmes Solaires au Commissariat à l'Energie Atomique

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « *Matériaux et Génie des Procédés* »

présentée

par

Fathia KAROUI

Soutenue

le 26 octobre 2007

Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb
utilisées dans les systèmes photovoltaïques

Directeur de thèse : Christine LEFROU

JURY

M. Jacques FOULETIER
M. François HUET
M. Thierry BROUSSE
Mlle Christine LEFROU
Mme Elisabeth LEMAIRE
M. Eric PEIRANO

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-encadrant
Examineur

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INP Grenoble

Spécialité : «électrochimie»

préparée au laboratoire des Systèmes Solaires au Commissariat à l'Energie Atomique

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « *Matériaux et Génie des Procédés* »

présentée

par

Fathia KAROUI

Soutenue

le 26 octobre 2007

Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb
utilisées dans les systèmes photovoltaïques

Directeur de thèse : Christine LEFROU

JURY

M. Jacques FOULETIER
M. François HUET
M. Thierry BROUSSE
Mlle Christine LEFROU
Mme Elisabeth LEMAIRE
M. Eric PEIRANO

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-encadrant
Examineur

*A mes parents
A ma famille
A tous ceux que j'aime*

*« Croyez ceux qui cherchent la vérité,
doutez de ceux qui la trouvent »*

André GIDE

Remerciements

Tout projet de recherche n'est jamais le fruit d'une seule personne, mais les résultats de plusieurs collaborations et la somme de nombreuses contributions. Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont soutenue, à tous les niveaux au cours de ce travail.

Un très grand merci à Elisabeth LEMAIRE qui m'a soutenue pendant toute la durée de la thèse, qui a su m'aider pour gérer le quotidien depuis le début de la thèse et jusqu'à l'aboutissement de ce rapport. Merci pour la confiance que tu m'as témoignée, pour la grande liberté que tu m'as accordée pour mener ce travail et pour ce que j'ai appris au GENEC puis à l'INES.

Un très grand merci à Christine LEFROU, grâce à qui cette thèse a pu se concrétiser. Merci à la fois pour ta pédagogie et ton apport scientifique. Merci de m'avoir fait partager tes connaissances et ton savoir, d'avoir été d'un grand soutien pour moi dans les moments les plus difficiles. Chaque discussion avec toi, et il y en a eu de nombreuses, durant ces trois années, m'a beaucoup appris. Merci aussi pour ta disponibilité, tes conseils, ta patience et ta grande implication pour l'aboutissement de ce travail.

Je suis également particulièrement reconnaissante au professeur François HUET et au professeur Thierry BROUSSE d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse, et je suis honorée de votre présence pour la soutenance de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à l'ADEME, pour son soutien financier d'une part, mais aussi pour toutes les actions de l'agence dans le domaine des énergies renouvelables, qui donne un sens supplémentaire à ce travail. Je tiens ici à remercier en particulier André CLAVERIE, qui a suivi la progression de ce travail à travers mes rapports semestriels. Je remercie également Eric PEIRANO, d'avoir accepté de représenter l'ADEME à la présentation de ces travaux. Je n'oublie pas également de remercier Valérie PINEAU et Eliane JALLOT, pour leur patience et pour le support administratif.

Un remerciement particulier à Florence MATTERA, sans qui cette thèse n'aurait pas vu le jour. Je te remercie également pour ton investissement, pour la pérennité de l'activité stockage, pour tes qualités humaines appréciables et pour ton grand soutien.

Je profite de cette occasion pour remercier aussi Jean Luc MARTIN et Marc JUNG, pour leur aide, pour la mise en place de certaines expériences sur les bancs de cyclage et pour le suivi de ces expériences pendant quelques mois, après mon déménagement à l'INES. Merci à tous les deux pour votre disponibilité et votre bonne humeur.

Je remercie tout particulièrement aussi Arnaud DELAILLE qui m'a été souvent de bon conseil et qui a été disponible pour suivre mes expériences, lors de la période de déménagement, bien qu'il soit en fin de thèse. Je remercie aussi Sylvie GENIES, Angel KIRCHEV et Marion PERRIN, pour leurs conseils et leurs apports scientifiques.

Un remerciement particulier à Georges GOUSSEAU pour son apport pour la réalisation des expériences d'étude de sulfatation avec les traceurs radioactifs. Je remercie aussi à ce stade Alexandre MONTANI pour la formation reçue au Microscope Electronique à Balayage, Claude CHABROL pour la formation à la diffraction aux rayons X, Jean Marc

PETIT et Eric FAVRE pour le support pour l'utilisation du logiciel de simulation, René GROISS depuis l'Allemagne pour le support technique et pour ses réponses rapides et efficaces, ainsi que les deux équipes des bibliothèques du CEA Cadarache et du CEA Grenoble pour le support bibliographique.

Merci à mes collègues du GENEC puis du L2S. Un grand merci donc à Denis BLANQUET, Hervé BUTTIN, Franc BARRUEL, Hervé COLIN, Bruno CROUZEVALLE, Yves DELESSE, Antoine LABRUNIE, Yvon LAUSENAZ, Antoine GUERIN DE MONGAREUIL, Dominique LHOMME, Philippe MALBRANCHE, Frédéric MEZZASALMA et Laetitia POLETO, Pierre PERICHON et Marc VERVAART. Un remerciement particulier à Jens MERTEN pour sa disponibilité, sa bonne humeur, ses conseils et sa forte implication pour le bon fonctionnement du laboratoire. Je profite aussi de cette occasion pour remercier également Jean Pierre JOLY pour m'avoir permis, avec Jens MERTEN, de présenter ces travaux dans plusieurs congrès et pour sa disponibilité.

Je remercie Valérie BARENTIN pour son soutien pendant cette deuxième phase de la thèse, merci d'avoir été toujours d'aussi bonne compagnie, pour ta bonne humeur et pour toutes les fois où t'étais là pour moi.

Merci aussi à mes compagnons intermittents du laboratoire, stagiaires, thésards et post doctorants avec qui j'ai pu partager des bons moments dans la bonne humeur malgré tout. Ainsi, je remercie Murielle LEGALL, pour son soutien au niveau bibliographique au début de la thèse, Matthieu BERVAS, Zhe FENG et Yann RIFFONNEAU et tous les nombreux autres stagiaires qui sont passés par le laboratoire, durant ces trois années. Bonne continuation à chacun d'entre vous.

Je tiens à remercier également tous mes anciens professeurs à l'ENSEEG, en particulier mes professeurs de master pour m'avoir donné le goût de la recherche pour me lancer dans cette aventure. Je remercie aussi à ce stade la Mission Universitaire et Educative de la Tunisie, à Paris, pour son soutien durant mes trois années d'études à Grenoble sans quoi mes études auraient difficilement abouti.

Aussi, j'adresse une pensée très chaleureuse à mes collègues de Grenoble et de Toulouse, à tous mes amis de Cadarache qui ont été toujours là pour moi en particulier Christophe, Jérémie, Julien, Nafaa, Najla, Nourredine, Saied, Sophie, Stéphane et bien d'autres, qui étaient et continuent de l'être, de très bonne compagnie et avec qui j'ai pu partager de bons moments.

Enfin, le dernier remerciement mais pas le moindre est adressé à mes parents, une pensée particulière à mon père qui malheureusement ne m'a pas vue grandir, ma mère, mes deux frères que j'adore, mes cousins et cousines qui ont été un vrai soutien familial pour moi en France. Un très grand merci à vous pour m'avoir soutenue.

MERCI A VOUS TOUS

Résumé

Les batteries à usage photovoltaïque subissent des conditions opératoires pénalisantes liées à la non maîtrise de l'énergie disponible. Les effets peuvent en être minimisées par une stratégie de gestion optimisée.

Cette étude concerne la recharge à courant pulsé des batteries au plomb, les plus utilisées dans ces systèmes. Les effets de cette recharge sont mis en évidence sur des cellules de laboratoire et sur des batteries commerciales. L'influence des paramètres fréquence, rapport cyclique et taux de charge sur les profils de tension est étudiée de manière précise.

Dans une seconde approche, un modèle simplifié de la batterie au plomb a été développé et validé après analyse de sa sensibilité aux paramètres ajustables. Il décrit les phénomènes de transport dans l'électrolyte de manière globale par un temps caractéristique fonction de l'état de charge, et rend bien compte des réponses en tension de la batterie après introduction des termes de non idéalité dans les tensions interfaciales.

Mots clés : batterie au plomb, système photovoltaïque, courant pulsé, modélisation, vieillissement

Abstract

Batteries used in photovoltaic systems are subjected to penalizing operating conditions due to the intermittency of the solar resource. Their effects may be reduced by the optimisation of energy management strategies.

This study deals with the pulse charge of lead acid batteries, the most used ones for this application. The effects of this charge mode are shown both on experimental cells and commercial batteries. The influence of the parameters, frequency, duty cycle and charge factor, on the voltage profiles is precisely studied.

In a second approach, a simplified model of the lead-acid battery is developed and experimentally validated after the analysis of its sensitivity to the adjustable parameters. It shows that transport phenomena in the electrolyte may be well described by a global characteristic time depending only on the state of charge. It accounts for the voltage response of the battery after adding the terms describing the non ideal behavior of the interfacial voltages.

Keywords: lead acid batteries, photovoltaic systems (PV), pulse current, modelling, ageing

SOMMAIRE GENERAL

REMERCIEMENTS	7
RESUME	9
ABSTRACT	10
SOMMAIRE GENERAL	11
INTRODUCTION GENERALE	17

Chapitre A : La batterie au plomb dans un système photovoltaïque

<i>I Système photovoltaïque</i>	23
I.1 Panneaux photovoltaïques	24
I.2 Système de stockage de l'électricité	24
I.3 Régulateur	25
I.4 Onduleur	25
<i>II La batterie au plomb</i>	25
II.1 Introduction	25
II.2 Mécanismes de fonctionnement	26
II.3 Fabrication des électrodes et formation	28
II.4 Technologies de batterie au plomb ouverte	30
<i>III La batterie dans un système photovoltaïque</i>	32
III.1 Conditions de fonctionnement des batteries dans les systèmes photovoltaïques	32
III.2 Vieillessement des batteries au plomb	35
III.3 Cas particulier des systèmes photovoltaïques	40
<i>Références</i>	41

Chapitre B : Etude bibliographique des méthodes de gestion électrique

<i>I Introduction</i>	45
<i>II Gestion quotidienne</i>	45
II.1 Méthodes de gestion classiques	45
II.2 Recharge à courant pulsé	48
II.3 Intérêt de la recharge à courant pulsé	51
II.4 La fin de charge	52
<i>III Gestion de réhabilitation</i>	52
III.1 Charge forcée	53
III.2 Courant pulsé à haute fréquence	53
<i>IV Conclusion</i>	54

<u>Références</u>	<u>54</u>
--------------------------------	------------------

Chapitre C : Etude expérimentale de l'effet de la recharge à courant pulsé sur le vieillissement des accumulateurs au plomb
--

<u>I Introduction</u>	<u>59</u>
<u>II Protocole expérimental.....</u>	<u>59</u>
II.1 Batteries	59
II.2 Cyclage	61
II.3 Expertise après cyclage.....	63
<u>III Etude sur des batteries de démarrage</u>	<u>65</u>
III.1 Perte de capacité	65
III.2 Expertise des batteries vieilles	65
III.3 Conclusion	69
<u>IV Etude sur cellules de 2V avec la technique des traceurs radioactifs pour le suivi de la sulfatation</u>	<u>69</u>
IV.1 Objectif	69
IV.2 Première série d'expériences	69
IV.3 Deuxième série d'expériences	71
IV.4 Conclusion	73
<u>V Etude sur des cellules à plaques tubulaires</u>	<u>73</u>
V.1 Résultats du cyclage.....	73
V.2 Observations au microscope électronique à balayage	74
V.3 Diffraction aux rayons X	75
<u>VI Etude sur des batteries commerciales tubulaires.....</u>	<u>75</u>
VI.1 Objectif et démarche	75
VI.2 Résultats du cyclage.....	76
<u>VII Conclusion.....</u>	<u>81</u>
<u>Références</u>	<u>83</u>

Chapitre D : Etude des paramètres de la recharge à courant pulsé

<u>I Introduction</u>	<u>87</u>
<u>II Influence des paramètres de la recharge à courant pulsé sur le vieillissement</u>	<u>87</u>
II.1 Plan d'expériences	87
II.2 Caractéristiques des premiers cycles	89
II.3 Résultats du cyclage.....	92
II.4 Effets de la méthode de recharge sur l'état de la matière active.....	95

II.5	Etude de l'effet du rapport cyclique sur la sulfatation.....	97
II.6	Conclusion	100
<u>III Etude des profils de tension.....</u>		<u>100</u>
III.1	Etude des profils de tension en fonction du taux de charge.....	100
III.2	Etude des profils de tension en fonction de la fréquence.....	101
III.3	Etude des profils de tension en fonction du rapport cyclique.....	104
III.4	Etude de l'effet de la fréquence à différents rapports cycliques.....	106
III.5	Effets sur le potentiel des électrodes positive et négative.....	108
III.6	Conclusion	110
<u>IV Conclusion.....</u>		<u>111</u>
<u>Références</u>		<u>111</u>

Chapitre E : Etat de l'art sur la modélisation des accumulateurs au plomb-acide

<u>I Introduction.....</u>		<u>115</u>
<u>II Modèles de fonctionnement.....</u>		<u>115</u>
II.1	Modélisation empirique	116
II.2	Modélisation à l'aide de circuits électriques équivalents	116
II.3	Modélisation à l'aide des réseaux de neurones.....	120
II.4	Modélisation à l'aide de la logique floue.....	121
II.5	Conclusion	122
<u>III Modèles à base physique ou modèles de compréhension.....</u>		<u>122</u>
III.1	Introduction.....	122
III.2	Modèles hybrides : impédance et transport de matière.....	122
III.3	Modèles entièrement physiques.....	123
<u>IV Conclusion.....</u>		<u>130</u>
<u>Références</u>		<u>130</u>

Chapitre F : Développement d'un modèle simplifié de la batterie au plomb

<u>I Introduction.....</u>		<u>137</u>
<u>II Description du modèle simplifié.....</u>		<u>137</u>
II.1	Formulation mathématique des équations du modèle.....	138
II.2	Séparation des profils de concentration et de potentiel	141
<u>III Résultats et analyse de sensibilité du modèle simplifié.....</u>		<u>142</u>
III.1	Paramètres du modèle	142
III.2	Profils de concentration	142

III.3	Analyse de sensibilité	147
IV	<i>Validation expérimentale du modèle simple</i>	147
IV.1	Analyse de données de la littérature	147
IV.2	Données expérimentales	149
IV.3	Confrontation modèle simplifié	151
V	<i>Modification du modèle simplifié</i>	151
V.1	Description mathématique	151
V.2	Loi de variation de τ_c	152
V.3	Analyse de sensibilité	154
V.4	Ajustement des paramètres du modèle	154
V.5	Sens physique des paramètres	154
V.6	Expérience qualitative de validation	155
VI	<i>Conclusion</i>	157
	<i>Références</i>	157

Chapitre G : Modélisation des profils de potentiel et de la tension

<i>I</i>	<i>Introduction</i>	161
<i>II</i>	<i>Modèle à τ_c variable, profils de potentiels</i>	161
<i>III</i>	<i>Résultats du modèle et analyse de sensibilité</i>	163
III.1	Exemple de résultats du modèle	163
III.2	Analyse de sensibilité	165
III.3	Confrontation avec l'expérience	165
<i>IV</i>	<i>Modèle modifié : introduction des écarts à l'idéalité thermodynamique</i>	166
IV.1	Modification du modèle	166
IV.2	Ajustement à partir des données de la littérature	167
IV.3	Ajustement à partir de l'expérience	169
IV.4	Résultats du modèle modifié à différents régimes	173
<i>V</i>	<i>Confrontation avec l'expérience</i>	177
V.1	Résultats expérimentaux	177
V.2	Ajustement du paramètre r	179
V.3	Comparaison du modèle à l'expérience à différents régimes	180
<i>VI</i>	<i>Conclusion</i>	182
	<i>Références</i>	182

ANNEXES

Annexe 1 : Dosage des constituants de la matière active	187
Annexe 2 : Préparation des échantillons pour l'observation au microscope optique	193
Annexe 3 : Diffraction aux rayons X	195
Annexe 4 : Suivi de la sulfatation avec la technique des traceurs radioactifs	199

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie fait désormais partie de nos préoccupations quotidiennes à cause de l'augmentation du prix des combustibles fossiles et aussi du réchauffement climatique. Les pays développés affichent ainsi leur volonté de réduire leurs émissions de gaz à effet de serre et d'établir une politique de développement durable visant à préserver les ressources énergétiques de la planète pour les générations futures. Cette politique passe par le recours aux énergies renouvelables, parmi lesquelles le solaire photovoltaïque. L'énergie photovoltaïque a un fort potentiel de développement qui n'a pas encore été suffisamment exploité.

Dans les pays européens, les installations solaires photovoltaïques sont le plus souvent raccordées au réseau de distribution électrique avec une réinjection éventuelle de l'énergie qui n'est pas consommée. Ce surplus est ensuite racheté par les opérateurs électriques. Bien que des subventions existent en France pour promouvoir l'installation de tels systèmes notamment grâce à l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), le coût du kWh photovoltaïque est encore trop élevé pour concurrencer l'électricité d'origine non renouvelable. D'autre part, dans certains pays, le solaire photovoltaïque dans des systèmes autonomes ouvre la perspective d'apporter de l'énergie électrique à des endroits isolés ou éloignés du réseau électrique, notamment à environ deux milliards de personnes qui utilisent actuellement le carburant à travers des groupes électrogènes et même des lampes ou des piles pour s'éclairer.

Dans ce dernier cas le stockage de l'électricité est primordial. Le stockage permet en effet d'utiliser l'énergie photovoltaïque pendant les périodes nocturnes, les périodes hivernales à faible production photovoltaïque et d'augmenter ponctuellement la puissance fournie par le système par rapport à celle directement fournie par le générateur photovoltaïque. Le développement de la filière photovoltaïque devra néanmoins passer par l'amélioration du coût et de la fiabilité de chaque composant du système. Ceci est particulièrement vrai pour le système de stockage. La batterie au plomb est le système de stockage le plus utilisé pour ce type d'application, du fait de la maturité de la technologie et de son attractivité d'un point de vue économique. Cependant, sa durée de vie limitée et les dégradations qu'elle subit dans ce type d'application en fait le maillon faible et l'élément le plus coûteux du système.

Il s'en suit une augmentation du coût du système global sur la durée de vie à cause de la nécessité de remplacer souvent la batterie. Deux possibilités existent pour allonger la durée

de vie de la batterie. La première consiste à fabriquer des batteries adaptées aux contraintes rencontrées dans les systèmes photovoltaïques. Ceci passe par la conception et le choix des matériaux. Toutefois, une batterie bien conçue n'est pas fiable si elle est mal gérée. Ainsi la seconde façon d'améliorer la durée de service de la batterie consiste à développer des stratégies de gestion au sein du système. C'est dans cette voie que des efforts de recherche importants restent nécessaires pour la batterie au plomb qui, au point de vue technologique est mature.

Les stratégies de gestion traditionnelles utilisent des limitations en tension pour protéger la batterie. Pour aller vers des stratégies innovantes, il ne faut pas se contenter de protéger la batterie, mais gérer d'une manière optimale la charge et la décharge. Une meilleure gestion des batteries utilisées dans les systèmes photovoltaïques doit pouvoir se traduire par une meilleure utilisation de ces batteries permettant d'augmenter leur durée de service, et par là de réduire leur coût au sein de ces systèmes. D'autre part, l'optimisation des performances des batteries peut s'accompagner aussi d'une diminution de la fréquence de maintenance en limitant l'intervention de l'utilisateur sur le système, et par un gain environnemental en limitant le renouvellement des batteries.

Enfin, une meilleure compréhension, à travers la modélisation, des phénomènes qui limitent le fonctionnement de la batterie est indispensable pour développer ces stratégies de gestion. Il faut cependant éviter de développer un modèle trop complexe, qui nécessiterait un temps de calcul très important et dont le nombre élevé de paramètres ne permettrait pas une bonne analyse de chacun d'eux.

Le premier chapitre de cette thèse vise à définir les systèmes photovoltaïques, la batterie au plomb et les contraintes que la batterie subit dans ces systèmes et de ce fait les dégradations encourues. Le second chapitre présente un état de l'art des stratégies de charge des batteries et notamment de l'utilisation du courant pulsé qui est étudiée ensuite plus en détail dans les deux chapitres suivants. Le troisième chapitre consiste ainsi à étudier expérimentalement l'effet de la recharge à courant pulsé sur le vieillissement de plusieurs types de batteries. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des paramètres de la recharge à courant pulsé, sur le vieillissement et sur les profils de tension et de potentiels. Les trois derniers chapitres sont liés à la modélisation de la batterie au plomb. Le cinquième chapitre dresse ainsi une revue bibliographique des modèles de la batterie au plomb en précisant leurs limitations. Ensuite, le sixième chapitre détaille le développement d'un modèle simplifié de la batterie en mettant l'accent sur l'analyse de sensibilité aux différents paramètres et sur la confrontation du modèle à l'expérience. Enfin, le dernier chapitre

présente la poursuite du développement du modèle pour pouvoir finalement simuler correctement les variations de la tension et des potentiels de la batterie. Les résultats sont également confrontés à l'expérience.

Chapitre A

La batterie au plomb dans un système photovoltaïque

Sommaire

I	Système photovoltaïque	23
I.1	Panneaux photovoltaïques	24
I.2	Système de stockage de l'électricité	24
I.3	Régulateur	25
I.4	Onduleur	25
II	La batterie au plomb	25
II.1	Introduction	25
II.2	Mécanismes de fonctionnement	26
II.2.1	Réactions principales	26
II.2.2	Réactions parasites	27
II.3	Fabrication des électrodes et formation	28
II.3.1	Matière active	28
II.3.2	Collecteur de courant	28
II.3.3	De la grille à l'électrode	29
II.3.4	Formation	29
II.4	Technologies de batterie au plomb ouverte	30
II.4.1	Constituants d'une batterie ouverte	30
II.4.2	Technologies de l'électrode positive	31
III	La batterie dans un système photovoltaïque	32
III.1	Conditions de fonctionnement des batteries dans les systèmes photovoltaïques	32
III.1.1	Conditions environnementales	33
III.1.2	Stockage, transport et maintenance	33
III.1.3	Contraintes opératoires	34
III.2	Vieillessement des batteries au plomb	35
III.2.1	Stratification de l'acide	35
III.2.2	Sulfatation dure	38
III.2.3	Corrosion	38
III.2.4	Dégagement gazeux et dessèchement des électrodes	39
III.2.5	Décohésion de la matière active	39
III.2.6	Les courts-circuits	40
III.3	Cas particulier des systèmes photovoltaïques	40
	Références	41

Après une description sommaire d'un système photovoltaïque, une description de accumulateurs au plomb et de leurs modes de dégradation dans les systèmes photovoltaïques sera détaillée.

I Système photovoltaïque

Un système photovoltaïque autonome se compose de quatre éléments:

- un champ de panneaux photovoltaïques
- un système de stockage de l'électricité
- un régulateur
- un onduleur (si la puissance est supérieure à 1kW)

L'énergie électrique est fournie par les panneaux photovoltaïques. Elle est ensuite dirigée vers le système de stockage ou vers l'utilisateur, directement ou via l'onduleur. Le régulateur permet de gérer les échanges d'énergie entre les panneaux photovoltaïques, le système de stockage et l'utilisation.

La Figure 1 présente un système photovoltaïque.

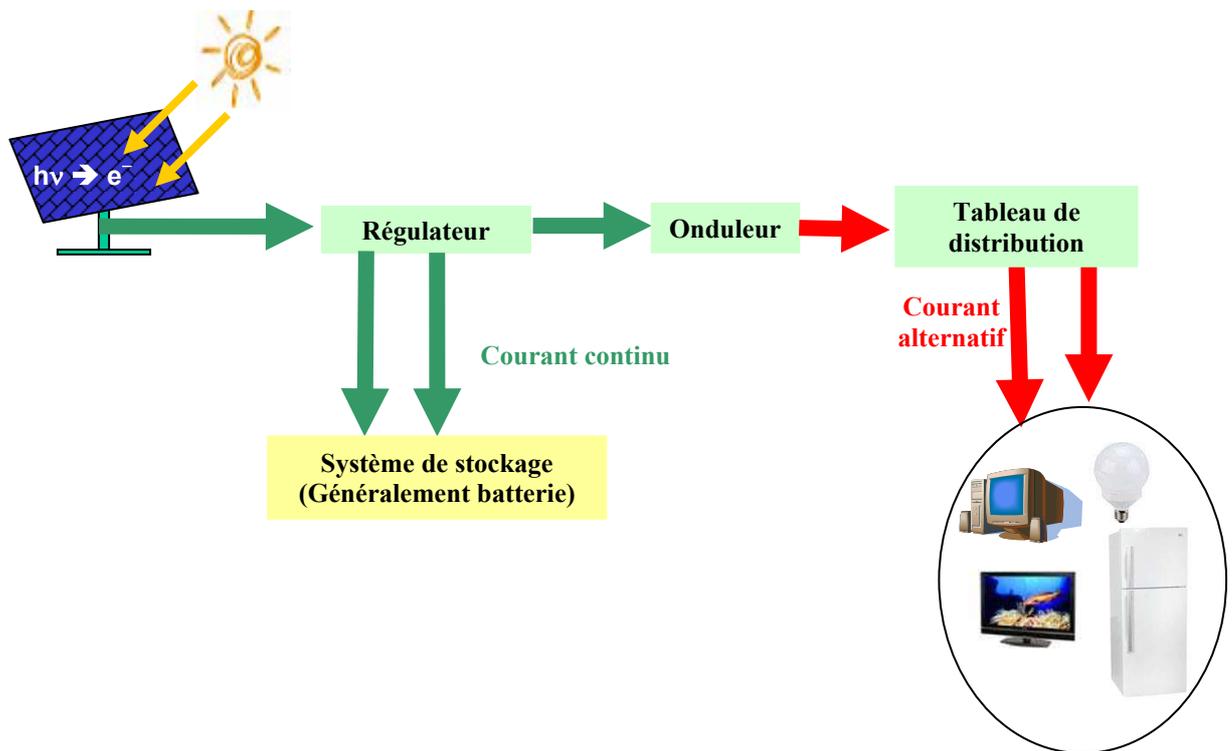


Figure 1 : représentation schématique d'un système photovoltaïque

I.1 Panneaux photovoltaïques

Un panneau photovoltaïque est composé de modules photovoltaïques dont l'élément unitaire est la cellule. La Figure 2 représente cette association permettant de former un module ou panneau.

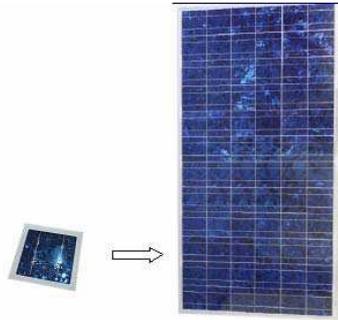


Figure 2 : association de cellules photovoltaïques formant un panneau photovoltaïque

La fonction de la cellule est de convertir l'énergie provenant du soleil en électricité. Elle est réalisée à l'aide de matériaux semi-conducteurs. La structure la plus répandue est la jonction p - n du silicium. Une face est constituée de silicium de type n et l'autre face, de silicium de type p. L'absorption des photons par le semi-conducteur conduit à la création de paires électron-trou de part et d'autre de la jonction lorsque le semi-conducteur est éclairé par un rayonnement lumineux d'énergie supérieure à l'énergie de gap. Il y a alors création d'un champ électrique. Une différence de potentiel est créée (environ 0,5V). Les cellules peuvent être connectées en série ou en parallèle, si l'on veut obtenir une tension ou un courant plus important.

Les rendements énergétiques des cellules demeurent faibles pour toutes les technologies (entre 4% pour les cellules organiques et 16% pour le silicium monocristallin). Malgré cela, le photovoltaïque reste intéressant pour une production locale d'électricité, par exemple aux endroits où le réseau électrique n'est pas présent.

I.2 Système de stockage de l'électricité

Vu l'intermittence de la ressource solaire, un système de stockage est nécessaire dans le cas de systèmes photovoltaïques autonomes. Cette fonction exige une bonne fiabilité car le système de stockage assure la fourniture de courant lorsque l'ensoleillement est absent ou insuffisant. De plus, son coût ne doit pas être trop élevé. Ce coût correspond aux frais initiaux mais aussi aux coûts de maintenance et de renouvellement.

Ce sont les accumulateurs électrochimiques qui sont le plus utilisés à l'heure actuelle en particulier l'accumulateur au plomb et l'accumulateur nickel-cadmium. Ce dernier présente quelques avantages, en particulier sa tenue à basse température et son aptitude à la décharge profonde, mais possède aussi plusieurs inconvénients par rapport à l'accumulateur au plomb : son prix (il reste 3 à 4 fois plus cher que l'accumulateur au plomb), un rendement de recharge moyen, une disponibilité limitée du cadmium.

De ce fait, l'accumulateur au plomb reste aujourd'hui le meilleur compromis technico-économique pour cette fonction. Sa disponibilité et son faible coût sont ses principaux atouts. Dans le paragraphe §II.4, nous allons décrire les différentes technologies de cet accumulateur en précisant celles qui sont les plus adaptées aux systèmes photovoltaïques.

I.3 Régulateur

Le régulateur d'un système photovoltaïque est un composant électronique qui gère les échanges d'énergie entre les panneaux photovoltaïques et les accumulateurs. Cette fonction est essentielle pour prévenir les dégradations des accumulateurs. En effet, une décharge ou une surcharge trop importante ou répétée peut entraîner un vieillissement rapide de la batterie. Les modes de régulation sont fondés sur une mesure de la tension ou de la quantité d'ampères heure injectés dans l'accumulateur. Le détail de ces stratégies de régulation fait l'objet du chapitre B.

I.4 Onduleur

Les panneaux photovoltaïques fournissent un courant continu. Or l'utilisateur a généralement besoin d'un courant alternatif fonctionnant en 50Hz pour ses applications. L'onduleur permet de transformer le courant continu en courant alternatif avec une fréquence connue. C'est un dispositif électronique statique.

II La batterie au plomb

II.1 Introduction

Inventée par Gaston Planté en 1859, la batterie au plomb reste, par son prix de revient faible, sa fabrication aisée et sa bonne recyclabilité, le moyen de stockage le plus utilisé dans l'automobile pour le démarrage des moteurs à combustion interne. Elle est aussi utilisée pour des applications stationnaires notamment le stockage de l'énergie photovoltaïque. Malgré

l'émergence et la concurrence de nombreux autres couples électrochimiques, les ventes relatives à cette technologie représentent plus de 60% du marché des accumulateurs. Cela représente 100 millions d'accumulateurs au plomb vendus chaque année dans le monde.

La fabrication de ces accumulateurs a connu des progrès techniques considérables qui ont porté sur la composition de la matière active, les additifs, les alliages de plomb, les séparateurs etc...

Les applications et les types d'accumulateurs au plomb sont multiples. Un choix judicieux pour une application donnée nécessite donc une bonne connaissance des principes de fonctionnement et des besoins. Il existe des accumulateurs au plomb ouverts (en anglais flooded ou vented) et étanches (en anglais VRLA ou sealed). Dans ce qui suit nous allons détailler le fonctionnement des accumulateurs ouverts qui sont de loin les plus utilisés dans les applications stationnaires.

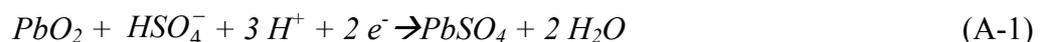
II.2 Mécanismes de fonctionnement

Le fonctionnement de la batterie au plomb est décrit dans plusieurs références en particulier par Berndt dans [1]. La batterie est constituée d'une électrode positive en oxyde de plomb, d'une électrode négative en plomb et d'acide sulfurique comme électrolyte (Pb/H₂SO₄/PbO₂).

II.2.1 Réactions principales

Le fonctionnement normal de la batterie est décrit par les réactions suivantes :

En décharge, l'électrode positive est la cathode, elle est le siège de la réaction :



Et l'électrode négative est l'anode, elle est le siège de la réaction :



En tenant compte de la solubilité des ions et de la dissociation majoritaire de l'acide sulfurique en H⁺ et HSO₄⁻ [1] dans le domaine de concentration considéré.

La réaction globale en décharge est :



En charge l'électrode positive devient l'anode et l'électrode négative la cathode et on observe la réaction inverse.

II.2.2 Réactions parasites

a) Autodécharge

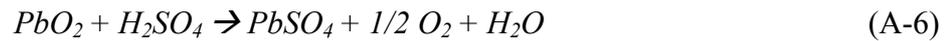
D'un point de vue thermodynamique, la batterie au plomb n'est pas un système stable. Des réactions parasites sont possibles. En effet la réduction des protons, l'oxydation l'eau et la corrosion du collecteur de courant sont possibles mais ont des cinétiques très lentes. Les réactions données plus haut restent les réactions principales en décharge. Les autres réactions conduisent à une autodécharge.

Les réactions d'autodécharge sont les suivantes :

A l'électrode positive:



La réaction bilan d'autodécharge de l'électrode positive est donc



A l'électrode négative



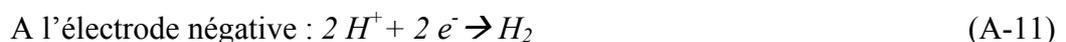
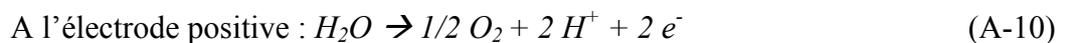
Au bilan, l'autodécharge de l'électrode négative s'effectue selon la réaction suivante :



Dans le cas des batteries au plomb, l'autodécharge reste faible, de l'ordre de quelque % par mois. Cependant sa vitesse peut augmenter avec la température, diminuer avec l'augmentation de la quantité de PbSO₄ sur les électrodes, ou être modifiée par une pollution des électrodes affectant les surtensions de dégagement gazeux.

b) Surcharge

Lors d'une surcharge de la batterie, un phénomène de dégagement gazeux apparaît à cause des réactions aux deux électrodes :



Ces réactions nécessitent des surtensions positives et négatives élevées et ont donc lieu à partir d'une différence de potentiel élevée. A l'électrode positive, la réaction engendre une consommation d'eau non réversible dans une batterie ouverte car l'oxygène s'échappe dans l'air contenu dans l'électrolyte. Ces batteries nécessitent de la maintenance par ajout de l'eau distillée.

II.3 Fabrication des électrodes et formation

Les produits de base pour fabriquer la matière active de la batterie au plomb sont le plomb et l'acide sulfurique. Le protocole de fabrication est le même pour l'électrode positive et l'électrode négative. Il consiste en l'application de traitements chimiques conduisant à des électrodes empâtées. Un traitement électrochimique, appelé "formation" est alors effectué. Il mène à la synthèse d'une matière active positive (oxydation) et d'une matière active négative (réduction).

Les électrodes sont constituées de la matière active et du collecteur de courant.

II.3.1 Matière active

La première étape appelée malaxage consiste en l'élaboration de monoxyde de plomb qui se transforme en présence de l'acide sulfurique et d'eau en sulfate de plomb. Lors de cette étape différents additifs sont ajoutés pour améliorer la tenue mécanique, la résistance à la corrosion et la conductivité des électrodes.

II.3.2 Collecteur de courant

Le collecteur de courant, couramment appelé « grille », est le support de la matière active. Il est constitué d'un alliage de plomb. On distingue principalement deux types d'alliage : plomb-antimoine (noté Pb-Sb) et plomb-calcium-étain (noté Pb-Ca-Sn).

L'utilisation de ces additifs confère à ces alliages des caractéristiques mécaniques et électrochimiques supérieures à celles d'une grille en plomb pur.

Pb-Sb est le premier alliage utilisé historiquement. L'ajout d'antimoine permet de faciliter l'accrochage de la matière active aux grilles, d'augmenter la dureté et d'améliorer la coulabilité lors de la phase de synthèse. Le pourcentage d'antimoine est inférieur à 3% car une quantité supérieure peut être nuisible. En effet, une des caractéristiques de l'antimoine est d'abaisser la surtension de dégagement d'hydrogène sur le plomb. Le dégagement gazeux s'effectue donc plus facilement lors de la recharge et peut entraîner une consommation de H^+ plus importante.

L'alliage Pb-Ca-Sn tend à se répandre aujourd'hui pour les batteries sans entretien (VRLA). Il renforce les propriétés mécaniques du collecteur de courant et sa résistance à la corrosion [2, 3]. Les teneurs en calcium sont de l'ordre de 0,1% et celles de l'étain d'environ 1% en masse. Par ailleurs, d'autres additifs peuvent être utilisés pour augmenter la résistance à la corrosion comme par exemple le cérium, l'argent ou le baryum.

II.3.3 De la grille à l'électrode

Après la phase d'empâtage qui consiste à assembler les grilles et la matière active, les électrodes subissent la phase de mûrissage. Elles sont placées dans une enceinte à température et humidité contrôlées. Cette étape permet l'accrochage de la matière active au collecteur de courant et le séchage interne des électrodes. Elle conduit à la formation de sulfates de plomb et diminue la quantité de plomb libre permettant de diminuer les problèmes de courts-circuits et la perte de matière active lors du cyclage.

Après la phase de mûrissage vient la phase d'imbibition. Elle consiste en la transformation de la matière active en sulfate de plomb sous l'action de l'acide sulfurique. A l'issue de cette phase, les deux électrodes sont au même potentiel. Une phase de formation est nécessaire pour obtenir une électrode négative en plomb et une électrode positive en oxyde de plomb.

II.3.4 Formation

Cette étape est réalisée par électrolyse. A l'électrode positive, la matière active est oxydée en PbO_2 et à l'électrode négative, la matière active est réduite en plomb. Plusieurs paramètres sont ajustables lors de cette phase : la densité de l'électrolyte, la densité de courant appliquée, la température et la durée. La température ne doit pas dépasser $65^\circ C$ pour éviter la dégradation de l'électrode négative. Au cours de cette phase de formation, il faut arriver à oxyder complètement la matière active à l'électrode positive en PbO_2 . Les mécanismes de cette oxydation dépendent de la structure des sulfates d'origine. Ces mécanismes ont été étudiés par de nombreux auteurs et ne seront pas détaillés ici. Parmi les travaux sur les mécanismes de formation, on citera notamment ceux de Pavlov [4, 5]. A l'issue de cette étape de formation, la matière active positive contient deux variétés allotropiques d'oxyde de plomb (appelées α et β) qui n'ont pas les mêmes morphologies et les mêmes propriétés électrochimiques [6, 7]. La forme β est la forme majoritaire dans les conditions standard de formation. Il est d'une manière générale accepté que des capacités plus élevées sont atteintes quand le rapport β/α augmente en raison du meilleur pourcentage d'utilisation de βPbO_2

[7, 8], tandis qu'une augmentation du taux de αPbO_2 amène une meilleure stabilité en cyclage [7, 9, 10-12].

II.4 Technologies de batterie au plomb ouverte

II.4.1 Constituants d'une batterie ouverte

La Figure 3 représente un éclaté d'une batterie de ce type :



Figure 3 : éclaté d'une batterie plomb-acide ouverte

Sur cette figure, on distingue les éléments constitutifs suivants :

1. *séparateurs microporeux* : ces séparateurs présentent une porosité uniforme et permettent une bonne circulation des ions tout en garantissant l'isolation électronique entre électrodes positives et négatives ;
2. *électrodes positives* ;
3. *séparateur en fibres de verre (AGM)* : celui-ci est combiné avec le séparateur microporeux afin d'augmenter l'isolation entre électrodes et d'assurer une bonne compression des électrodes négatives, tout en assurant la conduction ionique,

4. *collecteurs positif et négatif* : ils connectent entre elles les électrodes de même polarité et acheminent le courant vers les connecteurs externes. Leur dessin doit être réalisé de telle façon que le flux de courant provenant de chaque électrode soit le plus homogène possible ;
5. *orifice d'accès* : celui-ci permet d'introduire un instrument permettant de mesurer la densité de l'électrolyte (liée à sa concentration), afin de renseigner l'utilisateur sur l'état interne de la batterie car la densité évolue lors du cyclage à cause du phénomène de surcharge (§II.2.2b) et de la sulfatation dure (§III.2.2), ou de réaliser la mise à niveau de l'électrolyte;
6. *orifice d'évacuation des gaz* : cet orifice permet l'évacuation des gaz produits durant le phénomène de dégagement gazeux. Il doit également empêcher une étincelle externe ou des flammes d'atteindre l'intérieur de la batterie afin d'éviter tout risque d'explosion des gaz dégagés par l'électrolyte ;
7. *électrodes négatives* ;
8. *indicateurs de niveau d'électrolyte* : ces lignes indiquent les niveaux minimum et maximum d'électrolyte afin d'assurer un fonctionnement correct. L'utilisateur doit veiller à vérifier régulièrement ce niveau.

II.4.2 Technologies de l'électrode positive

Il existe deux types principaux de technologies concernant l'électrode positive : celle ci peut être soit une plaque **plane**, soit **tubulaire** (Figure 4). Les électrodes **planes** sont constituées de grilles formées d'un alliage de plomb, sur lesquelles est empâtée la matière active. Cette disposition permet des puissances supérieures grâce à l'optimisation des surfaces d'échange électrode/électrolyte. Pour les électrodes **tubulaires**, la matière active est emprisonnée dans des gaines poreuses. La transmission du courant est alors assurée par des épines de plomb disposées dans ces gaines. Cette technologie permet une durée de vie supérieure, spécialement en cyclage profond, mais à un prix de revient plus important.

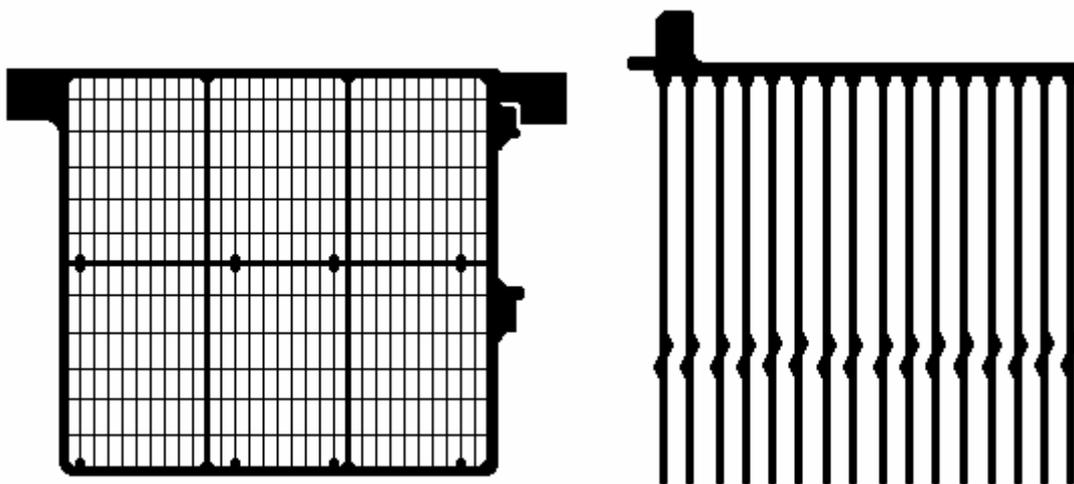


Figure 4 : grille de plaque plane

épines de plaque tubulaire

Le tableau suivant indique les principales applications en fonction des différentes caractéristiques des éléments constitutifs d’une batterie.

Densité de l’électrolyte à l’état chargé	Electrodes positives	Application	Alliage des grilles
1,24 à 1,27	planes	Démarrage Stationnaire	Pb-Sb Pb-Ca
1,28 1,24	tubulaires	Traction Stationnaire	Pb-Sb et Pb-Ca-Sn

Tableau 1 : principales applications des batteries au plomb ouvertes

III La batterie dans un système photovoltaïque

III.1 Conditions de fonctionnement des batteries dans les systèmes photovoltaïques

Une étude des conditions de fonctionnement des batteries dans les systèmes photovoltaïques a été faite par Sauer et al. dans [13]. Au cours de cette étude l’accent est mis sur les différentes exigences d’une batterie dans un système photovoltaïque : une bonne efficacité énergétique, une faible autodécharge, un faible coût, une faible maintenance et une bonne durée de vie. Sauer montre que les conditions photovoltaïques sont pénalisantes pour l’accumulateur.

Une comparaison de différentes technologies de batteries qui peuvent être utilisées dans les systèmes photovoltaïques a été aussi réalisée. Ces systèmes peuvent être classés en

plusieurs catégories [14, 15]. La compréhension de ces conditions et des dégradations engendrées est nécessaire pour pouvoir élaborer des stratégies de charge et décharge.

III.1.1 Conditions environnementales

Ces conditions consistent essentiellement en la température ambiante et l'humidité [14].

Des températures très faibles peuvent engendrer une solidification de l'électrolyte qui pourrait casser le bac et endommager la batterie. Des températures élevées accélèrent les phénomènes d'autodécharge et augmentent également la part des réactions parasites en fin de charge. Ceci peut engendrer une diminution de la durée de vie d'un facteur 2 pour une augmentation de la température de 7 à 10°C pour des températures supérieures à 40°C.

En ce qui concerne l'humidité, elle augmente la corrosion des collecteurs de courant, ce qui augmente la résistance interne de la batterie et entraîne une recharge non optimale par un système photovoltaïque.

Pour limiter l'influence des conditions environnementales, il est nécessaire d'installer la batterie dans un local adapté permettant d'éviter les températures extrêmes et l'humidité tout en permettant la dissipation de la chaleur.

III.1.2 Stockage, transport et maintenance

Un stockage de longue durée de la batterie avant son utilisation peut causer une forte autodécharge, en partie irréversible notamment à cause de la sulfatation dure décrite dans le §III.2.2.

Au cours du transport, la batterie peut subir des chocs mécaniques qui engendrent une casse du bac ou une fuite de l'électrolyte, ce qui entraîne en particulier la corrosion des connections extérieures.

La maintenance concerne essentiellement les batteries ouvertes. Un manque de maintenance peut engendrer une diminution de la durée de vie de la batterie. Il s'agit essentiellement de la vérification du niveau de l'électrolyte et de son ajustement si nécessaire. En effet, une inhomogénéité entre les cellules peut engendrer un comportement hétérogène qui influencerait la durée de vie de la batterie totale. Aussi, un niveau d'électrolyte trop bas peut conduire à un dénoyage des électrodes ce qui entraîne une formation de monoxyde de plomb en haut des électrodes négatives.

De plus, quel que soit le type de la batterie, il faut vérifier régulièrement le serrage et la propreté des connections.

III.1.3 Contraintes opératoires

Un système photovoltaïque fournit un courant variable (cf. Figure 5) à la batterie ce qui peut engendrer des conditions extrêmes pour l'état de charge de la batterie. On a ainsi affaire à :

- Des décharges profondes et prolongées : la charge complète n'est possible qu'en cas de bonnes périodes d'ensoleillement. Ce faible état de charge peut aussi être accentué par une forte utilisation de la batterie à cause d'un trop grand nombre d'équipements et d'un profil de gestion de la décharge mal adapté.
- Des surcharges occasionnelles : une surcharge peut avoir lieu dans les périodes de bon ensoleillement ou pendant l'absence de l'utilisateur au cours de laquelle l'utilisation de l'énergie issue des panneaux diminue. Cette surcharge conduit au dégagement gazeux qui peut entraîner certaines dégradations si elle continue pendant de longues périodes.

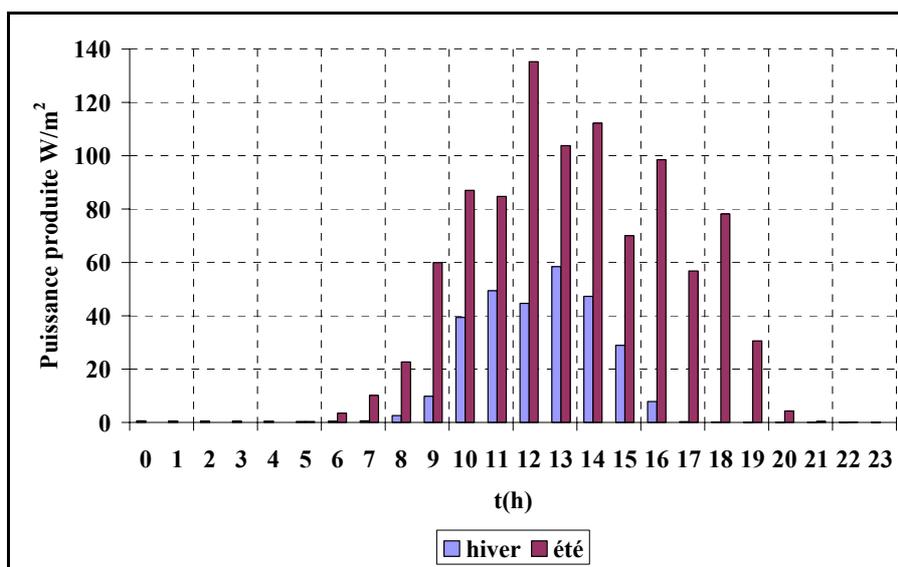


Figure 5 : exemple de production photovoltaïque pour deux journées types, données d'irradiation mesurées sur le site de Cadarache (13), rendement supposé des panneaux photovoltaïques 15%

Généralement la charge de la batterie dans les systèmes photovoltaïques est contrôlée par des régulateurs aussi appelés BMS (Battery Management System). Ces systèmes de contrôle permettent de protéger la batterie d'une forte surcharge ou d'une décharge très profonde et d'estimer son état de charge. Néanmoins, la plupart des méthodes utilisées ne sont pas bien optimisées et conduisent à une perte irréversible de la capacité qui est inférieure à celle en absence de gestion mais qui reste significative. Les différents modes de gestion seront détaillés au chapitre B.

Dans les systèmes photovoltaïques, les batteries subissent des cycles charge-décharge de fréquences différentes :

- Cycles de l'ordre de quelques secondes, quelques minutes ou quelques heures selon le profil de la source et celui de l'utilisation,
- Cycles journaliers dont l'amplitude dépend de l'énergie fournie par les panneaux et demandée par l'utilisateur et correspond au dimensionnement de la batterie,
- Cycles saisonniers dont l'amplitude dépend de la variation de l'ensoleillement moyen au cours de l'année.

La batterie est dimensionnée en tenant compte de la tension du système et de la consommation maximale de la charge, de l'autonomie nécessaire de la batterie (nombre de jours sans ensoleillement), de la profondeur de décharge (depth of discharge, DOD) maximale autorisée. Ce dimensionnement peut ne pas être totalement fiable. Deux cas se présentent :

- La consommation estimée au départ est inférieure à la consommation réelle de l'utilisateur, on a régulièrement un faible état de charge et un cyclage profond.
- Les panneaux photovoltaïques sont sous-dimensionnés par rapport à la batterie. Dans ce cas la recharge d'une batterie complètement déchargée est très difficile.

Dans les deux cas, on a une dégradation prématurée de la batterie.

III.2 Vieillessement des batteries au plomb

Plusieurs processus de dégradations peuvent conduire au vieillissement de la batterie. Certains sont réversibles mais nécessitent le recours à un mode de charge adapté pour réhabiliter l'accumulateur (chapitre B). D'autres conduisent à la fin de vie de l'accumulateur.

III.2.1 Stratification de l'acide

Dans le cas de batteries à électrolyte liquide (et parfois à électrolyte adsorbé), l'acide est souvent plus dense en bas de la batterie qu'en haut. Ceci est dû aux forces de gravité et aussi à une recharge insuffisante n'assurant pas le dégagement gazeux qui permet l'homogénéisation de l'électrolyte. La stratification n'est pas en elle-même une dégradation mais elle influe sur le comportement de la batterie en cyclage et provoque d'autres processus de vieillissement. En effet, elle conduit à une inhomogénéité de la décharge des électrodes qui sont plus déchargées en bas. Elle diminue aussi la capacité disponible et change les

caractéristiques tension courant [13]. La stratification est plus importante dans le cas de grosses batteries. La Figure 6 est une représentation schématique de ce phénomène. On peut constater qu'en fin de charge ou en fin de décharge, l'électrolyte est stratifié. Toutefois, si l'accumulateur au plomb est surchargé de manière plus importante, le dégagement gazeux peut entraîner une meilleure homogénéisation de l'électrolyte qui annule les effets de la stratification.

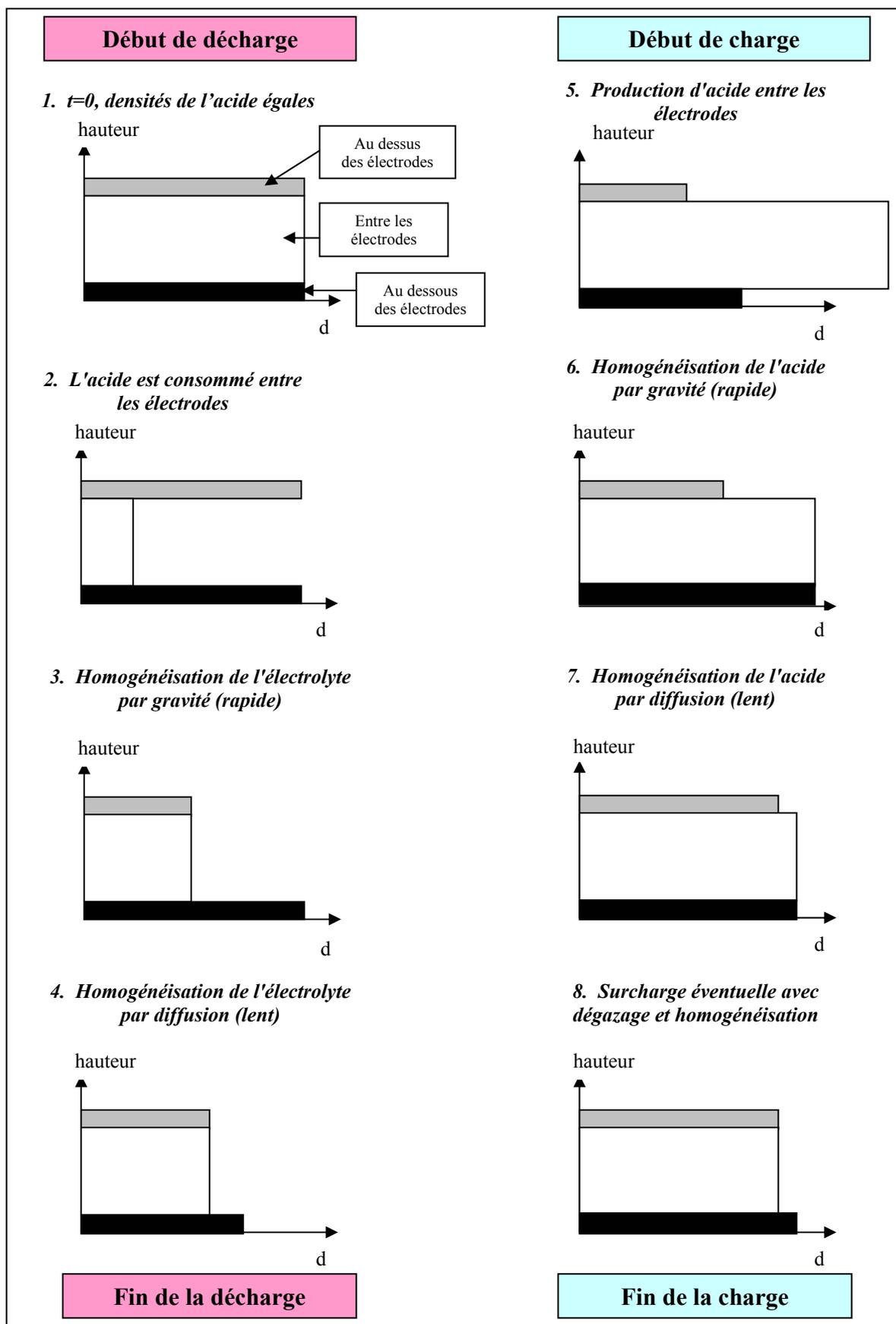


Figure 6 : représentation schématique de la stratification de l'acide selon l'état de charge

III.2.2 Sulfatation dure

Cette dégradation a fait l'objet de nombreux travaux [16 et références citées]. Il s'agit de la croissance des cristaux de sulfate de plomb dans des conditions de faible état de charge. Les gros cristaux sont moins facilement transformables lors de la charge. Au cours d'une recharge, les petits cristaux réagissent en priorité. L'accumulation de sulfate de plomb sous forme de gros cristaux réduit la quantité de matière active disponible et donc la capacité disponible.

La figure suivante représente une image MEB d'une électrode sulfatée avec des gros cristaux.

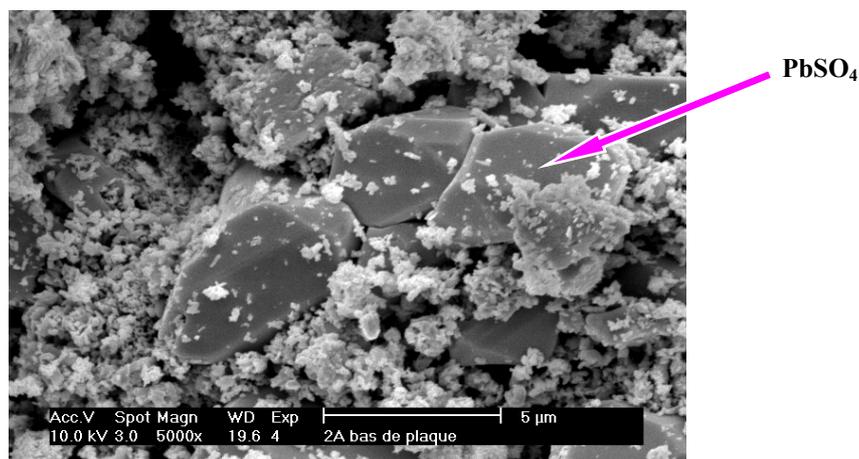


Figure 7 : micrographie d'une électrode positive insuffisamment chargée

III.2.3 Corrosion

La corrosion affecte essentiellement l'électrode positive à cause d'un potentiel élevé et attaque la grille collectrice de courant. Ce phénomène conduit à une augmentation de la résistance interne par la formation d'une couche passive sous forme d'oxydes de plomb mixtes PbO_{2-x} ($x < 1$) moins bons conducteurs que PbO_2 . La corrosion dépend du potentiel de l'électrode, de la température, de la composition de la grille et de sa qualité lors de sa fabrication.

La corrosion peut causer aussi la croissance de la taille des grilles. Cette croissance peut entraîner une dégradation importante de la batterie complète, par exemple un soulèvement du couvercle ou de la borne positive. La Figure 8 montre l'importance des effets de cette dégradation.

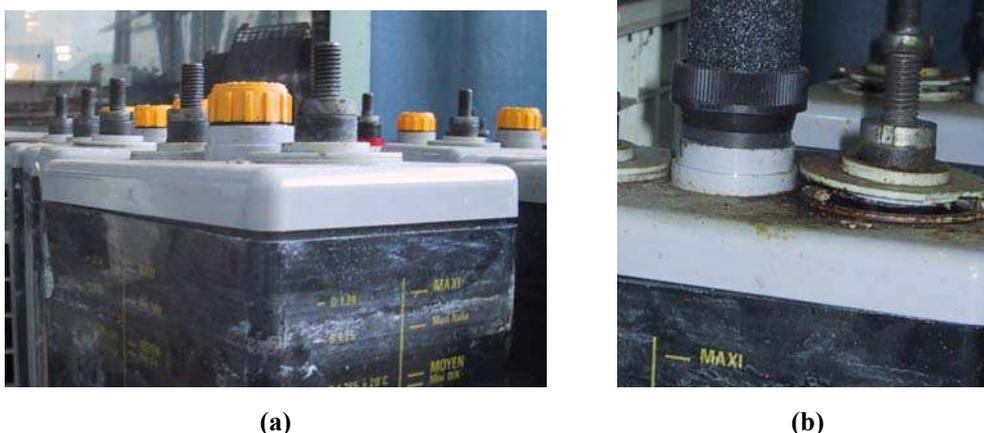


Figure 8 : manifestations externes du phénomène de corrosion :
(a) soulèvement du couvercle (b) poussée de la borne positive

Afin de réduire l'effet de la corrosion et d'augmenter la durée de vie de la batterie dans les systèmes photovoltaïques, des plaques plus épaisses sont souvent utilisées. Une étude de la structure de la couche de corrosion, de l'influence de son interaction avec la matière active positive sur la perte de capacité de la batterie est présentée par Pavlov dans [17].

III.2.4 Dégagement gazeux et dessèchement des électrodes

Les réactions parasites en surcharge (§II.2.2) conduisent à des dégagements gazeux et à une consommation d'eau de l'électrolyte. Ceci engendre la nécessité de maintenance de la batterie par ajustement du niveau de l'électrolyte en ajoutant de l'eau. Si cette étape n'est pas correctement réalisée, il y a un dénoyage puis dessèchement du haut des électrodes qui conduit à une oxydation des électrodes négatives par l'air (formation de PbO), et donc à un travail non homogène des électrodes.

III.2.5 Décohésion de la matière active

Elle est liée au cyclage et vient de la transformation de la matière active en sulfate de plomb qui est 1,94 fois plus volumineux que le dioxyde de plomb et 2,5 fois plus que le plomb [2]. Ces changements de volume répétés conduisent à une perte de connexion entre la matière active et le reste de l'électrode. Ce phénomène augmente avec la profondeur de décharge. Cela engendre une perte de capacité de la batterie et peut engendrer des courts-circuits.

La Figure 9 est une illustration de l'importance de la dégradation engendrée par ce phénomène.

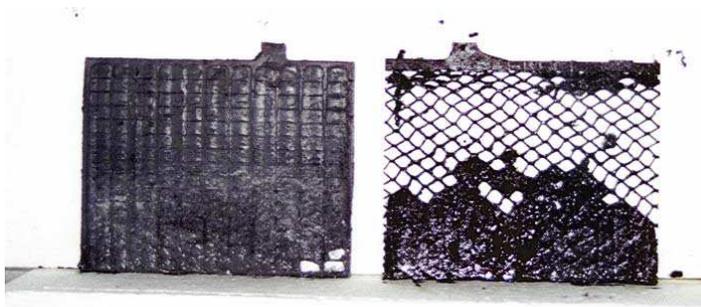


Figure 9 : électrodes négative (à gauche) et positive (à droite) issues d'une batterie ayant cyclé à 80 % de profondeur de décharge [18]

III.2.6 Les courts-circuits

Ces courts-circuits peuvent être engendrés par :

- Une croissance des dendrites de la matière active négative vers l'électrode positive à travers les séparateurs. Leur croissance augmente avec des longues périodes à faible état de charge.
- La corrosion des collecteurs de courant qui conduit au détachement de la matière qui peut tomber entre les électrodes.
- La matière active tombée au fond du bac à cause de la décohésion
- La corrosion des grilles qui croissent de taille, ce qui augmente la pression et fait percer le séparateur. On a aussi un risque de court-circuit au dessus du séparateur.

Les courts-circuits et la corrosion sont les seuls phénomènes qui peuvent causer une panne soudaine de la batterie.

III.3 Cas particulier des systèmes photovoltaïques

Pour les applications stationnaires de secours les batteries sont maintenues chargées en permanence. Dans ces conditions d'utilisation, la fin de vie normale est liée à la corrosion des électrodes positives.

L'utilisation des batteries dans les systèmes photovoltaïques leur impose des conditions de fonctionnement particulières caractérisées principalement par un état de charge moyen relativement faible ce qui entraîne plusieurs types de dégradations. Ces dégradations sont essentiellement la stratification de l'électrolyte, liée à l'immobilisation et aux cyclages journaliers, et la sulfatation dure à cause surtout de la sous-charge. La corrosion est surtout une cause de fin de vie pour les systèmes installés en climat chaud. Le dessèchement des

électrodes et les courts-circuits sont accidentels et liés surtout à un manque d'entretien de la batterie.

Une bonne gestion électrique de ces batteries pourrait conduire à une augmentation de leur durée de vie. Une revue bibliographique de ces modes de gestion est décrite dans le chapitre B.

Références

- [1] D. Berndt, "*Maintenance free batteries, A handbook of battery technology* ", Second Edition, Research Studies Press LTD, Taunton, Somerset, England, 1997
- [2] P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, *J. Power Sources* 52(1) (1999) 31
- [3] R. Miraglio, L. Albert, A. El Ghachcham, J. Steinmetz, J.P Hilger, *J. Power Sources* 53 (1) (1995) 53
- [4] D. Pavlov, N. Kapkov, *J. Electrochem. Soc.*, 137(1) (1990) 21
- [5] D. Pavlov, G. Papazov, *J. Electrochem. Soc.*, 127(10) (1980) 2104
- [6] H. Nguyen Cong, A. Ejjenne, J. Brenet et P. Faber, *J. Appl. Electrochem.*, 11 (1981) 373
- [7] K. Harris, R.J. Hill et D.A.J. Rand, *J. Power Sources*, 8 (1982) 175
- [8] J.P. Carr et N.A. Hampson, *Chemical Reviews*, 72(6) (1972) 679
- [9] K. Harris, R.J. Hill et D.A.J. Rand, *J. Electrochem. Soc.*, 131(3) (1984) 474
- [10] I. Petersson, E. Ahlberg, B. Berghult, *J. Power Sources* 76 (1998) 98
- [11] A.F. Hollenkamp, *J. Power Sources*, 36 (1991), 567
- [12] D. Pavlov, *J. Power Sources*, 42 (1993) 345
- [13] D.U. Sauer, A. Jossen, J. Garche, *Solar Energy* 76 (2004) 759
- [14] F. Mattera, "*Etude des modes de vieillissement des accumulateurs au plomb utilisés dans les systèmes photovoltaïques*", thèse INPG, 1999
- [15] F. Mattera, "*WP2 Characterisation of ageing effects from batteries after field operation in PV Systems*", rapport technique DSEN/2004-067
- [16] F. Mattera, D. Benchetrite, D. Desmettre, J.-L. Martin, E. Potteau, *J. Power Sources*, 116(1-2) (2003) 248
- [17] D. Pavlov, *J. Power Sources*, 48 (1994) 179
- [18] D. Benchetrite, "*Optimisation de la recharge des accumulateurs au plomb à usage photovoltaïque*", thèse Université de Picardie Jules Verne, 2004

Chapitre B

Etude bibliographique des méthodes de gestion électrique

Sommaire

I Introduction	45
II Gestion quotidienne	45
II.1 Méthodes de gestion classiques	45
II.1.1 Gestion de type floating (ou charge flottante).....	45
II.1.2 Gestion de type on/off.....	46
II.1.3 Gestion de type modulation en largeur d'impulsion (MLI).....	47
II.2 Recharge à courant pulsé	48
II.3 Intérêt de la recharge à courant pulsé	51
II.4 La fin de charge	52
III Gestion de réhabilitation	52
III.1 Charge forcée	53
III.2 Courant pulsé à haute fréquence	53
IV Conclusion	54
Références	54

I Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la batterie au plomb est sujette à plusieurs types de dégradations et qu'à cause de son vieillissement, elle constitue fréquemment l'élément faible d'un système photovoltaïque. L'optimisation de la durée de vie de la batterie passe par une optimisation de ses constituants (électrodes, séparateurs etc...) mais aussi par l'optimisation de stratégies de gestion de la charge et de la décharge. L'objet de ce chapitre est d'établir un état de l'art des stratégies de charge existantes dans différentes applications et de souligner les axes d'amélioration.

La gestion électrique des accumulateurs au plomb se fait à deux niveaux : une gestion quotidienne permettant de limiter les dégradations et une gestion de réhabilitation qui consiste à combattre les dégradations pour augmenter sa durée d'utilisation.

II Gestion quotidienne

Nous allons détailler les principales méthodes de charge classiques et puis la recharge à courant pulsé. Ensuite, nous évoquerons également les critères de fin de charge utilisés.

II.1 Méthodes de gestion classiques

Le principe de ces méthodes de gestion est la limitation de la tension de l'accumulateur à des valeurs prédéfinies afin d'éviter les dégradations qui pourraient avoir lieu pour des tensions très hautes ou très basses. Cette gestion peut se faire de plusieurs manières : on/off, floating, MLI (modulation de largeur d'impulsion, en anglais PWM). Dans ce qui suit on détaillera chaque type en présentant ses limitations.

II.1.1 Gestion de type floating (ou charge flottante)

C'est la méthode de charge la plus utilisée lorsque une source d'alimentation non intermittente est disponible (par exemple le réseau électrique). Elle est décrite dans [1, 2, 3]. Dans cette méthode de régulation, après une première partie de charge à courant constant, limitée en tension, pendant la phase de floating, une tension constante est maintenue à la valeur U_{floating} qui est supérieure à la tension en circuit ouvert de l'ordre de 100 à 150 mV par élément (par exemple 2,3 V/élément pour une batterie ouverte) avec un courant qui décroît puis se stabilise. Le courant de floating permet de compenser l'autodécharge qui a lieu inévitablement et qui concerne aussi bien l'électrode positive que l'électrode négative. Le courant de floating est environ 10 fois supérieur au courant d'autodécharge (de l'ordre de $C/5000$).

La Figure 1 représente la tension de l'accumulateur maintenue par floating en fin de charge.

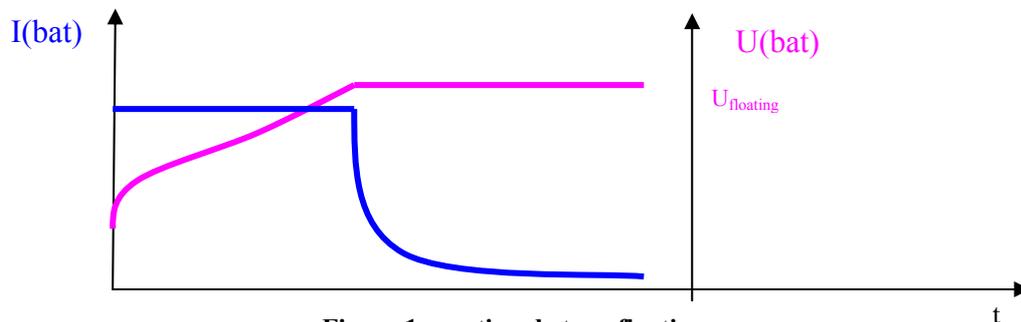


Figure 1 : gestion de type floating

La gestion floating est appropriée aux accumulateurs qui subissent des longues périodes de stockage comme les accumulateurs dédiés au secours ou bien aux applications de télécommunication.

Dans le cas des systèmes photovoltaïques, le courant à la sortie des panneaux n'est pas constant à cause de l'intermittence de la ressource solaire, et le maintien strict d'une tension de floating constante est impossible.

II.1.2 Gestion de type on/off

Pour un système isolé, il s'agit de la méthode de gestion la plus simple en utilisant simplement un interrupteur. Elle est appelée aussi gestion par coupure franche. Elle interdit l'utilisation de l'accumulateur au delà des seuils de déconnexion. Ces seuils ont été bien identifiés dans la littérature. On appelle HVD (High Voltage Disconnect) la valeur du seuil haut indiquant la fin de la charge et LVD (Low Voltage Disconnect) la valeur du seuil bas marquant la fin de la décharge. On définit aussi des seuils de reprise de recharge HVR (High Voltage Reconnect) et de décharge LVR (Low Voltage Reconnect) [4, 5, 6]. En 1995, 80% des régulateurs électroniques équipant les systèmes photovoltaïques étaient de ce type [7]. La Figure 2 représente ce type de gestion. Précisons que le courant provenant directement des panneaux photovoltaïques n'est pas constant en réalité, mais pour les besoins de notre étude, il sera considéré comme constant à l'échelle de temps d'une charge.

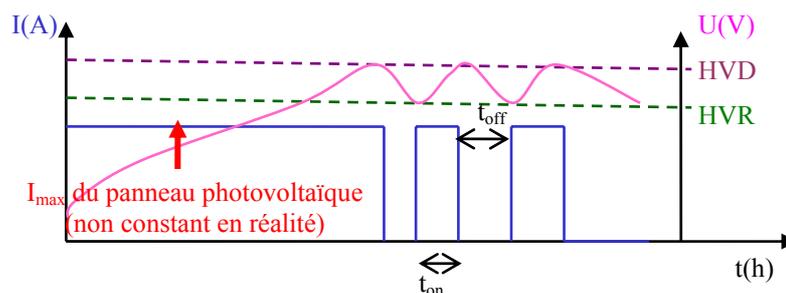


Figure 2 : charge de type on/off

La méthode on/off simple a souvent des difficultés à charger complètement l'accumulateur. En effet, il n'existe pas de corrélation directe entre la tension et l'état de charge de l'accumulateur. Il faudrait trouver la valeur optimale de la tension HVD qui ne doit être ni trop élevée pour éviter une forte surcharge, ni trop faible pour éviter un manque de charge de l'accumulateur.

Les valeurs de ces seuils dépendent de la technologie de l'accumulateur [8]. Le tableau suivant donne quelques valeurs à titre d'exemple :

	HVD/HVR (V)
Accumulateur ouvert alliage Pb-Sb	2,40 / 2,25
Accumulateur ouvert alliage Pb-Ca-Sn	2,45 / 2,30
Accumulateur VRLA de type AGM (Adsorbed Glass Mat)	2,35 / 2,20
Accumulateur VRLA de type gel	2,35 / 2,20

Tableau 1 : valeurs de seuils de tension off/on pour la charge normale selon la technologie de l'accumulateur [8]

Le seuil haut est plus élevé pour les accumulateurs ouverts afin d'induire un dégazage plus important et par conséquent une homogénéisation de l'électrolyte, ce qui permet de réduire le phénomène de stratification qui est systématique pour ce type d'accumulateurs.

Pour ce type de recharge les valeurs de t_{on} et t_{off} (Figure 2) sont variables. Pour une recharge à C/50 avec un système photovoltaïque, on aura par exemple t_{off} : de 50 à 250 s, t_{on} : de 40 à 700 s, et la fréquence moyenne ($f=1/T$ avec $T=t_{on}+t_{off}$) est donc de l'ordre de 10 mHz (valeurs calculées à partir de données expérimentales à l'INES). Le rapport cyclique moyen est de l'ordre de 0,2 en fin de charge.

Une gestion de ce type peut à terme manquer de fiabilité si aucun ajustement n'est réalisé au cours de la vie de l'accumulateur. En effet, au cours des cyclages, la résistance interne de l'accumulateur croît sensiblement. Ceci se traduit par une augmentation de plus en plus rapide de la tension au cours des cycles. En conséquence le seuil HVD est atteint plus rapidement et la matière active est de moins en moins bien rechargée.

Dans les systèmes photovoltaïques, une méthode de découpage du courant a été utilisée pour s'approcher du floating. Il s'agit du mode MLI.

II.1.3 Gestion de type modulation en largeur d'impulsion (MLI)

Ce mode de régulation utilise le même principe que le mode on/off, régulation sur un critère de tension, mais la différence entre les deux seuils est très faible par rapport à celle utilisée pour la méthode on/off.

Dans le cas des applications photovoltaïques, c'est une modulation du courant qui est réalisée. La modulation est faite à l'aide d'un interrupteur commandé par un transistor, composant électronique commandé qui laisse passer le courant ou non selon la tension entre ses bornes.

Ce type de gestion tend à se répandre aujourd'hui et est incluse dans la plupart des régulateurs de nouvelle génération pour les systèmes photovoltaïques. Il est considéré comme un progrès significatif car un régulateur MLI permet d'utiliser 20 à 30 % en plus de l'énergie fournie par les panneaux photovoltaïques que les régulateurs on/off [9]. Il est basé sur une recharge plus fine de l'accumulateur en deux étapes.

La première phase de la recharge se fait directement à l'aide du courant délivré par le générateur photovoltaïque jusqu'à une certaine valeur de tension. La deuxième phase consiste à appliquer une tension quasi constante pendant laquelle le courant entrant est modulé en largeur d'impulsion (phase MLI). Pendant la phase MLI, le courant moyen décroît et donc le rapport cyclique diminue. La modulation en largeur d'impulsion permet ainsi de s'approcher d'une recharge floating en diminuant fortement la différence entre les deux seuils de la méthode on/off et en augmentant de la fréquence de découpage (aux alentours de 100Hz).

Les brevets [10, 11] présentent des modes de charge MLI de plusieurs types de batteries. Le brevet [12] définit une méthode de recharge MLI avec des créneaux positifs et des créneaux négatifs de décharge.

Comme nous venons de le voir, cette méthode de recharge utilise des créneaux de courant à largeur et fréquence variables. D'autres travaux se sont intéressés à la recharge à courant pulsé avec une fréquence et un rapport cyclique fixe.

II.2 Recharge à courant pulsé

Ce mode de recharge est utilisé essentiellement pour les véhicules électriques et les sous-marins. Il consiste en l'application de créneaux de courant avec une fréquence f et un rapport cyclique $r=t_{on}/T$ fixes. Après une utilisation pour les applications militaires, des chargeurs en courant pulsé « grand public » sont apparus au début des années 1970 [13]. L'application d'impulsions de décharge de courte durée et d'amplitude 2,5 fois celles des impulsions de charge est apparue à la fin des années 1970.

Lam et al. [14] ont montré la possibilité d'utiliser de forts régimes avec une recharge à courant pulsé tout en diminuant les dégradations. Dans les conditions étudiées, la batterie a pu être rechargée avec un courant moyen 10 fois plus élevé que celui utilisé pour une recharge à courant constant. Ainsi, selon cette étude, la recharge à courant pulsé réduit donc

significativement le temps de charge (de 10 h à 1 h). Une recharge à courant constant avec un régime aussi fort que celui utilisé en courant pulsé conduit à une perte de capacité très rapide. Ils ont montré également qu'une recharge à courant pulsé permet d'augmenter la durée de vie de la batterie d'un facteur 3 à 4 et aussi de rétablir la capacité perdue. Les expériences ont été réalisées sur des batteries de véhicules électriques avec des régimes de charge élevés. La recharge à courant pulsé a permis d'observer une amélioration de la durée de vie en cyclage pour des cellules à grilles Pb-Sb mais surtout pour des cellules à grilles Pb-Ca-Sn.

Au cours du travail de thèse de D. Benchetrite [8, 19], une stratégie de gestion en deux phases avec une seconde phase à courant pulsé a été développée pour mieux recharger les batteries à usage photovoltaïque. Dans la plage étudiée, les conditions les meilleures étaient $f=1$ Hz et $r=0,5$. La deuxième phase de recharge est limitée en ampère-heure à 15 % de la capacité initiale. Cette méthode de recharge a permis d'obtenir une augmentation importante de la capacité restituée qui est de 136% de la capacité initiale au bout de 20 cycles alors que celle d'une cellule témoin à courant constant chargée avec une limitation ampère-heure métrique optimisée est de 125% de la capacité initiale. La capacité initiale a été calculée avec cinq cycles de conditionnement qui permettent en théorie de stabiliser la capacité en finissant la formation des électrodes. L'augmentation de capacité observée pourrait aussi être liée à un rodage non terminé. Un cyclage jusqu'à 60 cycles a permis de voir que la méthode reste efficace. Une comparaison avec une recharge à courant constant a été réalisée, mais au même courant maximum que la recharge à courant pulsé. L'effet observé n'est donc peut être pas uniquement lié au courant pulsé mais aussi à la diminution de la valeur moyenne du courant.

Le tableau suivant regroupe les travaux plus pertinents sur la recharge à courant pulsé.

Objectif	Application	Auteurs	Fréquence (Hz)	Rapport cyclique	Critère de fin de charge	Etude de vieillissement
Recharge rapide	Véhicule électrique	Lam et al. (1995) [14]	250 25 2,5 1,25	0,25	Temps	Oui, meilleures performances du pulsé à faibles fréquences Comparaison au même courant moyen
		Wilkinson et al.(1998) [15]	1,25 avec impulsion (-)	0,25 variable	Temps	Non
		Groiß et al.(1999) [16]	5	0,5	U=2,4V	Non
		Alvarez et al. (2003) [17]	Deux phases : constant puis pulsé 0,09	0,91	Phase 1 : dT/dt ou d(densité)/dt Phase 2 : 100% charge	Non
Réhabilitation Recharge rapide	Sous-marins	James et al. (2006) [18]	25 0,5 ; 10 ; 100	0,25 0,5 Possibilité d'impulsion de décharge	Potentiel 2,6V	Non Comparaison à même courant moyen Diminution du dégazage
Augmentation durée de vie	Photovoltaïque	Benchetrite et al (2005) [19]	Deux phases : constant puis pulsé 1 ; 200 ; 500	0,5 ; 0,75 ; 0,875	Temps	Oui, comparaison à même courant maximum
Charge rapide	Outillage portable	Wang et al. 2005 [20], [21]	16,66 avec impulsion (-)	0,33	Temps	Non Analyse du point de vue de l'unité de charge et non pas de la batterie
Récupération de l'énergie de l'impulsion négative		Chu et al. [22]	60 impulsion (-)	0,5 pour impulsion (+) 0,04 pour impulsion (-)	Temps	Non
Etude du mécanisme du courant pulsé à l'électrode négative		D'Alkaine et al [23]	0,2	0,8	Potentiel de l'électrode négative	Non

Tableau 2 : synthèse des principaux travaux sur le courant pulsé dans la littérature

Enfin, plusieurs brevets [24-28] décrivent des profils de recharge pulsée différents. La plupart cherchent une recharge rapide de la batterie. Certains systèmes utilisent aussi des impulsions négatives de dépolarisation et le profil contient parfois des périodes de repos de durée très supérieure à t_{off} pour la stabilisation de la charge de la batterie. La fréquence est de 0,9 à 50 Hz et le rapport cyclique de 0,04 à 0,91. Les paramètres de recharge décrits dans ces brevets ne sont pas adaptés à l'utilisation dans un système photovoltaïque car les courants maxima utilisés pour la charge sont élevés (jusqu'à 10 C). Néanmoins cette recherche a permis de montrer l'intérêt de cette méthode de recharge et la diversité de ses applications.

II.3 Intérêt de la recharge à courant pulsé

De nombreuses et différentes hypothèses sur les phénomènes expliquant la différence entre courant pulsé et courant constant sont évoqués dans la littérature. La recharge à courant pulsé permet selon Lam et al. [14] de ralentir le grossissement de grains de la matière active et de diminuer le développement de la couche de corrosion au cours du cyclage, et d'éviter ainsi la perte prématurée de capacité (premature capacity loss, PCL). Groß et al. [16] ont, quant à eux, observé une augmentation du rendement faradique de la recharge à courant pulsé en diminuant le dégagement gazeux. Une recharge en courant pulsé diminue la sulfatation des batteries selon Benchetrite et al. [8, 19] et peut restaurer les batteries sulfatées selon Wang et al. [29]. Appliquée aux batteries étanches, elle permet d'éviter l'emballement thermique [30].

Selon Lam et al. [14] et Guo et al. [31], l'effet principal du courant pulsé serait d'améliorer les phénomènes de diffusion électrolytique. En effet, durant le temps t_{off} , la diffusion ionique permet l'égalisation des concentrations des ions dans les électrodes pour l'impulsion suivante. Elle modifie ainsi les cinétiques de diffusion et réduit les gradients de concentrations des espèces électroactives (H^+ et HSO_4^-) [31].

Lam et al [14] expliquent aussi la présence de cristaux plus petits avec une charge à courant pulsé par une vitesse de nucléation plus élevée que celle de l'augmentation de la taille de grains. Ils relient ceci à un potentiel instantané plus élevé lors de la phase t_{on} et donc à une force électrochimique plus grande. Ils indiquent que la période t_{off} conduit à l'interruption de la croissance de grains et diminue aussi l'épaisseur de la couche de corrosion.

Srinivasan et al. ont mis quant à eux l'accent sur une contribution fondamentale de la capacité de double couche en courant pulsé [32]. Une autre raison possible de l'amélioration observée avec du courant pulsé serait le changement de la cinétique des différents mécanismes réactionnels [23]. Les raisons avancées pour expliquer les améliorations liées au courant pulsé restent donc controversées.

II.4 La fin de charge

Dans le cas d'une recharge en floating, la deuxième phase de charge est souvent arrêtée sur un critère de temps. Pour une recharge à courant constant, la recharge est arrêtée soit sur une tension maximale soit sur un temps, qui est dans ce cas équivalent à une quantité d'Ah chargés. Dans le cas d'une recharge à courant non constant, l'arrêt sur une quantité de charge (Ah) peut être envisagé. Cette méthode consiste à fixer la quantité de charge à fournir à l'accumulateur pour le recharger. Un coefficient de surcharge est appliqué de sorte à compenser la charge utilisée pour les réactions parasites, notamment celle de dégagement gazeux, au détriment de la réaction principale. Le coefficient de surcharge doit être optimisé pour recharger suffisamment la matière active tout en limitant les dégradations du collecteur de courant par corrosion et la consommation d'eau.

Très peu de travaux ont été conduits sur cette question. Parmi eux, on peut toutefois citer Hullmeine et Winsel [33] qui ont étudié l'effet de différents coefficients de surcharge élevés (de 25% à 50%) sur la capacité restituée, et Hund et Thompson [34] qui ont étudié l'effet d'une régulation de ce type sur un accumulateur plomb-acide à usage photovoltaïque sans parvenir à une valeur adéquate.

Le travail de thèse de D. Benchetrite [8] a montré qu'un coefficient de 120 % est le meilleur compromis entre les performances électriques et les dégradations occasionnées pour des accumulateurs ouverts à plaques tubulaires.

Ce type de critère d'arrêt est peu répandu dans les systèmes photovoltaïques car le coût des régulateurs est plus élevé : le courant n'est pas constant et il est donc nécessaire de prévoir l'intégration de ce courant pour calculer les Ah.

Enfin, au cours du vieillissement, l'état de la matière active évolue et la capacité diminue. En gardant une quantité d'Ah à recharger liée à la capacité initiale, la quantité de charge utilisée par les réactions parasites augmente. La quantité d'Ah à recharger doit donc évoluer avec l'âge de la batterie et être fixée par rapport à la capacité déchargée au cycle précédent.

Une gestion quotidienne n'est parfois pas suffisante pour éviter toutes les dégradations que l'accumulateur peut subir. Une gestion de réhabilitation pour récupérer une partie de la capacité perdue est alors nécessaire pour augmenter sa durée de vie.

III Gestion de réhabilitation

Comme nous l'avons montré dans le chapitre A, l'accumulateur au plomb est soumis au cours de sa vie à des dégradations plus au moins importantes, dues à une gestion mal

adaptée ou à des conditions de fonctionnement pénalisantes comme dans le cas des systèmes photovoltaïques. Certaines dégradations sont réversibles, et afin d'augmenter la durée de vie des accumulateurs, des recharges de réhabilitation sont alors appliquées.

III.1 Charge forcée

Cette méthode de gestion, appelée « boost charge » en anglais, consiste en l'application d'une tension constante élevée pendant un certain temps en fin de recharge. La tension appliquée aux bornes de l'accumulateur est supérieure à celle habituellement imposée au cours d'une charge normale.

Ceci permet de transformer les cristaux de sulfate de plomb qu'une recharge simple ne peut pas atteindre, et d'éliminer la stratification de l'électrolyte par le dégagement gazeux. Cette méthode permet donc la réhabilitation de la matière active et la limitation des dégradations dues à la stratification.

Les paramètres caractéristiques de cette méthode sont :

- La valeur de la tension (U_{boost}) à laquelle est maintenu l'accumulateur,
- Le temps d'application de cette tension,
- La périodicité de réalisation de cette charge forcée.

La prise en compte de ces trois paramètres simultanément est nécessaire pour l'optimisation de cette stratégie de recharge.

La charge forcée est également appelée charge d'égalisation car elle a aussi pour objectif d'obtenir un état de charge homogène entre les différentes cellules d'une même batterie. Cette procédure permet d'augmenter la durée de vie de la batterie. Pour être efficace, l'objectif est de limiter à 10 mV maximum la différence de tension entre les cellules [35].

Le tableau suivant donne quelques valeurs à titre d'exemple :

	Tension d'égalisation (V)
Accumulateur ouvert alliage Pb/Sb	2,35-2,55
Accumulateur ouvert alliage Pb/Ca/Sn	2,35-2,55
Accumulateur VRLA de type AGM (Adsorbed Glass Mat)	2,25-2,40
Accumulateur VRLA de type gel	2,25-2,45

Tableau 3 : valeurs de tension d'égalisation selon la technologie de l'accumulateur [8]

III.2 Courant pulsé à haute fréquence

Une réhabilitation peut être réalisée en appliquant des créneaux de courant positifs à très hautes fréquences de l'ordre du mégahertz [36]. Cette stratégie de gestion n'est développée que dans divers produits commerciaux sans qu'une explication précise sur la

pertinence de la fréquence ne soit fournie. Certains avancent que ces créneaux permettent de fournir l'énergie nécessaire à la dissolution des cristaux du sulfate de plomb en cas de sulfatation avancée. Ils supposent que l'énergie fournie correspond à l'énergie de résonance du cristal caractérisée par une fréquence de résonance et dépendante de la cristallographie du système. Il existe plusieurs fréquences possibles du fait que la structure cristalline du sulfate de plomb peut être variable. Il est donc difficile de proposer une fréquence optimale.

IV Conclusion

Dans les systèmes photovoltaïques, les modes de recharges classiques sont de type on/off (seuils de tension). Une évolution récente tend à privilégier des régulations de type MLI ou encore plus récemment courant pulsé. La raison de cet enthousiasme tient au fait que la batterie serait mieux rechargée lorsque des créneaux de courant sont appliqués au cours de la recharge. Diverses valeurs de fréquence et de rapport cyclique ont été utilisées et l'optimisation de ces paramètres n'est pas toujours convaincante. Les raisons des différences observées restent mal connues. Un des axes de recherche de ce travail a été une meilleure compréhension de l'intérêt de la recharge pulsée.

Le courant pulsé s'est avéré ainsi intéressant dans plusieurs recherches. Cependant, l'étude de son effet sur le vieillissement n'a pas toujours été réalisée et la comparaison du courant pulsé avec du courant constant n'a pas été toujours pertinente. Les paramètres du courant pulsé n'ont pas été non plus optimisés sur la durée de vie des batteries. En outre, ce mode de recharge n'est pas validé sur des batteries complètes. Nous avons donc jugé intéressant d'approfondir l'étude de la recharge à courant pulsé, et notamment d'étudier l'influence des paramètres de la recharge sur le vieillissement.

Références

- [1] D. Berndt, "*Maintenance free batteries, A handbook of battery technology* ", Second Edition, Research Studies Press LTD, Taunton, Somerset, England, 1997
- [2] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 2002
- [3] G. Dillenseger, "*Caractérisation de nouveaux modes de maintien de charge pour les batteries stationnaires de secours*", thèse Université Montpellier II, 2004
- [4] O. Bach, H. Colin, D. Desmettre et F. Mattera, *Management of storage batteries used in Stand-Alone PV Power Systems*, Report IEA PVPS T3-10:2002
- [5] D.U. Sauer, *J. Power Sources* 64, (1997), 181.
- [6] D.U. Sauer, M. Bächler, G. Bopp, W. Höhe, J. Mittermeier, P. Sprau, B. Willer, M. Wollny, *J. Power Sources* 64, (1997), 197.

- [7] R.L. Hammond, J.F. Turpi “*PV batteries and charge controllers, Technical Issues, Costs and Market trends*”, 26th IEEE PVSC 29 September-03 October 1997
- [8] D. Benchetrite, “*Optimisation de la recharge des accumulateurs au plomb à usage photovoltaïque*”, thèse Université de Picardie Jules Verne, 2004
- [9] site internet www.morningstar.fr
- [10] T. Suzuki, “*Method for charging a secondary battery and an apparatus therefor*” US patent n°5646506 (1997)
- [11] J.F. Freiman, K. McConkey, N.A. Mitchel, “*Charging a battery having a nominal critical terminal voltage*”, US patent n°5726554 (1998)
- [12] Steve W. Dykeman “*Battery charging method*”, US patent application n°0032237 (2004)
- [13] R.C. Cope, Y. Podrazhnsky, Battery conference on applications and advances, the 14th annual IEEE (1999) 233-235
- [14] L. Lam T, H.Ozgun, J.A. Lim, L.H. Hamilton, D.G. Vu, D.A.J. Vella, *J. Power Sources* 53 (1995) 215.
- [15] J.J.A. Wilkinson, G.A. Govic, “*A new pulse charging methodology for lead acid batteries*” IPENEZ transactions, 25(1998), N°1/EMCh
- [16] R. Groiß, H. Döring, J. Garche, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 208 (1999) 253.
- [17] J. Alvarez, J. Marcos, A. Lago, A. Noguiras, J. Doval, C.M. Penalver, “*A fully smart and fast lead acid battery charge system*”, Power Electronics Specialist Conference, 34th annual PESC, 2, (2003), 913.
- [18] M. James, J. Grumett, M. Rowan, J. Newman, *J. Power Sources*, 162 (2006), 878.
- [19] D. Benchetrite, M. Le Gall, O. Bach, M. Perrin, F. Mattera, *J. Power Sources* 144 (2005) 346.
- [20] J.B. Wang, C.Y. Chuang, “*A multiphase pulse charge with pulse charging scheme*”, 32nd annual conference of the industrial electronics society IECON 2005, 6
- [21] J.B. Wang, C.Y. Chuang, “*A multiphase pulse charging scheme to improve the performance of its front end power supply*” IEE International Conference in Industrial Technology 2005, 834.
- [22] Y.S. Chu, R.Y. Chen, T.J. Liang, S.K Changchien, J.F. Chen,” 20th annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition, 2 (2005) 986.
- [23] C.V. D’Alkaine, L.M.M. de Souza, P.R. Impinnisi, J. de Andrade, *J. Power Sources*, 158 (2006), 997.
- [24] Y. Podrazhansky, P.W. Popp, “*Rapid battery charger, discharger and conditioner*”, US patent n°482925 (1989)
- [25] A. Hasabe, H. Momotani, E.Otsuki, T. Takeuchi, “*Method and apparatus for charging a secondary battery by supplying pulsed current as charging current*”, EP patent n°0598470 A3 (1994)
- [26] V. Meadows, A.A. Anani, J. M. Fernandez, “*Method and apparatus for charging a battery*” US patent n°5412306 (1995)

- [27] H. Ookita, “*Rapid battery charger with charge controlling capability depending on overvoltage of the battery*”, US patent n°5905364 (1999)
- [28] R.S. Feldstein, “*Fast pulse battery charger*”, CA patent n°2380586 (2003)
- [29] Wang, Li, Jin et Zhou, *Chinese J. Power Sources*, 26 (2002) 336
- [30] R.F. Nelson, E.D. Sexton, J.B. Olson, M. Keyser, A. Pesaran, *J. Power Sources* 88 (2000), 44.
- [31] Y. Guo, R. Groiss, H. Döring, J. Garche, *J.Electrochem. Soc.*, 146, (1999), 3949.
- [32] V. Srinivasan, G.Q. Wang, C.Y. Wang, *J.Electrochem. Soc.*, 150, (2003), A316.
- [33] U. Hullmeine, A. Winsel, E. Voss, *J. Power Sources*, 25, (1989), 27.
- [34] T.D. Hund, B. Thompson, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1, (1997) 1281.
- [35] P.T. Krein, “*Life extension through charge equalization of lead acid batteries*”, INTELEC 2002 Paper 32.1
- [36] R.A. Gelbman, “*Apparatus for charging and desulfating lead-acid batteries*” US patent n°6184650 B1 (2001)

Chapitre C

Etude expérimentale de l'effet de la recharge à courant pulsé sur le vieillissement des accumulateurs au plomb

Sommaire

I	Introduction	59
II	Protocole expérimental	59
II.1	Batteries	59
II.1.1	Cellules assemblées au laboratoire.....	59
II.1.2	Batteries commerciales	60
II.2	Cyclage	61
II.2.1	Paramètres électriques.....	61
II.2.2	Ajustement du niveau d'électrolyte.....	63
II.3	Expertise après cyclage	63
II.3.1	Dosage des constituants de la matière active	63
II.3.2	Analyse microscopique	64
II.3.3	Diffraction aux rayons X.....	64
III	Etude sur des batteries de démarrage	65
III.1	Perte de capacité	65
III.2	Expertise des batteries vieilles	65
III.2.1	Dosage de la matière active	66
III.2.2	Analyse microscopique	67
III.3	Conclusion	69
IV	Etude sur cellules de 2V avec la technique des traceurs radioactifs pour le suivi de la sulfatation	69
IV.1	Objectif	69
IV.2	Première série d'expériences	69
IV.2.1	Evolution de la capacité au cours du cyclage	70
IV.2.2	Résultats de radiographie	70
IV.3	Deuxième série d'expériences	71
IV.3.1	Cellules testées et méthode de test.....	71
IV.3.2	Résultats du cyclage.....	71
IV.3.3	Résultats de la radiographie	72
IV.4	Conclusion	73
V	Etude sur des cellules à plaques tubulaires	73
V.1	Résultats du cyclage	73
V.2	Observations au microscope électronique à balayage	74
V.3	Diffraction aux rayons X	75
VI	Etude sur des batteries commerciales tubulaires	75
VI.1	Objectif et démarche	75
VI.2	Résultats du cyclage	76
VI.2.1	Evolution de l'électrolyte.....	77
VI.2.2	Evolution de la résistance interne	80

VII Conclusion..... 81
Références 83

I Introduction

Dans la bibliographie, les conclusions sur l'intérêt du courant pulsé ne sont pas toujours claires (cf. chapitre B). Une étude approfondie reste donc nécessaire. Pour cela la première étape, développée dans ce chapitre, a consisté à étudier l'effet d'une recharge à courant pulsé sur le vieillissement en cyclage de quatre types de batteries. Tout d'abord, la méthode a été appliquée à des batteries de démarrage avec un protocole à fort courant et donc un vieillissement très rapide. Ensuite, des expériences ont été réalisées sur des cellules de 2V à plaques planes avec un suivi de la sulfatation à l'aide d'un traceur radioactif. Enfin la stratégie de recharge a été appliquée à des cellules 2V puis à des batteries à plaques tubulaires commerciales (à usage solaire) dont le vieillissement est très lent avec le protocole adapté.

II Protocole expérimental

II.1 Batteries

II.1.1 Cellules assemblées au laboratoire

Les cellules 2 V d'une surface de l'ordre de 450 cm² sont assemblées au laboratoire. Elles sont composées chacune d'une électrode positive et de deux électrodes négatives avec un excès de matière active négative impliquant un taux d'utilisation plus élevé de l'électrode positive. C'est le cas pour les batteries commerciales à usage solaire utilisées (§II.1.2). Cependant, les cellules et les batteries commerciales diffèrent par le rapport de la quantité de matière active positive par rapport à la matière active négative, ainsi que par le taux de compression des cellules. En effet, même si dans les deux cas l'électrode positive reste limitante, pour les cellules 2 V fabriquées au laboratoire nous avons utilisé deux plaques négatives pour une plaque positive, alors que pour les batteries commerciales à plaques tubulaires chaque cellule contient deux plaques positives pour trois plaques négatives.

Les électrodes sont séparées par un séparateur Daramic et un écarteur ondulé. Les électrodes positives utilisées sont des électrodes planes ou tubulaires (Exide) de type plomb antimoine (2,8 % d'antimoine en masse). Les électrodes négatives sont des électrodes planes. L'électrolyte est de l'acide sulfurique de densité égale à 1,28 (concentration 4,9 M). Les tailles des bacs et donc le volume d'électrolyte ont été adaptés aux types de plaques utilisées (entre 730 mL et 1200 mL). Des plaques en polyester ont été utilisées pour assurer la compression des électrodes. La quantité d'électrolyte est ajustée afin de maintenir un niveau reproductible. Compte tenu de la bonne reproductibilité en compression assurée par le choix

des matériaux et la géométrie de la cellule, le volume correspondant d'électrolyte est identique d'une cellule à l'autre de la même série d'expériences avec une précision de 2 %. La solution retenue pour connecter les électrodes est l'utilisation de fil de plomb et d'une soudure plomb-étain.

Ci-dessous (figure 1) une photo des cellules réalisées.

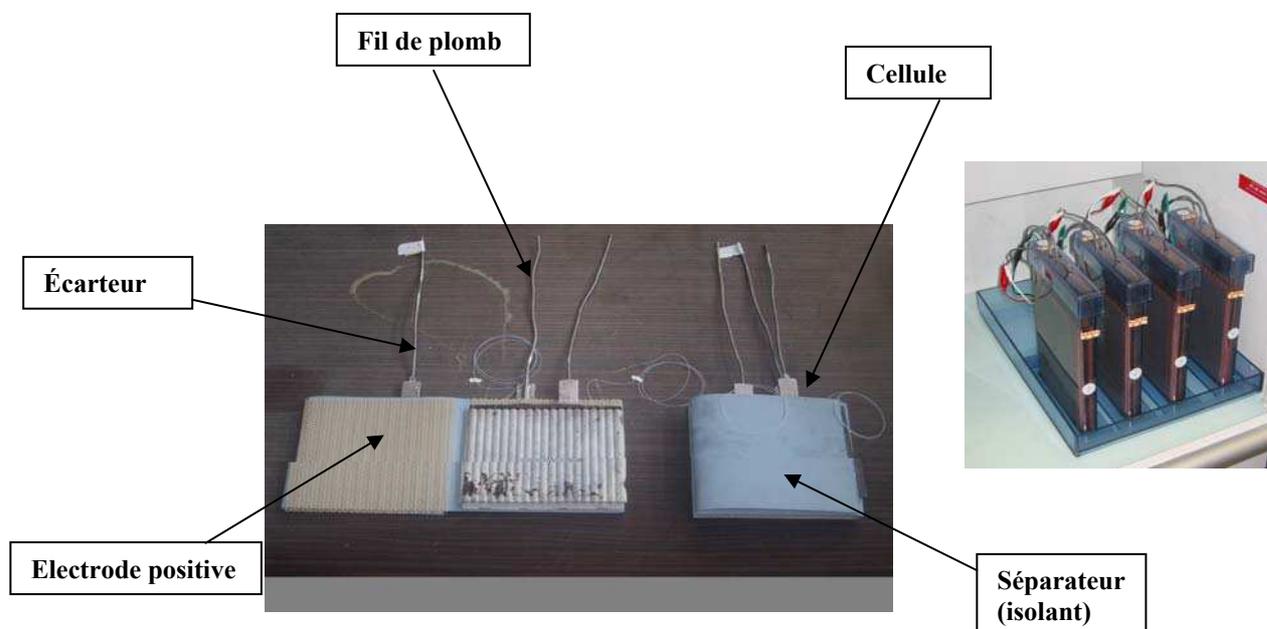


Figure 1 : cellules expérimentales

Pour les cellules 2 V, on a constaté que les quantités de matière active positive sont assez dispersées (masse de l'électrode entre 1219 et 1316 g). Comme l'électrode positive est limitante, cette valeur influe sur la capacité. Pour s'affranchir de cette influence, on travaillera dans la suite sur l'analyse des densités massiques de capacité (Ah/kg).

II.1.2 Batteries commerciales

Deux types de batteries ouvertes commerciales de 12 V ont été utilisés : batterie de démarrage, batterie à usage solaire.

Le tableau suivant regroupe les caractéristiques de ces batteries.

	Batterie de démarrage	Batterie à usage solaire
Type de plaque positive	plane	tubulaire
Capacité nominale C_{10}	50 Ah	103 Ah
Référence	FULMEN Formula	OPzS Solar 140
Résistance interne		9,26 mΩ
Densité de l'électrolyte		1,28
Nombre d'électrodes par cellule	7 positives, 6 négatives	2 positives, 3 négatives

Tableau 1 : batteries testées

II.2 Cyclage

II.2.1 Paramètres électriques

Le profil de charge choisi se déroule en deux phases. La première phase est une charge à courant constant. Comme nous l'avons vu au chapitre B, la modification du mode de charge en fin de charge est habituelle pour les batteries (floating par exemple) et permet d'augmenter l'efficacité de la charge dans le domaine des réactions parasites. Contrairement au mode on/off et à la modulation en largeur d'impulsion, la recharge à courant pulsé utilise une fréquence et un rapport cyclique fixes.

Le protocole de test n'est cependant pas trivial. Au cours de la thèse de Daniel Benchetrite [1], un profil de charge en deux phases a été adopté avec une fin de charge à courant pulsé. Ce profil a été comparé avec du courant constant sur toute la durée de la charge. Dans le travail de D. Benchetrite [1], l'augmentation rapide (20 cycles) de la capacité observée au début des tests pour la recharge à courant pulsé est une conséquence du choix des paramètres de la recharge sur son efficacité. L'effet sur le vieillissement n'est alors pas facilement analysable. Le protocole choisi à l'époque gardait la même amplitude de courant dans les deux phases, la deuxième phase à courant pulsé correspond donc à une diminution du courant moyen alors que celle à courant constant conserve la même valeur de courant. L'effet bénéfique observé sur la valeur de la capacité en début de test peut être donc lié non seulement à l'utilisation du courant pulsé mais aussi à la diminution de la valeur moyenne du courant.

Afin d'étudier plus précisément l'effet du courant pulsé sur le vieillissement, nous faisons le choix d'un même courant moyen lors de la deuxième phase pour le courant constant et le courant pulsé (cf. Figure 2 et Figure 3).

Au départ, un cyclage de rodage est effectué afin de stabiliser les caractéristiques, et en particulier d'obtenir une capacité initiale constante ce qui n'était manifestement pas le cas dans l'étude précédente [1]. On constate que cinq cycles sont suffisants dans la plupart des cas pour cela. Ce rodage est suivi du cyclage avec les paramètres regroupés dans le Tableau 2. Les protocoles de cyclage de toutes les cellules (excepté les batteries de démarrage) sont présentés Figure 2 et Figure 3.

La Figure 2 représente aussi la recharge utilisée pour le rodage, mais la capacité rechargée est alors liée à la capacité initiale et non pas à la capacité précédente.

Le facteur de charge est défini comme étant le rapport entre la capacité chargée à un cycle donné et la capacité mesurée à la décharge précédente.

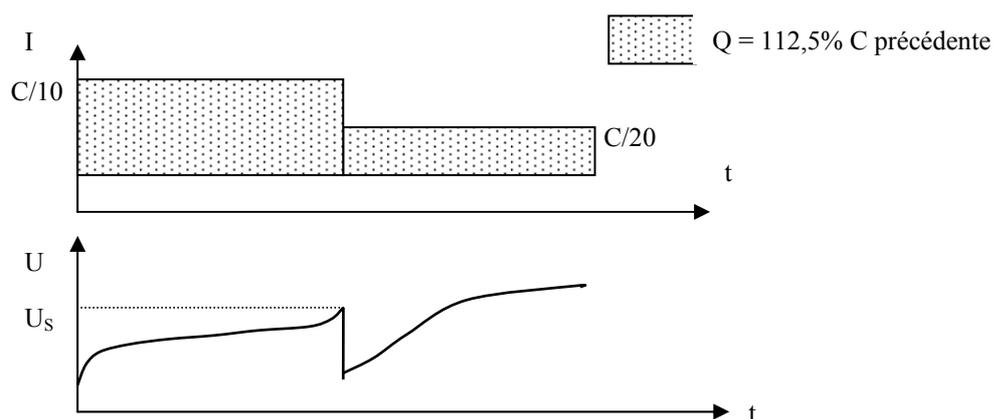


Figure 2 : procédure de recharge à courant constant

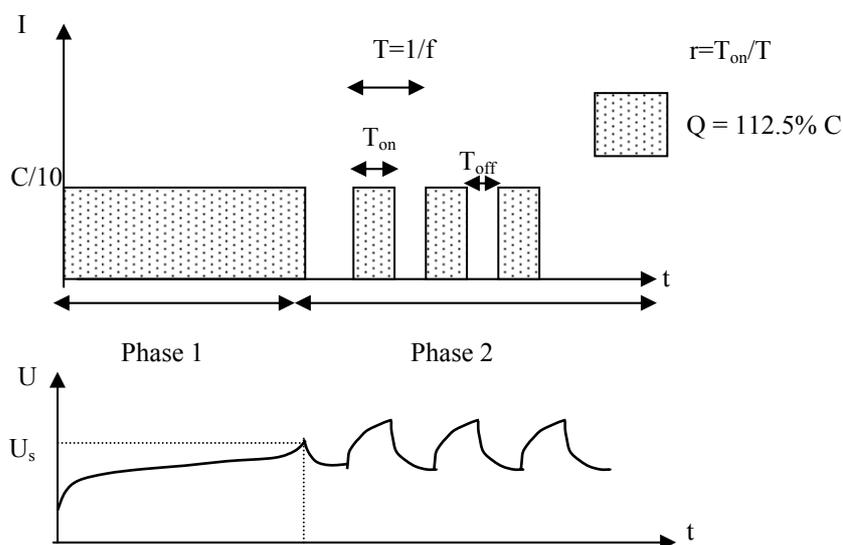


Figure 3 : procédure de recharge et caractéristiques du courant pulsé

	Batterie de démarrage	Autres batteries
Fréquence du courant pulsé (f)	1 Hz	1 Hz
Rapport cyclique (r)	0,5	0,5
Courant de décharge	25 C/4	C/10
Seuil de fin de décharge	0,3 capacité déchargée, mesurée tous les 20 cycles	1,8 V/cellule
Courant de charge phase 1		C/10
Seuil de phase 1		2,5 V/cellule
Courant moyen de charge phase 2	3 C/10	C/20
Mesure de capacité	fréquence	Tous les 20 cycles
	courant	C/10
	seuil	1,8 V/cellule
Seuil de fin de charge	1 h	112,5% capacité mesurée au cycle précédent ou initiale pour les batteries
Facteur de charge	(1,14 à 1,17) (mesuré)	1,125 (prédéfini)

Tableau 2 : paramètres utilisés dans le cyclage (C désigne la capacité C₁₀)

Pour toutes les expériences en dehors des batteries de démarrage, la valeur de la tension maximale de la phase 1 à courant constant est choisie égale à 2,5 V/cellule de manière à effectuer une première partie de recharge sans gaspillage d'énergie tout en autorisant une fin de recharge en courant pulsé. Cette valeur correspond au saut de tension indiquant le début des réactions parasites. Selon [1], elle correspondrait à 95 % de taux de charge en moyenne.

Enfin, nous avons choisi un régime de C/10 pour le courant maximum de recharge. Ce régime de courant correspond en effet à ce qui est mesuré dans de bonnes conditions d'ensoleillement.

II.2.2 Ajustement du niveau d'électrolyte

Les batteries utilisées sont des batteries ouvertes qui nécessitent donc une maintenance régulière en ajustant le niveau d'électrolyte. Deux niveaux sont définis par le fabricant de la batterie : minimum et maximum afin d'éviter le dénoyage des électrodes (cf. chapitre A § III.2.4) et garder un niveau de l'électrolyte correct. Le niveau d'électrolyte est ajusté quand il atteint le minimum pour revenir à sa valeur maximale en ajoutant de l'eau distillée, sauf lorsque des mesure régulières de consommation d'eau ont été réalisées en fin de cyclage pour les batteries à plaques tubulaires (§VI.2.1).

II.3 Expertise après cyclage

Certaines batteries testées ont été expertisées. afin de comparer les batteries à l'état chargé, le cyclage des batteries se termine par une pleine charge avant ouverture et désassemblage. Après découpe des batteries, quatre méthodes de caractérisation ont été utilisées :

- Dosage chimique des constituants de la matière active
- Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)
- Observation par microscopie optique
- Analyse par diffraction X

II.3.1 Dosage des constituants de la matière active

Il s'agit d'analyser quantitativement la composition de la matière active positive et négative, en déterminant les proportions massiques de plomb, d'oxydes de plomb et de sulfate de plomb.

Des échantillons de matière active sont prélevés en haut et en bas d'une électrode de chaque type (positive et négative) de l'élément de la batterie étudiée. Après rinçage et séchage, les échantillons sont caractérisés par dosage chimique (cf procédures en annexe).

Pour la plupart des échantillons, le taux de sulfate de plomb est déduit par calcul à partir des dosages des autres constituants de la matière active car le dosage du sulfate de plomb nécessite plusieurs étapes et conduit à une possibilité d'erreur plus importante.

II.3.2 Analyse microscopique

L'analyse microscopique a été effectuée en utilisant un microscope optique et un microscope électronique à balayage (MEB).

L'observation de coupes transversales d'électrodes positives au microscope optique permet de voir essentiellement la structure et l'état de corrosion des cellules à des grossissements de 50 fois. On observe surtout l'état de l'interface entre le collecteur de courant et la matière active. L'enrobage avec de la résine (cf procédure en annexe) ne permet pas de voir précisément l'état de la matière active elle-même.

Les analyses au MEB permettent de voir l'état morphologique de la matière active à des grossissements plus élevés (400 à 1000 fois). La préparation des échantillons est aussi différente : des morceaux de matière active sont prélevés à la surface et à l'intérieur de l'électrode (coupe transversale). Les photos obtenues montrent la morphologie des constituants de la matière active, notamment les sulfates de plomb de forme cristalline orthorhombique qui peuvent être distingués des autres constituants (Figure 4).

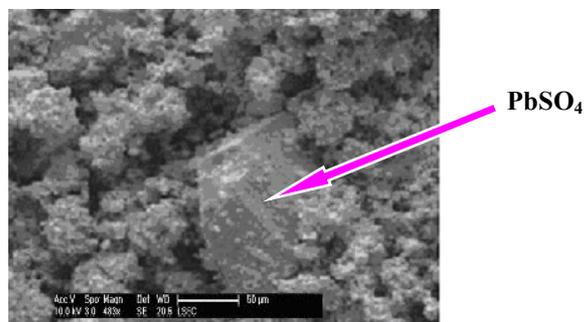


Figure 4 : micrographie d'un cristal de sulfate de plomb (électrode positive)

II.3.3 Diffraction aux rayons X

La diffraction aux rayons X (DRX) permet d'observer l'état cristallin et la composition chimique de la matière active (cf. annexe). Des échantillons de matière active sont prélevés au milieu des électrodes positives, broyés puis collés sur des lames de verre à l'aide d'une colle mélangée avec de l'acétate d'éthyle. L'ensemble est ensuite mis en place sur un porte-échantillon métallique puis dans le diffractomètre. L'angle de balayage 2θ est compris entre 5° et 90° .

III Etude sur des batteries de démarrage

III.1 Perte de capacité

La Figure 5 représente les pertes de capacité au cours du cyclage.

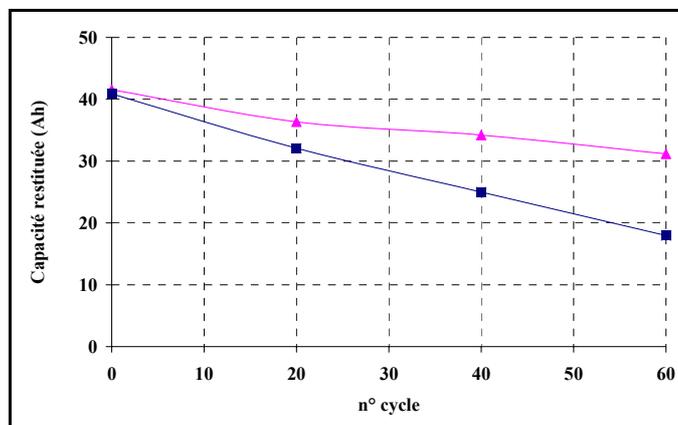


Figure 5 : variation de la capacité restituée au cours du cyclage
 ▲ : batterie chargée à courant pulsé, ■ : batterie chargée à courant constant

La figure montre une diminution plus importante de la capacité au cours du cyclage pour la batterie chargée à courant constant comparée à celle chargée à courant pulsé.

III.2 Expertise des batteries vieilles

Le tableau suivant regroupe les mesures de densité d'électrolyte des différentes cellules au moment du démontage. Les cellules sont numérotées de 1 à 6 en partant de la borne négative.

cellule	batterie P (pulsé)	batterie C (constant)
1	1,251	1,258
2	1,264	1,266
3	1,268	1,265
4	1,260	1,257
5	1,255	1,268
6	1,252	1,261

Tableau 3 : mesure des densités des différents éléments

Trois cellules ont été expertisées :

- La cellule p-1 avec la densité la plus faible et la cellule p-3 avec la densité la plus élevée pour la batterie cyclée à courant pulsé,
- La cellule c-6 (densité moyenne) pour la batterie cyclée à courant constant.

Lors du désassemblage des électrodes, on a observé que la batterie cyclée en courant constant a subi une dégradation importante : pour les électrodes positives et négatives, la

matière active est molle et la décohésion importante. C'est pour cette raison que nous avons choisi une seule cellule de cette batterie. Les résultats des analyses sont décrits ci dessous.

III.2.1 Dosage de la matière active

Les résultats des dosages sont reportés sur les graphiques suivants (Figures 6 à 8):

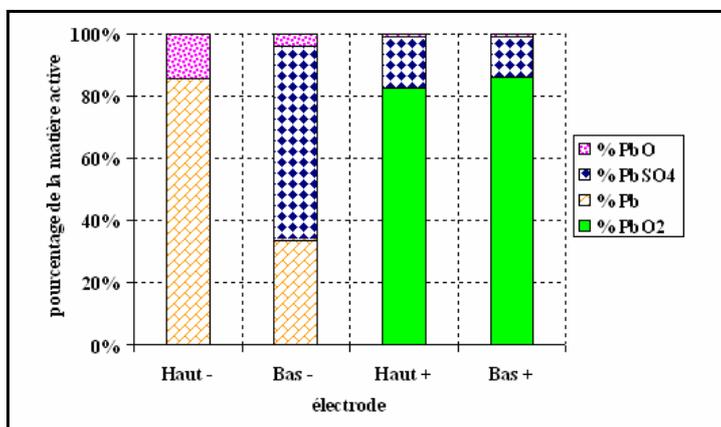


Figure 6 : résultats de dosage pour la cellule p-1 de la batterie chargée à courant pulsé

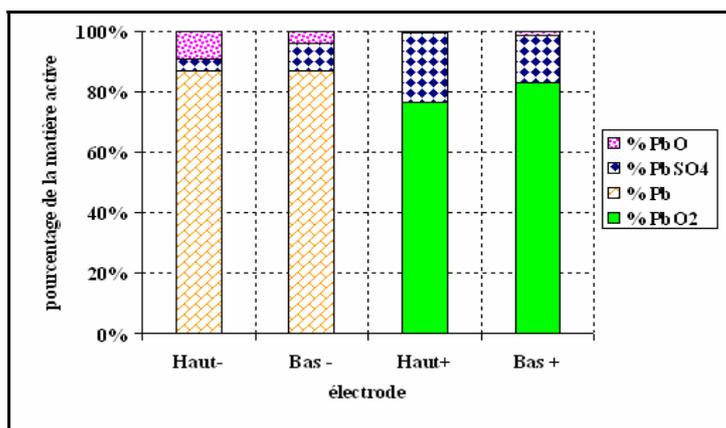


Figure 7 : résultats de dosage pour la cellule p-3 de la batterie chargée à courant pulsé

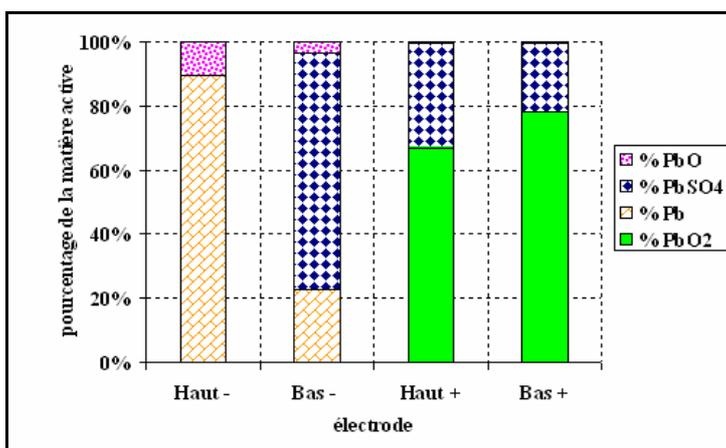


Figure 8 : résultats de dosage pour la cellule c-6 de la batterie chargée à courant constant

Dans tous les cas, la quantité de PbSO₄ est plus importante en bas des électrodes négatives. Ceci est attribué généralement à une stratification de l'électrolyte. Les dosages ont

permis de constater la présence de monoxyde de plomb en haut des électrodes négatives que l'on peut attribuer à un dénoyage des électrodes (manque accidentel d'eau). Le haut des électrodes positives (en face) n'a pas donc « travaillé » normalement. Ceci a entraîné une sulfatation inversée sur ces électrodes : le taux de sulfate de plomb est plus élevé en haut.

Ces résultats montrent une plus faible sulfatation d'au moins une cellule de la batterie chargée à courant pulsé (p-3), qui pourrait être un des éléments expliquant l'effet bénéfique de la recharge à courant pulsé lors de ce test.

III.2.2 Analyse microscopique

a) Microscopie optique

Les figures suivantes illustrent les résultats des observations au microscope optique des coupes transversales d'électrodes positives à un grossissement de 50.

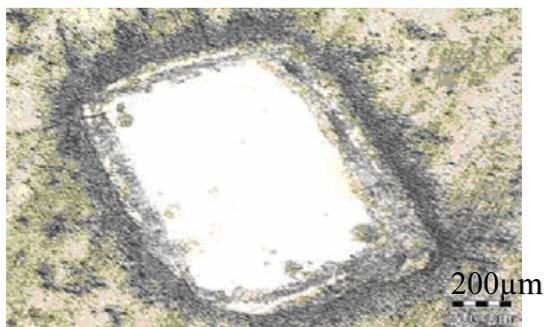


Figure 9 : cellule p-1 haut

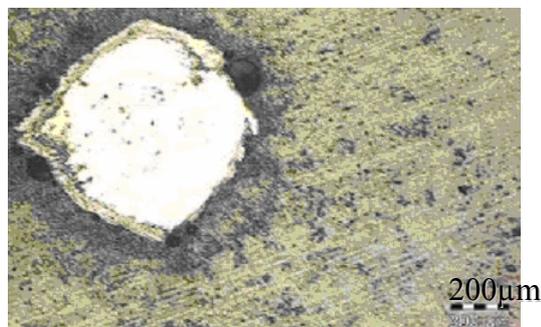


Figure 10 : cellule p-1 bas



Figure 11 : cellule p-3 haut



Figure 12 : cellule p-3 bas

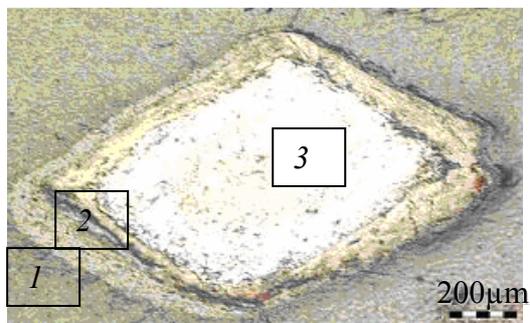


Figure 13 : cellule c-6 haut



Figure 14 : cellule c-6 bas

Légende

1 : résine d'enrobage ; 2 : couche de corrosion [2, 3] ; 3 : collecteur de courant

Les photos (Figures 9 à 14) indiquent que l'épaisseur de corrosion est légèrement plus importante en haut qu'en bas des électrodes. Elles permettent de voir aussi que la cellule c-6 de la batterie cyclée à courant constant est légèrement plus corrodée.

Cependant, l'épaisseur de la couche de corrosion (quelques micromètres) est nettement plus faible que celle observée sur des batteries ayant atteint leur fin de vie à cause de ce phénomène. L'épaisseur de la couche de corrosion est dans ce cas de l'ordre du millimètre. Ceci semble indiquer que la chute de capacité observée avec ce protocole expérimental, n'est pas attribuable à des phénomènes de corrosion, ce qui n'est pas étonnant vu la rapidité du vieillissement (60 cycles).

b) Microscope électronique à balayage

Nous avons observé des échantillons des électrodes positives de l'élément p-1 et de l'élément c-6. On peut observer des micropores et des macropores de PbO_2 (Figures 15 et 16).

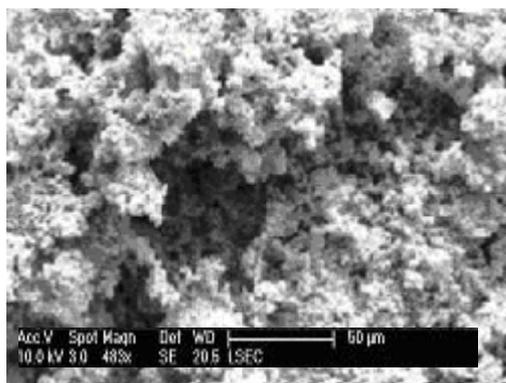


Figure 15 : matière active positive, élément p-1

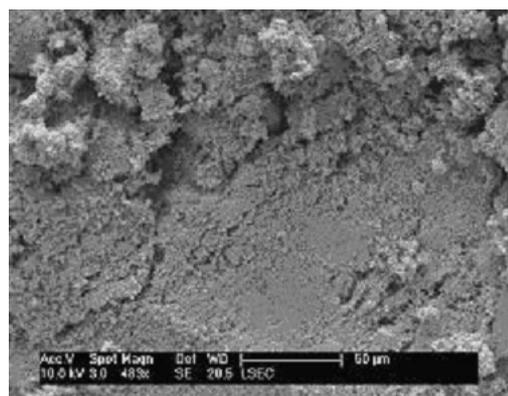


Figure 16 : matière active positive, élément c-6

Des coupes transversales de la matière active nous ont permis d'observer des échantillons à différentes profondeurs des électrodes (à l'interface électrode/électrolyte et au milieu de l'électrode). Les observations des figures 15 et 16, réalisées à la même profondeur (milieu de l'électrode) pour les deux batteries, montrent que la matière active de la cellule p-1 est plus poreuse que celle de la cellule c-6. Cela semblerait indiquer que la matière active a été moins sollicitée en profondeur dans le cas de la recharge à courant constant.

Un des avantages de la recharge à courant pulsé pourrait donc être la recharge en profondeur de la matière active positive.

III.3 Conclusion

Cette étude montre un effet bénéfique en terme de capacité de la recharge à courant pulsé sur des batteries de démarrage. L'expertise après cyclage des batteries montre que la sulfatation de la matière active est la cause principale de dégradation, et semble indiquer une différence de morphologie de la matière active positive en profondeur. Cependant le protocole mis en œuvre dans cette étude correspond à un vieillissement très rapide des batteries (en mode constant aussi bien que pulsé) et les conclusions doivent donc être nuancées et complétées par des expériences supplémentaires.

IV Etude sur cellules de 2V avec la technique des traceurs radioactifs pour le suivi de la sulfatation

IV.1 Objectif

La sulfatation semble être la dégradation principale des batteries testées dans le §III, l'objectif ici est donc d'étudier cet effet sur des cellules et de le suivre en cours de vieillissement. Florence Mattera a mis au point au cours de sa thèse [4] un suivi de cette dégradation à l'aide de la technique des traceurs radioactifs (^{35}S). Cette méthode permet d'avoir une cartographie de la sulfatation sur toute la surface de l'électrode avec une technique non destructive comparée aux moyens de caractérisation post-mortem des batteries au plomb. Nous avons choisi de l'utiliser afin d'étudier l'effet de la recharge pulsée sur la sulfatation. Nous avons également travaillé sur l'optimisation du protocole de caractérisation, de la connectique et des moyens de montage-démontage de l'électrode positive. Ces points causent un manque de reproductibilité des mesures et une grande erreur expérimentale.

IV.2 Première série d'expériences

Rappelons que les choix de fabrication de ces cellules (§II.1.1) impliquent un taux d'utilisation élevé de la matière active positive par rapport à la matière active négative. Nous avons choisi de suivre l'état de dégradation de l'électrode positive. L'évolution de la sulfatation des électrodes positives des différentes cellules est suivie au cours des cyclages à différents stades :

- Après les cycles de rodage, à l'état chargé pour définir un point zéro,
- Au cours du vieillissement, tous les 20 cycles.

IV.2.1 Evolution de la capacité au cours du cyclage

La Figure 17 représente l'évolution de la capacité des différentes cellules au cours du cyclage. Les points d'extraction de l'électrode positive pour radiographie y sont indiqués.

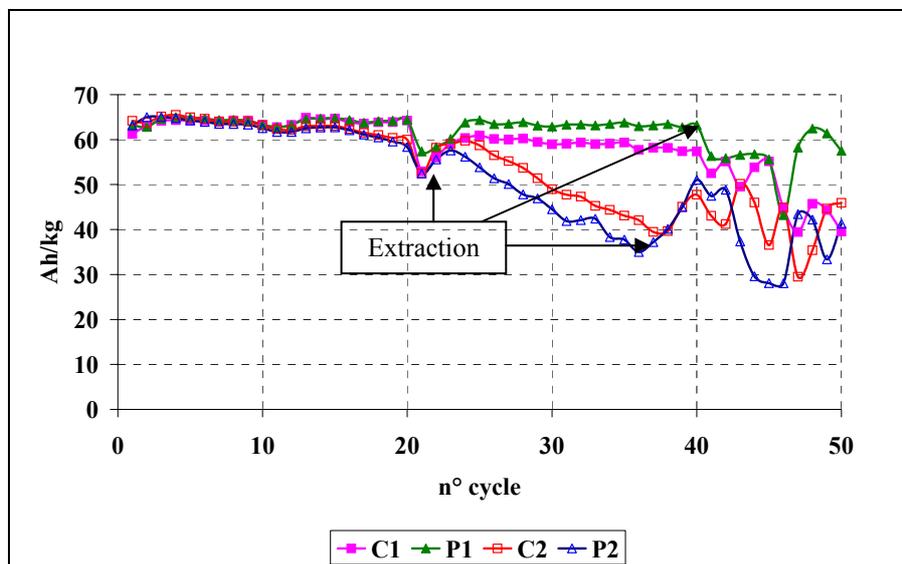


Figure 17 : évolution de la capacité au cours du cyclage

On remarque sur cette figure une évolution brusque de la capacité après extraction et réintégration de l'électrode positive au 20^{ème} cycle, et des problèmes de reproductibilité entre les expériences après ce stade.

La méthode a donc un caractère intrusif contrairement à ce qui était signalé dans [1] et [4]. Ce caractère intrusif vient entre autres du rinçage et séchage de l'électrode ce qui conduit à une variation de la densité de l'électrolyte. Le rinçage de l'électrode conduit à une diminution de la densité de l'électrolyte dans les pores et surtout à une fragilisation de la matière active qui a accéléré sa décohésion de l'électrode et le vieillissement très rapide et qui est non reproductible.

Une étude quantitative n'est donc pas possible vu les erreurs expérimentales dues à ce caractère intrusif de la méthode. Seule une étude qualitative et comparative est possible. Là encore, un mauvais rinçage d'une électrode peut conduire en radiographie à un taux élevé de ³⁵S qui n'est pas lié à la sulfatation mais aux ions sulfate de l'électrolyte, il faut donc interpréter les résultats avec prudence.

IV.2.2 Résultats de radiographie

Les figures suivantes représentent les images de radiographie (cf procédure en annexe) après 20 cycles pour les quatre cellules. Ces résultats restent significatifs puisqu'il s'agit de la première extraction des électrodes.

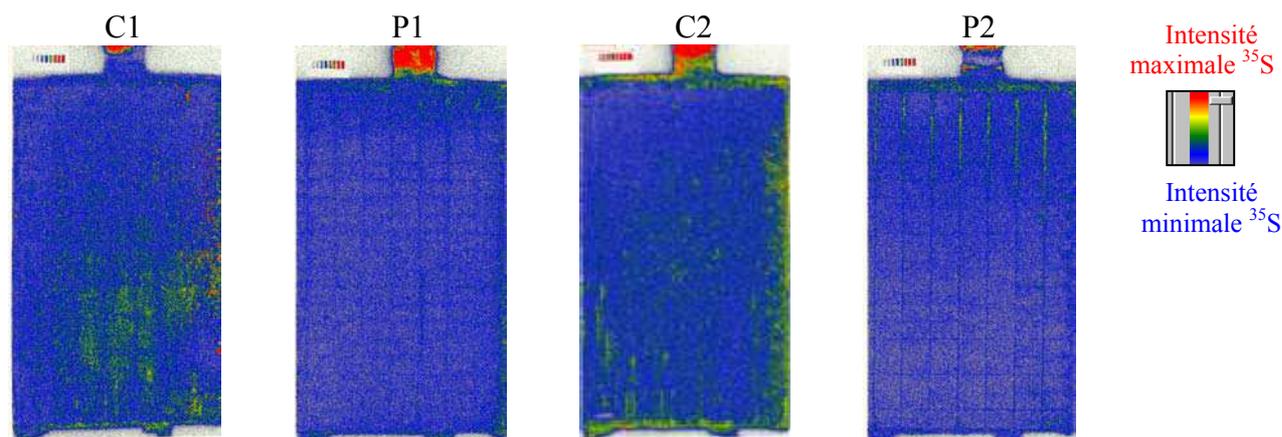


Figure 18 : images après 20 cycles, (C1) et (C2) : constant, (P1) et (P2) : pulsé

On observe sur ces premières images que la quantité de sulfate (liée à l'intensité de l'émission ^{35}S) est plus faible pour les cellules chargées à courant pulsé (P1 et P2). Ceci montre donc l'effet bénéfique de la recharge à courant pulsé sur la diminution de la sulfatation après 20 cycles, même si cela ne se traduit pas sur les capacités déchargées. Une deuxième série d'expérience a été réalisée jusqu'à 60 cycles et les électrodes ont été extraites uniquement à la fin du cyclage pour éviter les problèmes liés au caractère intrusif de la méthode de radiographie. Les résultats de cette série sont exposés ci-dessous.

IV.3 Deuxième série d'expériences

IV.3.1 Cellules testées et méthode de test

La méthode de cyclage est celle décrite précédemment sauf que le facteur de charge est fonction de la capacité déchargée au cycle précédent. L'analyse de la radioactivité a été réalisée uniquement en fin de cyclage afin de limiter ses conséquences sur le fonctionnement des cellules. La période de rinçage a été prolongée à 24 h au lieu de 6h afin d'éliminer au maximum l'acide radioactif qui fausserait la mesure. Les connexions électriques ont été également mieux protégées à l'aide de résine époxy et d'une gaine thermo-rétractable pour éviter la déconnexion des électrodes à cause des vapeurs acides.

IV.3.2 Résultats du cyclage

La Figure 19 montre les résultats de cyclage des trois cellules testées.

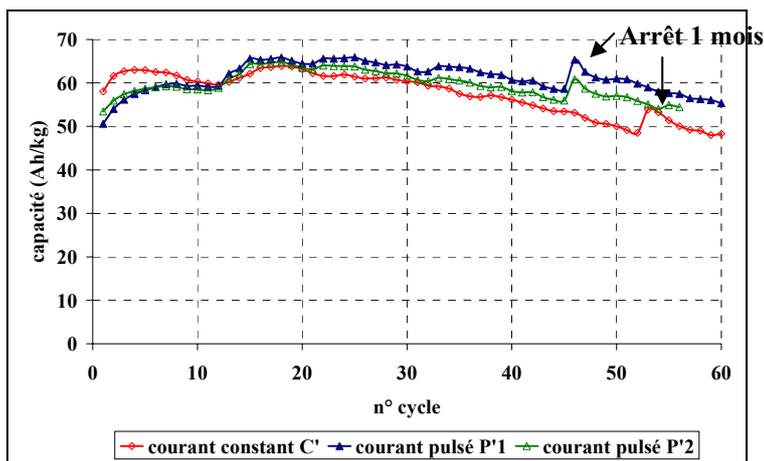


Figure 19 : évolution de la capacité au cours du cyclage

La chute de capacité des cellules est du même type et se produit légèrement plus tôt pour celle chargée à courant constant. L'augmentation de capacité au début du cyclage est vraisemblablement liée à un rodage insuffisant et rend l'analyse des résultats plus difficile.

Le Tableau 4 donne les valeurs du pourcentage des Ah chargés en phase 1 par rapport aux Ah déchargés et celles des tensions maximales en fin de charge. Compte tenu de la reproductibilité, on peut dire qu'il n'y a pas d'évolution en 60 cycles ni de différence entre les deux modes de charge pour le pourcentage de charge en phase 1. La tension maximale en courant pulsé est supérieure à celle en courant constant d'environ 60 mV, ce qui est normal car le courant maximal de la deuxième phase est plus élevé en courant pulsé.

	% Ah chargés phase 1 / Ah déchargés		Vmax phase 2 (V)	
	Début du cyclage (cycle 1-10)	Fin du cyclage (cycle 51-60)	Début du cyclage (cycle 1-10)	Fin du cyclage (cycle 51-60)
Constant C'1	91	89	2,77	2,78
Pulsé P'1	92	90	2,83	2,83
Pulsé P'2	91	89	2,83	2,84

Tableau 4 : fin de la phase 1 et de la phase 2 de recharge au début et la fin du cyclage

IV.3.3 Résultats de la radiographie

La Figure 20 montre les photos de deux électrodes positives à la fin du cyclage.



Figure 20 : Photos des électrodes positives après 60 cycles, gauche : cellule C' (courant constant), droite : cellule P'1 (courant pulsé).

Ces photos montrent que le « shedding » (décohésion de la matière active) est plus élevé pour la cellule cyclée à courant constant. Les images de radioactivité sont également reportées dans la Figure 21.

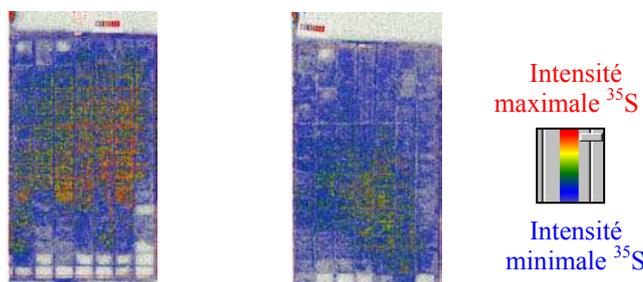


Figure 21 : images de radiographie des électrodes positives, à gauche : cellule C' (courant constant), à droite : cellule P'1 (courant pulsé)

La figure montre une sulfatation plus faible de la cellule chargée à courant pulsé après 60 cycles.

IV.4 Conclusion

Même si la méthode s'est avérée intrusive pour un suivi en continu de la sulfatation, son utilisation reste intéressante pour fournir une cartographie du sulfate de plomb sur toute l'électrode à la fin du cyclage. Cela permet donc de comparer l'effet de différentes stratégies de recharge sur la sulfatation. Dans l'étude décrite, on constate pour la recharge pulsée une diminution de la sulfatation irréversible et du « shedding », même si ces résultats ne sont pas corrélés à une différence de capacité des cellules correspondantes.

V Etude sur des cellules à plaques tubulaires

Deux cellules expérimentales à électrodes positives tubulaires (cf §II.1.1) ont été testées selon le protocole décrit ci-dessus.

V.1 Résultats du cyclage

La Figure 22 représente les pertes de capacité au cours du cyclage des cellules chargées à courant pulsé comparées à celle chargée à courant constant.

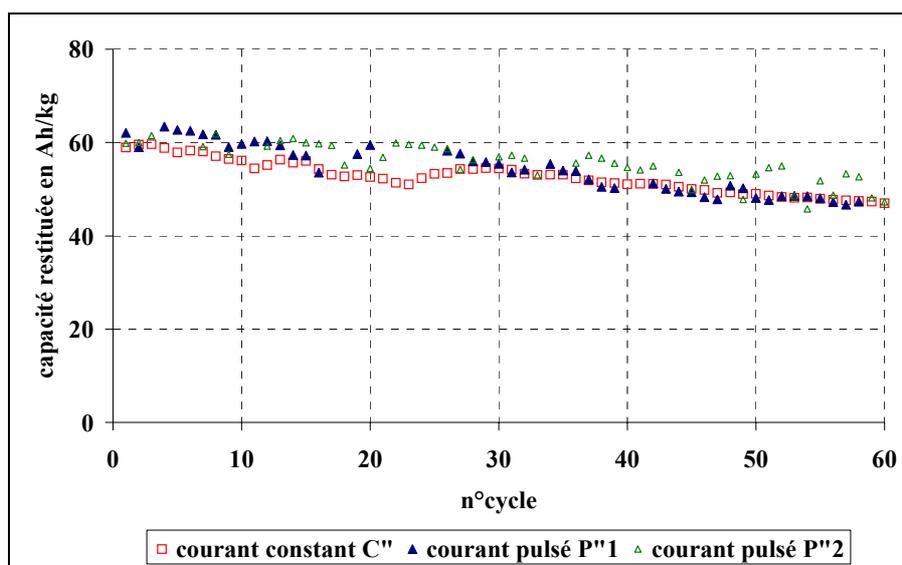


Figure 22 : évolution de la capacité au cours du cyclage

Cette figure montre que les trois cellules ont une perte de capacité équivalente au bout de 60 cycles.

Le Tableau 5 donne les valeurs du pourcentage des Ah chargés en phase 1 par rapport aux Ah déchargés et celles des tensions maximales en fin de charge.

	% Ah chargés phase 1 / Ah déchargés		Vmax phase 2 (V)	
	Début du cyclage (cycle 1-5)	Fin du cyclage (cycle 55-60)	Début du cyclage (cycle 1-5)	Fin du cyclage (cycle 55-60)
Constant C''	80	76	2,79	2,76
Pulsé P''1	83	75	2,85	2,83
Pulsé P''2	85	80	2,83	2,8

Tableau 5 : fin de la phase 1 et de la phase 2 de recharge au début et la fin du cyclage

Comparées aux résultats du Tableau 4, les valeurs du pourcentage des Ah chargés en phase 1 par rapport à ceux déchargés sont plus faibles. Ceci pourrait être lié en partie à une quantité d'électrolyte plus élevée et à un taux de compression plus faible des cellules à plaques tubulaires comparées à celles étudiées au §IV.3.

Des expertises des cellules ont été réalisées pour suivre l'effet des deux profils de cyclage sur leur état interne. Ceci n'était pas possible dans la série d'expériences précédente, à cause de la présence de radioactivité.

V.2 Observations au microscope électronique à balayage

Des échantillons en coupe transversale de la matière active positive ont été observés au microscope électronique à balayage. Les photos ci-dessous montrent ces observations pour un grossissement de 500.

VI.2 Résultats du cyclage

L'évolution de la capacité au cours du cyclage des batteries est représentée sur la Figure 25.

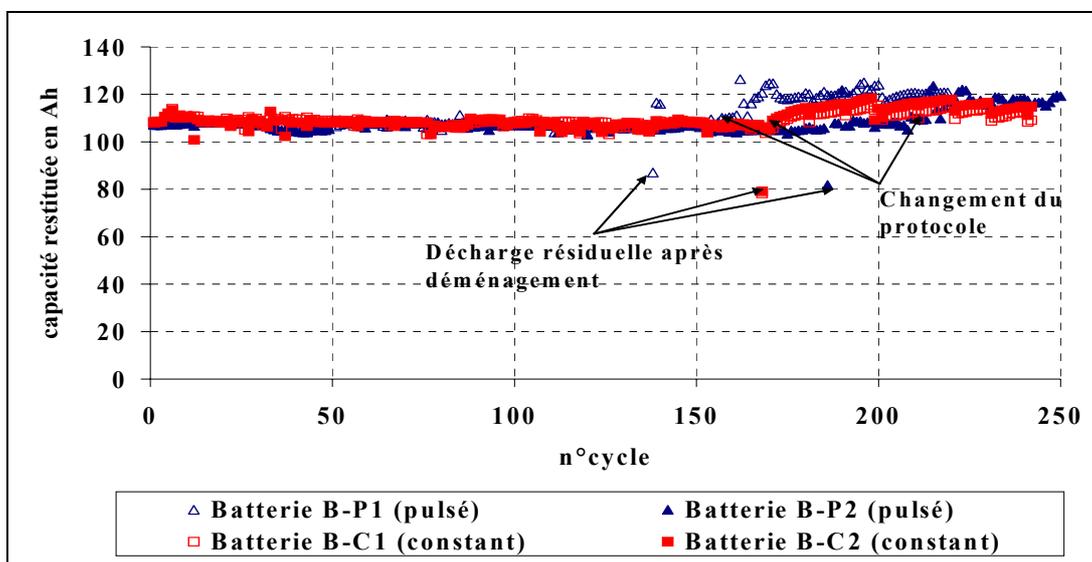


Figure 25 : évolution de la capacité au cours du cyclage pour quatre batteries commerciales

Cette figure montre une capacité stable de toutes les batteries avant le déménagement indépendamment du mode de charge.

La création de l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) nous a conduit à interrompre les expériences et à déménager les batteries. Après le déménagement et un arrêt des expériences pendant 5 mois, nous avons constaté une diminution de la capacité résiduelle de toutes les batteries à cause de l'autodécharge. La perturbation de la capacité a duré quelques cycles. Après quelques recharges complètes en gardant le protocole initial et stabilisation de la capacité de toutes les batteries à environ 107 Ah nous avons décidé de changer le protocole de recharge en adaptant celle-ci à la capacité déchargée à chaque cycle précédent (le même protocole que les cellules 2V précédemment étudiées). Ceci a conduit à l'augmentation de la capacité des différentes batteries étudiées et à sa stabilisation à environ 120 Ah pour les batteries chargées à courant pulsé et à 114 Ah pour les batteries chargées à courant constant.

Même si le changement du protocole a introduit une légère différence de comportement entre les batteries chargées à courant pulsé et celles chargées à courant constant, on ne constate pas de vieillissement notable et donc pas de différence entre les deux protocoles.

Les valeurs moyennes sur 30 cycles de ces tensions en fin de charge ainsi que du pourcentage des Ah chargés en phase 1 sont regroupées dans le Tableau 6.

Batterie	moyenne sur les 30 cycles précédant le déménagement		moyenne sur les 30 cycles après le déménagement	
	(V/cell. en fin de charge)	%Ah phase 1 / décharge	(V/cell. en fin de charge)	%Ah phase 1 / décharge
Pulsé B-P1	2,71±0,02	90±1	2,59±0,04	93±3
Pulsé B-P2	2,64±0,02	91±2	2,58±0,04	93±3
Constant B-C1	2,58±0,01	91±1	2,56±0,04	93±1
Constant B-C2	2,59±0,01	92±1	2,57±0,04	94±2

Tableau 6: valeur moyenne de la tension maximale en fin de charge et du pourcentage de recharge en phase 1 des batteries

Le Tableau 6 montre une diminution de la tension maximale en fin de charge après le déménagement, surtout pour les batteries chargées à courant pulsé.

Le changement de protocole quant à lui n'a pas induit de variation de la tension maximale en fin de charge. Les mesures montrent également une absence de corrélation entre la capacité déchargée et la valeur de cette tension.

Le calcul du pourcentage de la capacité chargée en phase 1 montre une légère augmentation de celui-ci. Ceci peut expliquer en partie la diminution de la tension en fin de charge car la pleine charge est atteinte plus rapidement et donc la fin de la deuxième phase correspond à une tension plus faible en partant de la même tension seuil (2,5V/élément). Nous constatons ainsi que plus ce pourcentage augmente plus la tension maximale en fin de charge diminue.

En comparant ces résultats par rapport à ceux présentés dans les tableaux 4 et 5, on remarque les tensions maximales en fin de charge sont plus faibles pour les batteries. Le pourcentage des Ah chargés en phase 1 est équivalent entre les batteries commerciales et les cellules à plaques planes et plus élevé que celui des cellules à plaques tubulaires.

VI.2.1 Evolution de l'électrolyte

Dans la première partie du test, nous avons remarqué que la fréquence d'ajustement du niveau de l'électrolyte est plus élevée pour les batteries chargées à courant constant, comparée à celles chargées à courant pulsé, (environ tous les 40 cycles contre tous les 30 cycles). Nous avons donc ensuite quantifié cette différence en mesurant plus précisément les quantités d'eau ajoutées. Après un point zéro au cycle 200 (remise au niveau maximum), nous avons mesuré après 20 cycles puis tous les 10 cycles les quantités d'eau ajoutée.

La Figure 26 montre effectivement une consommation d'eau plus élevée pour les batteries chargées à courant constant avec une bonne reproductibilité des mesures entre les

deux batteries avec le même profil de cyclage. Au bout de 50 cycles, les batteries chargées à courant constant ont consommé 15% du volume total de l'électrolyte en moyenne par cellule contre uniquement 10% en moyenne pour la batterie chargée à courant pulsé. Ainsi les batteries chargées à courant pulsé nécessitent une maintenance plus faible.

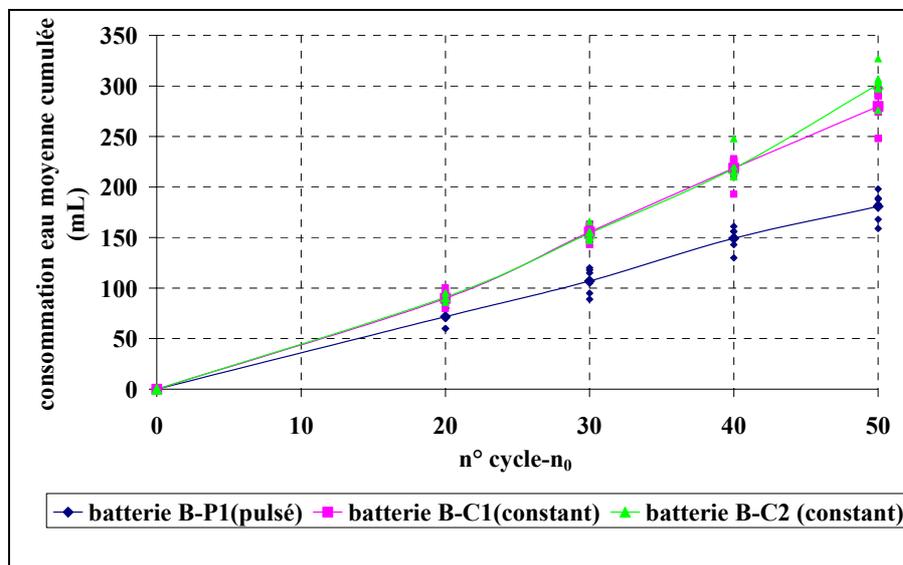


Figure 26 : consommation cumulée d'eau des batteries, n₀=200

La consommation moyenne d'eau des batteries à courant constant est de 5,7 mL par cycle qui correspond à environ 17 Ah. Or le taux de surcharge permet en moyenne de surcharger la batterie de 15 Ah, ce qui signifie que pour ces batteries toute la quantité d'Ah surchargée est utilisée par les réactions parasites. La différence moyenne de consommation d'eau entre le courant pulsé et le courant constant est 2,3 mL ce qui correspond à un gain de 7 Ah pour la charge à courant pulsé. L'écart type de consommation d'eau entre les cellules des batteries chargées à courant pulsé est de 7,6 %, et de 15,7 % pour celles des batteries chargées à courant constant. Pour ces dernières, la dispersion est également plus élevée.

La densité de l'électrolyte a été mesurée en haut de chaque cellule des trois batteries avant ajout d'eau. Les résultats sur 50 cycles sont présentés dans la Figure 27.

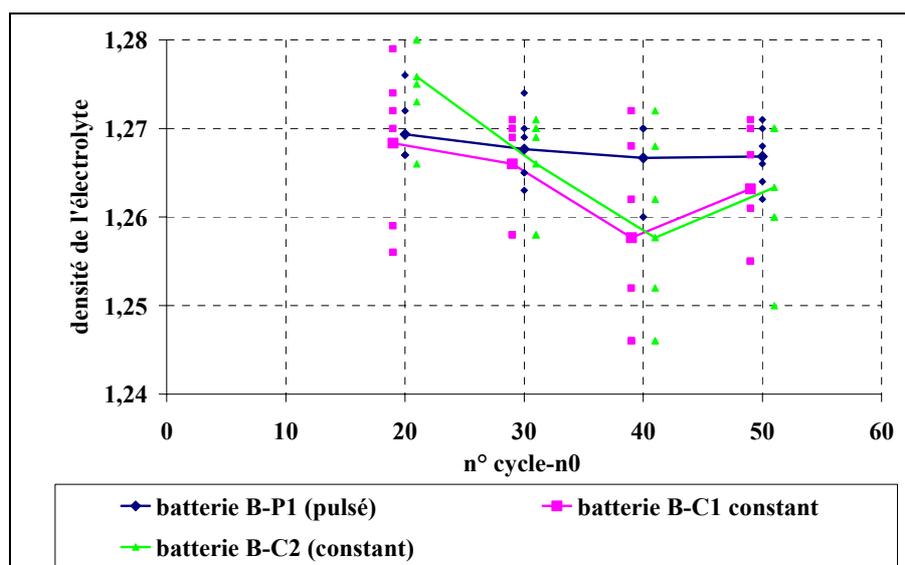


Figure 27: densité de l'électrolyte, n0=200 cycles

L'évolution de la densité au cours du cyclage est peu significative mais confirme une dispersion plus élevée entre les cellules des batteries chargées à courant constant.

Un autre indicateur de dispersion a aussi été mesuré au cycle 250 : la tension à l'abandon à l'état chargé des cellules de chaque batterie après 4h de repos. Les résultats sont groupés dans le Tableau 7.

	Ucell1 (V)	Ucell2 (V)	Ucell3 (V)	Ucell4 (V)	Ucell5 (V)	Ucell6 (V)	(Umax-Umin) (mV)
B-P1 (pulsé)	2,152	2,152	2,145	2,147	2,147	2,146	6
B-C1 (constant)	2,142	2,139	2,148	2,143	2,142	2,125	23
B-C2 (constant)	2,147	2,151	2,146	2,151	2,146	2,136	15

Tableau 7 : tension au repos des cellules des batteries étudiées au cycle 250

La mesure de la tension des cellules au repos a montré une dispersion plus élevée pour les batteries chargées à courant constant (~20 mV) comparée à celle chargée à courant pulsé (~6 mV). La tension maximale en fin de charge pourrait aussi constituer un autre moyen d'estimer la dispersion entre cellules.

De plus si on utilise la relation approchée : $U_{oc}(V) = d + 0,84$ [6], on obtient des valeurs plus élevées de la densité, par exemple 1,3 pour la cellule 3 de la batterie B-C1 contre 1,26 mesuré. Ceci pourrait être signe d'une stratification de l'électrolyte (cf chapitre A § III.2.1). La mesure de densité de l'électrolyte a été effectuée en prélevant une quantité d'acide en haut et en bas des bacs afin de mesurer sa densité. Nous avons constaté avec ce prélèvement que l'électrolyte contient plusieurs particules de matière active pour la batterie chargée à courant constant et qu'il est « propre » pour la batterie chargée à courant pulsé. Ceci montre un shedding plus élevé pour la batterie chargée à courant constant. Les résultats de mesure de densité sont donnés dans le Tableau 8.

	Batterie C1 cellule 3	Batterie P1 cellule 3
Densité en haut	1,26	1,26
Densité en bas	1,30	1,32

Tableau 8 : estimation de la stratification de l'électrolyte

Ces mesures montrent une stratification plus élevée de la batterie chargée à courant pulsé. Ceci est en accord avec une consommation d'eau, et donc un dégagement gazeux, plus faible. La stratification n'a cependant pas conduit à une perte de capacité plus élevée de la batterie chargée à courant pulsé. Ceci peut être lié au fait que le sulfate de plomb formé à cause de la stratification se situe en surface des électrodes, ce qui a été montré par F. Mattera [4]. Ils ne conduisent pas nécessairement à une perte de capacité si la batterie est bien chargée en profondeur, ce qui semble être le cas pour le courant pulsé sur d'autres types de batteries (cf. § III). Il est cependant nécessaire de réaliser l'expertise de ces batteries afin de le confirmer.

Les batteries chargées à courant constant ont une consommation d'eau plus élevée et donc un dégagement gazeux plus élevé, ce qui est confirmé par une stratification plus faible. Cependant, il est étonnant de voir qu'elles restituent presque la même capacité que celles chargées à courant pulsé. Une consommation d'eau moindre laisse penser à un meilleur rendement faradique de la charge, et on devrait observer une différence de capacité restituée : celle-ci devrait être plus élevée pour les batteries chargées à courant pulsé si la quantité d'Ah qui n'a pas été utilisée par la réaction parasite est utilisée par la réaction principale (charge de la matière active). Ceci n'est pas le cas. Une question reste soulevée : comment les Ah de surcharge sont-ils utilisés?

Certains auteurs (Lam et al. [7]) ont observé que le courant pulsé favorise la formation de petits grains d'oxyde de plomb (cf chapitre B §II.3). Une taille de grains plus petite améliorerait les performances pour des décharges rapides (mesures réalisées sur des batteries de démarrage). Dans le cadre de cette étude une mesure de capacité à un régime de décharge rapide (régime C par exemple) n'a pas pu être réalisée à cause de la limite en courant du potentiostat utilisé. Un régime de décharge C/10 n'a pas été assez rapide pour pouvoir observer une différence de capacité selon le mode de charge.

VI.2.2 Evolution de la résistance interne

L'évolution de la résistance interne a été étudiée. Cette résistance interne a été mesurée à l'aide de l'impédance haute fréquence (de l'ordre de 200 Hz) à l'état chargé après

deux heures de repos. Elle correspond à la valeur de l'impédance lorsque sa partie imaginaire est nulle. Les résultats sont présentés dans la Figure 28.

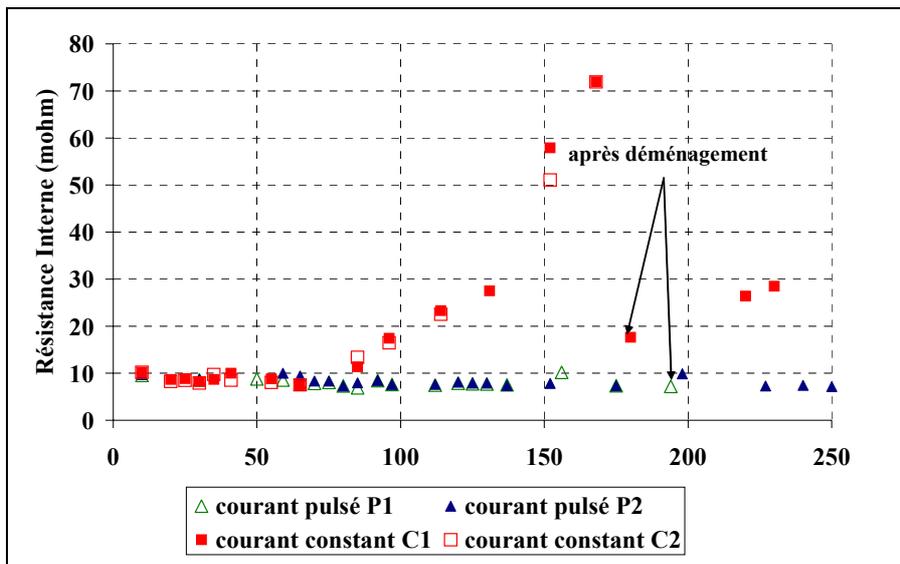


Figure 28 : évolution de la résistance interne au cours du cyclage pour quatre batteries industrielles

La figure montre une augmentation à partir de 80 cycles de la résistance interne des batteries chargées à courant constant, alors que celle des batteries chargées à courant pulsé reste stable. Les valeurs obtenues sont reproductibles. L'augmentation de la résistance interne des batteries chargées à courant constant conduit à une chute ohmique plus élevée pour ces batteries. Ainsi en fin de charge, si on considère une batterie de 100Ah environ, nous avons $C/20 = 5A$ et donc $R_{HF} \cdot I = 50 \text{ m}\Omega \cdot 5A = 250 \text{ mV}$ soit 40mV environ de chute ohmique par cellule. La valeur stable et faible de la résistance interne des batteries chargées à courant pulsé pourrait être liée à une taille des cristaux de sulfate de plomb plus petite et donc à une diminution de la sulfatation résiduelle à l'état chargé.

On remarque également une diminution de la résistance interne de la batterie chargée à courant constant après le déménagement et une réaugmentation à la reprise du cyclage alors que pour les batteries chargées à courant pulsé, on ne constate aucune évolution jusqu'à présent. Il faut préciser que le déménagement a consisté non seulement au transport des batteries mais aussi à un arrêt du cyclage pendant quelques mois.

VII Conclusion

Même s'il est difficile de transférer directement les résultats d'un type de batteries à un autre, on a observé pour toutes les expériences que le courant pulsé est bénéfique ou similaire au courant constant et ce, quel que soit le critère de comparaison choisi.

Dans la plupart des cas (sauf pour les batteries de démarrage avec un vieillissement très accéléré), l'utilisation du courant pulsé n'a pas eu d'incidence significative sur l'évolution de la valeur de la capacité. Le courant constant et le courant pulsé ont donné des résultats équivalents.

Une grande différence a par contre été observée entre les cellules 2 V fabriquées au laboratoire et les batteries commerciales. En effet, les premières ont perdu jusqu'à 20 % de leur capacité en 60 cycles alors que les batteries ont eu une capacité stable jusqu'à plus de 250 cycles. Cette différence n'est pas attribuable facilement à des paramètres électriques différents en cyclage. Par contre, la résistance interne à l'état chargé au début du cyclage est de l'ordre de 10 m Ω pour les cellules 2 V alors qu'elle est de moins de 2 m Ω par cellule pour les batteries commerciales. Le pourcentage de recharge lors de la première phase et la valeur de la tension maximale en fin de charge sont aussi différents d'une série à l'autre. Cette différence de comportement est signe de mécanismes de vieillissement différents. L'importance relative des quatre types de dégradations possibles dans le cas d'un entretien normal de la batterie (la sulfatation, la stratification, la décohésion de la matière active et la corrosion) n'est vraisemblablement pas la même selon le type de batterie étudié.

Des expertises de quelques éléments (batterie de démarrage et cellules 2 V) ont permis de mettre en évidence une sulfatation à l'état chargé moindre avec le courant pulsé et une meilleure cohésion de la matière active. Ceci indique que le courant pulsé diminue le risque de ces dégradations irréversibles de ces batteries. Il n'est cependant pas possible de conclure que dans tous les cas le courant pulsé permet d'éviter tout type de dégradation en même temps.

Les résultats les plus intéressants à discuter sont ceux du dernier test (batteries commerciales à usage solaire). Le suivi de l'ajustement de l'électrolyte des batteries a montré une consommation d'eau plus faible avec le courant pulsé. Ceci permet de diminuer la fréquence de maintenance des batteries. Ce mode de recharge permet de diminuer le dégagement gazeux et assure donc une meilleure efficacité de la recharge. Il permet également de stabiliser la résistance interne, signe de dégradations moindres de l'état de la batterie chargée à courant pulsé. Des mesures de densité ont également montré une dispersion moins élevée entre les cellules pour les batteries chargées à courant pulsé. Une question reste pourtant ouverte : où passent les Ah qui ne sont utilisés ni par la réaction parasite de dégagement gazeux ni a priori par la réaction principale ? Une première réponse pourrait être obtenue en réalisant des décharges rapides, qui permettraient d'observer une éventuelle différence de capacité selon le mode de charge. En effet, d'autres indicateurs semblent aller

vers une meilleure efficacité de la charge à courant pulsé, mais qui ne serait visible qu'avec une décharge plus rapide. Ces expériences seront réalisées prochainement.

Références

- [1] D. Benchetrite, “*Optimisation de la recharge des accumulateurs au plomb à usage photovoltaïque*”, thèse Université de Picardie Jules Verne, 2004
- [2] T. Omae, S. Osumi, K. Takahashi, M. Tsubota, *J. Power Sources*, 65 (1997) 65.
- [3] R.J. Ball, R. Evans, M. Deven, R. Stevens, *J. Power Sources*, 103 (2002) 207.
- [4] F. Mattera, “*Etude des modes de vieillissement des accumulateurs au plomb utilisés dans les systèmes photovoltaïques*”, thèse INPG, 1999
- [5] F.B. Diniz, L.E.P. Borges, B. de B. Neto; *J. Power Sources*, 109 (2002) 184.
- [6] D. Berndt, “*Maintenance free batteries, A handbook of battery technology*”, Second Edition, Research Studies Press LTD, Taunton, Somerset, England, 1997
- [7] L.T. Lam, H. Ozgun, J.A. Lim, L.H. Hamilton, D.G. Vu, D.A.J. Vella, *J. Power Sources* 53 (1995) 215.

Chapitre D

Etude des paramètres de la recharge à courant pulsé

Sommaire

<i>I</i>	<i>Introduction</i>	87
<i>II</i>	<i>Influence des paramètres de la recharge à courant pulsé sur le vieillissement</i>	87
II.1	Plan d'expériences	87
II.2	Caractéristiques des premiers cycles	89
II.3	Résultats du cyclage	92
II.4	Effets de la méthode de recharge sur l'état de la matière active	95
II.4.1	Observation visuelle des électrodes.....	95
II.4.2	Observations au MEB.....	95
II.5	Etude de l'effet du rapport cyclique sur la sulfatation	97
II.5.1	Perte de capacité	97
II.5.2	Expertise	98
II.6	Conclusion	100
<i>III</i>	<i>Etude des profils de tension</i>	100
III.1	Etude des profils de tension en fonction du taux de charge	100
III.2	Etude des profils de tension en fonction de la fréquence	101
III.2.1	Etude au cours d'une recharge complète.....	101
III.2.2	Etude précise de la forme de $U=f(t)$ en fonction de la fréquence	102
III.3	Etude des profils de tension en fonction du rapport cyclique	104
III.3.1	Etude au cours d'une charge complète.....	104
III.3.2	Etude précise de la forme de $U=f(t)$ en fonction du rapport cyclique.....	105
III.4	Etude de l'effet de la fréquence à différents rapports cycliques	106
III.5	Effets sur le potentiel des électrodes positive et négative	108
III.6	Conclusion	110
<i>IV</i>	<i>Conclusion générale</i>	111
	<i>Références</i>	111

I Introduction

Les études précédentes ont toutes été réalisées avec une fréquence de 1 Hz et un rapport cyclique de 0,5. Il est intéressant d'étudier l'influence de la variation des différents paramètres de ce mode de recharge notamment la fréquence, le rapport cyclique et le taux de charge. Deux types d'expériences ont été réalisés :

- Un plan d'expériences pour étudier l'influence des paramètres fréquence, rapport cyclique et taux de charge.
- Des expériences d'étude de la tension et des potentiels des électrodes au cours de la charge à courant pulsé en fonction de la fréquence et du rapport cyclique.

II Influence des paramètres de la recharge à courant pulsé sur le vieillissement

II.1 Plan d'expériences

Trois paramètres de la charge pulsée ont été étudiés : la fréquence, le rapport cyclique et le taux de charge. Les domaines de variations choisis pour ces paramètres sont :

- La fréquence du courant pulsé ($0,32=10^{-0,5}$; $3,2=10^{0,5}$) (encadrement de 1 Hz en échelle logarithmique). La gamme de fréquences a été choisie après étude des profils de tensions en fonction de la fréquence. Cette étude sera détaillée dans ce chapitre au §III.2.
- Le rapport cyclique (0,25 ; 0,75)
- Le taux de charge (105% ; 120%)

Les expériences ont été réalisées sur des cellules à plaques tubulaires fabriquées au laboratoire avec un protocole semblable au chapitre précédent (chapitre C §II.2) : recharge en deux phases et décharge jusqu'à 1,8V à chaque cycle. La charge est réalisée en deux phases : courant constant égal à $C/10$ jusqu'à 2,5V, puis courant pulsé ou courant constant à $C/20$. Le même courant moyen a été conservé ($C/20$). Ceci implique que l'amplitude du courant maximal dépend du rapport cyclique comme l'illustre la Figure 1.

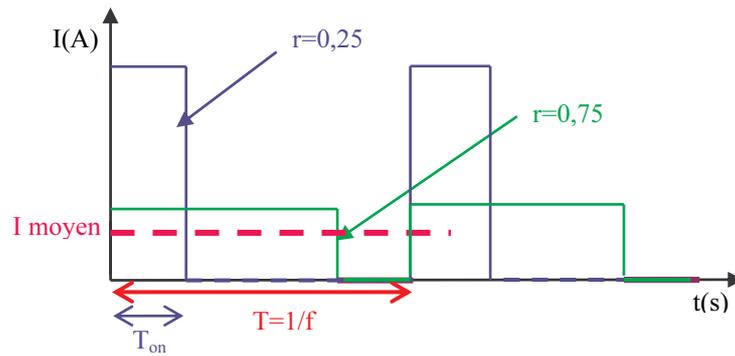


Figure 1 : paramètres du courant pulsé

En supposant un modèle linéaire avec interactions, on a un plan factoriel $2^3=8$ expériences. Trois expériences au centre du domaine permettent d'estimer la reproductibilité des expériences. Trois expériences témoin (12 à 14) à courant constant pour chaque taux de charge sont également réalisées. Le tableau ci-dessous regroupe les expériences réalisées.

Expériences	Fréquence (Hz)	Rapport cyclique	Taux de charge
1	0,32	0,25	105%
2	3,2	0,25	105%
3	0,32	0,75	105%
4	3,2	0,75	105%
5	0,32	0,25	120%
6	3,2	0,25	120%
7	0,32	0,75	120%
8	3,2	0,75	120%
9	1	0,5	112,5%
10	1	0,5	112,5%
11	1	0,5	112,5%
12			105%
13			112,5%
14			120%

Tableau 1 : détail du plan d'expériences

Les expériences ont été réalisées en deux séries de sept tirées au sort, surlignées dans le tableau ci-dessus.

L'étape de rodage est effectuée à courant constant $C/10$ jusqu'à 2,5V puis à courant constant $C/20$ jusqu'au taux de charge étudié. Le taux de charge est maintenu constant au cours du vieillissement, et la quantité d'Ah chargés est donc déterminée à partir de la capacité déchargée précédente.

II.2 Caractéristiques des premiers cycles

L'étape de rodage n'est pas strictement identique pour chaque cellule puisqu'elle dépend du taux de charge qui est un des paramètres du plan d'expériences. Il est donc intéressant d'analyser les caractéristiques des premiers cycles : la capacité restituée, la tension maximale en fin de charge ainsi que le rapport de la quantité de charge en phase 1 par rapport à la capacité déchargée précédente. Les capacités ont été rapportées à la masse de l'électrode positive qui est l'électrode limitante de ces cellules (dispersion des masses des électrodes liée à la fabrication cf. chapitre C §II.2). Ces résultats sont présentés dans le Tableau 2.

expériences	Cycles n°	Capacité déchargée (Ah/kg)	V _{max} (V)	Amplitude des pulses (mV)	Ah chargés phase1 / Ah déchargés (%)
1	1-10	57	2,91	115	87
2	1-8	56	2,87	80	86
3	1-7	57	2,76	50	87
4	1-5	54	2,78	50	88
5	1-10	57	2,90	85	85
6	1-8	64	2,94	95	79
7	1-10	61	2,80	50	76
8	1-2	60	2,75	25	83
9	1-10	61	2,85	65	83
10	1-4	60	2,83	50	85
11	1-4	58	2,82	55	82
12	1-10	53	2,75		86
13	1-7	59	2,79		80
14	1-3	57	2,77		77

Tableau 2 : caractéristiques des premiers cycles

Malgré une dispersion importante, on peut analyser l'influence du taux de charge sur la valeur de la capacité initiale comme le montre la Figure 2.

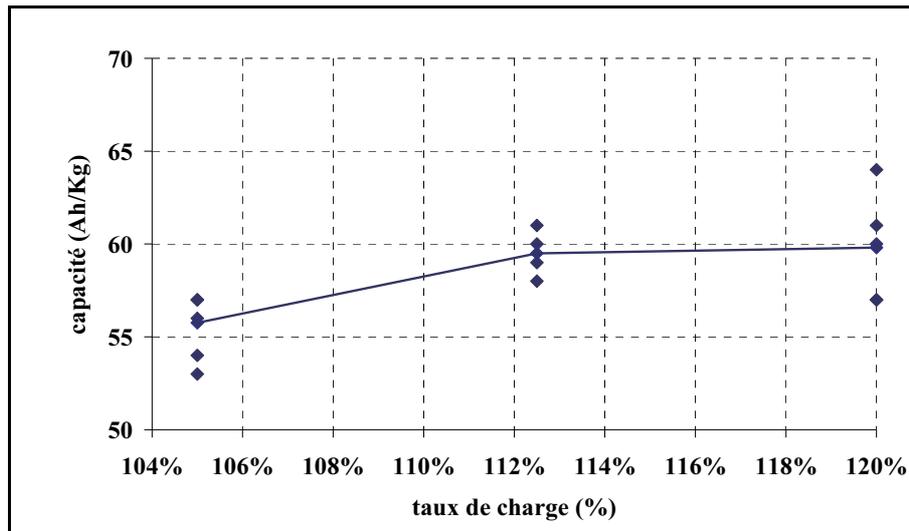


Figure 2 : capacité initiale des cellules en fonction du taux de charge

La Figure 2 montre que la différence de capacité initiale en Ah/kg de l'électrode positive entre 112,5% et 120% n'est pas significative (~60 Ah/kg). Celles à 105% donnent une capacité massique significativement plus faible (~56Ah/kg). Le protocole à 105% ne permet vraisemblablement pas de recharger complètement la batterie. La figure montre une non linéarité de la capacité en fonction du taux de charge. Ceci n'est pas en accord avec le modèle supposé linéaire du plan d'expériences et ne permettra donc pas d'utiliser l'outil mathématique plan d'expériences pour analyser les résultats. Les autres paramètres du cyclage n'ont pas une influence significative sur la valeur de la capacité.

La quantité d'Ah chargés lors de la première phase et son pourcentage par rapport à la capacité déchargée sont variables et la seule différence significative est reliée au taux de charge : ce pourcentage est en moyenne plus élevé pour des taux de charge faibles (cf. Figure 3).

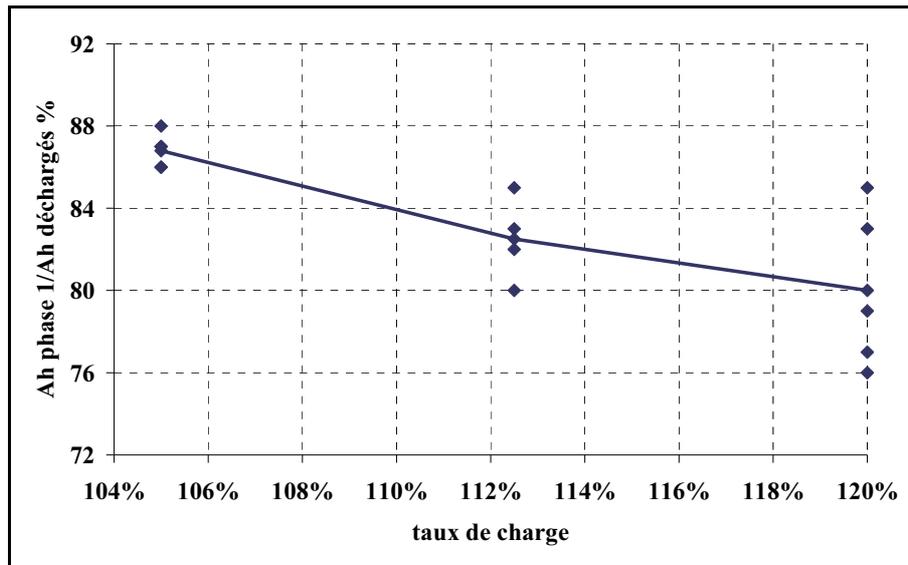


Figure 3 : Ah chargés lors de la première phase en fonction du taux de charge

Ces mesures montrent aussi que la tension maximale à la fin de charge et l'amplitude des pulses diminue quand le rapport cyclique augmente (cf. Figure 4).

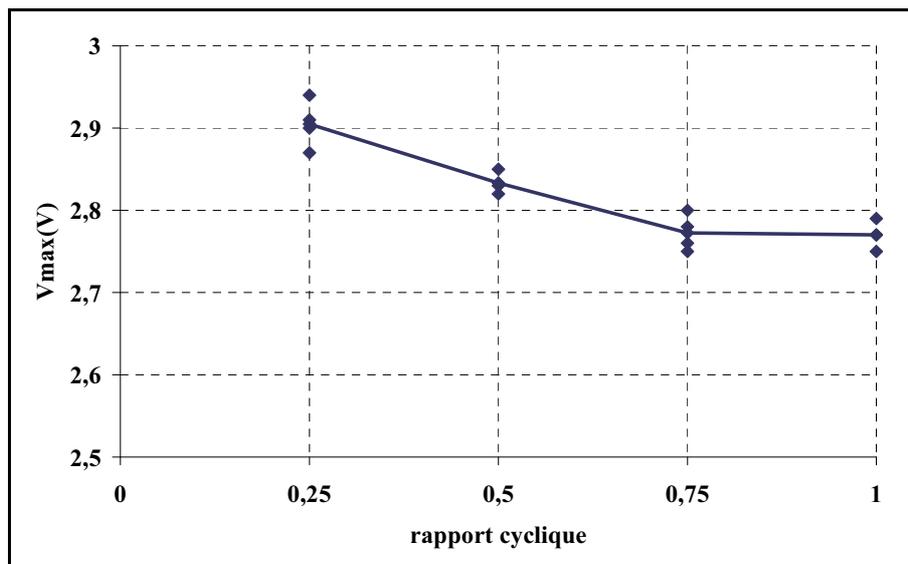


Figure 4 : tension maximale en fin de charge en fonction du rapport cyclique

La différence d'amplitude des pulses et de la tension maximale est liée au fait que le courant maximum n'est pas le même en fonction du rapport cyclique, ce qui conduit à une chute ohmique et à une polarisation différentes. Ceci sera détaillé au § III.3. La fréquence quant à elle n'a pas une influence significative sur ces caractéristiques dans le domaine d'étude. Une étude de l'effet de la fréquence sur les valeurs de la tension dans un domaine plus large sera présentée au § III.2.

II.3 Résultats du cyclage

Le suivi détaillé de l'évolution des différents paramètres au cours du cyclage a montré la présence « d'accidents » sur les courbes (capacité=f(n°cycle)) pour certains jeux de paramètres par exemple pour $r=0,75$ et $Q_c=120\%$. Ils consistent à un cycle donné en une non augmentation de la tension au cours de la deuxième phase qui entraîne une chute de capacité au cycle suivant. Un exemple de ces accidents est reporté dans la Figure 5.

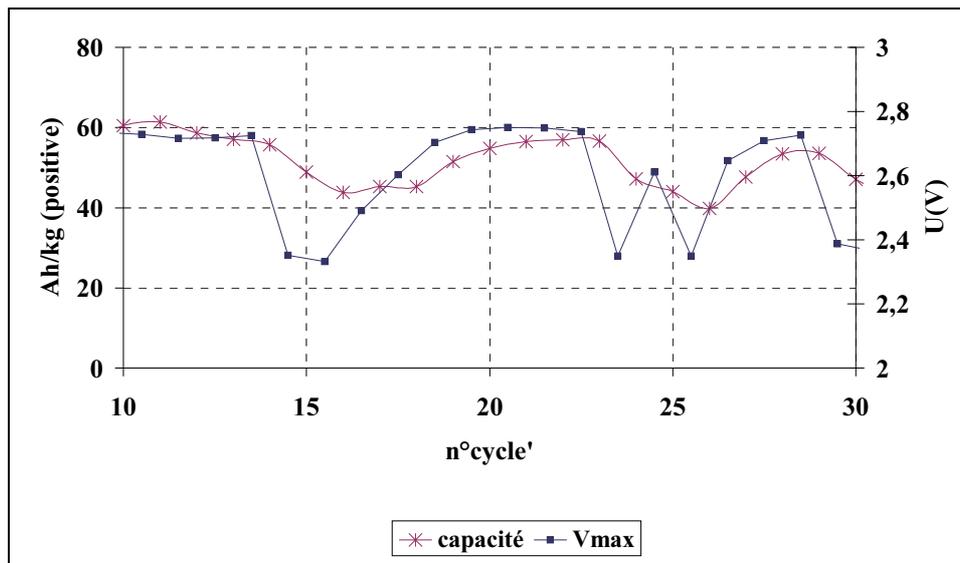


Figure 5 : évolution sur 20 cycles de la capacité déchargée et de la tension maximale en charge de la cellule 8 ($f=3,2$ Hz ; $r=0,75$; $Q_c=120$ %), comportement accidenté

Cette figure montre qu'une diminution de la tension maximale en fin de charge conduit à une chute de capacité à la décharge suivante, qui reste cependant récupérable. Il est donc important de ne pas se fier à la valeur de la capacité déchargée suite à un accident pour juger l'état de la cellule ou pour décider du protocole de la recharge qui suit. En effet, la capacité augmente à nouveau ensuite bien que le taux de charge soit calculé par rapport à la capacité précédemment déchargée. Ceci conduit dans certains cas à un rendement supérieur à 100%. La réaugmentation et stabilisation de la capacité nécessitent par conséquent plusieurs cycles.

La Figure 6 montre une meilleure stabilité de la capacité pour une cellule de la même série avec des paramètres de charge (rapport cyclique et fréquence) différents.

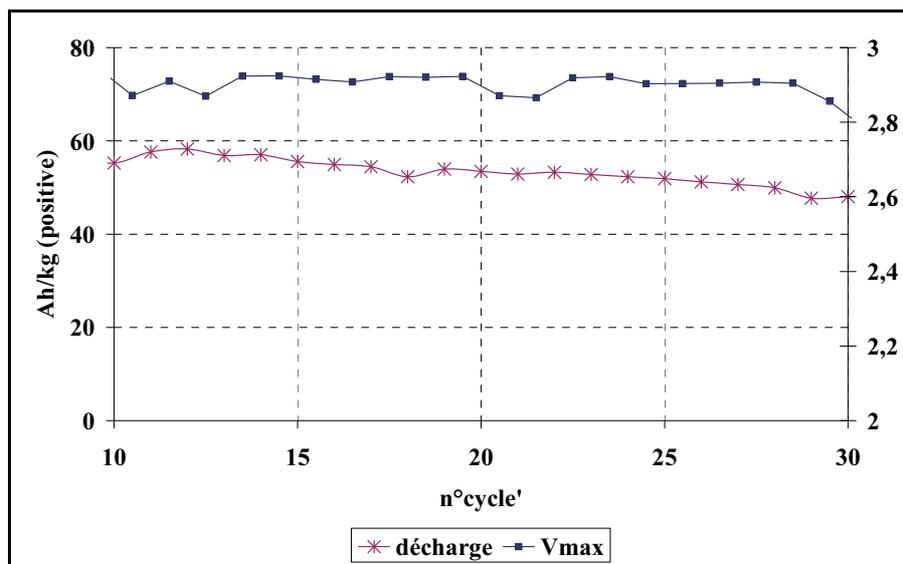


Figure 6 : évolution sur 20 cycles de la capacité déchargée et de la tension maximale en charge de la cellule 5 ($f=0,32$ Hz ; $r=0,25$; $Q_c=120$ %), comportement normal

Ces phénomènes d'accident ne sont apparus que pour quelques cellules. Lors du démontage des cellules après les essais, l'état des connexions a été vérifié. Ceci a permis de s'assurer que ces phénomènes ne sont pas dus à un défaut de connexion. On n'a observé ces phénomènes ni sur les batteries commerciales ni sur les cellules à plaques planes préparées pour l'étude de la sulfatation avec les traceurs radioactifs (cf. §II.5).

Les différences entre les cellules et les batteries sont le rapport de la quantité de matière active positive sur matière active négative ainsi que le taux de compression des cellules. En effet, même si dans les deux cas l'électrode positive reste limitante, pour les cellules fabriquées au laboratoire nous avons utilisé deux électrodes négatives pour une électrode positive alors que pour les batteries chaque cellule contient deux électrodes positives pour trois électrodes négatives. Aussi le volume d'électrolyte était un peu plus élevé afin d'assurer un niveau correct au dessus des électrodes. Malgré l'utilisation de cales (cf. chapitre C § II.1.1) qui a permis d'avoir une bonne reproductibilité de niveau et volume de l'électrolyte entre les différentes cellules, celles-ci ne sont pas rigoureusement représentatives des batteries. En ce qui concerne les cellules à plaques planes, les bacs et les cales utilisés ont été faits sur mesure, ce qui leur a assuré un comportement normal tout au long du cyclage.

Pour exploiter quand même les résultats des expériences de vieillissement, le calcul de la perte de capacité a été effectué sur des zones sans accidents et rapporté à une perte de capacité par cycle. Le Tableau 3 regroupe les résultats obtenus en précisant la zone de calcul.

cellule	moyenne stable début (Ah/kg) cf. Tableau 2	moyenne stable fin (Ah/kg)	vieillessement hors accident (%/cycle)	nombre d'accidents
1	57 (1-10)	55 (24-35)	-0,1	0
2	56 (1-8)	50 (72-80)	-0,1	0
3	57 (1-7)	22 (18-20)	-3,1	3/20 cycles
4	54 (1-5)	24 (18-20)	-2,8	3/20 cycles
5	57 (1-10)	48 (70-80)	-0,2	0
6	64 (1-8)	57 (30-35)	-0,3	0
7	61 (1-10)	43 (50-60)	-0,5	5/40 cycles
8	60 (1-2)	39 (39-40)	-0,9	6/40 cycles
9	61 (1-11)	53 (50-60)	-0,2	5/60 cycles
10	60 (1-4)	50 (74-80)	-0,2	6/80 cycles
11	58 (1-4)	49 (70-80)	-0,2	6/80 cycles
12	53 (1-10)	42 (51-60)	-0,4	0
13	59 (1-7)	43 (71-80)	-0,3	0
14	57 (1-3)	37 (35-40)	-0,8	0

Tableau 3 : résultats du vieillissement des cellules du plan d'expériences

Les valeurs obtenues pour l'expérience au centre (cellules 9, 10 et 11) montrent la bonne reproductibilité des résultats. Cependant, comme expliqué lors de l'analyse des premiers cycles (§II.2), le modèle linéaire ne peut pas être utilisé dans notre cas pour obtenir un optimum. Pour cela, un modèle non linéaire avec interaction serait indispensable mais conduirait à 3^3 soit 27 expériences.

Ces résultats permettent néanmoins de donner une idée des paramètres permettant une meilleure recharge dans le domaine exploré. La Figure 7 présente l'évolution de capacité de deux cellules pour lesquelles la seule différence est le rapport cyclique de la phase de courant pulsé. Celui-ci joue un rôle déterminant et la valeur de $r=0,25$ conduit à un meilleur comportement au cours du cyclage et à un vieillissement plus faible (cellules 1, 2, 5 et 6). L'analyse des résultats du Tableau 3 montre que dans le domaine étudié la valeur de la fréquence n'influe pas sur le vieillissement.

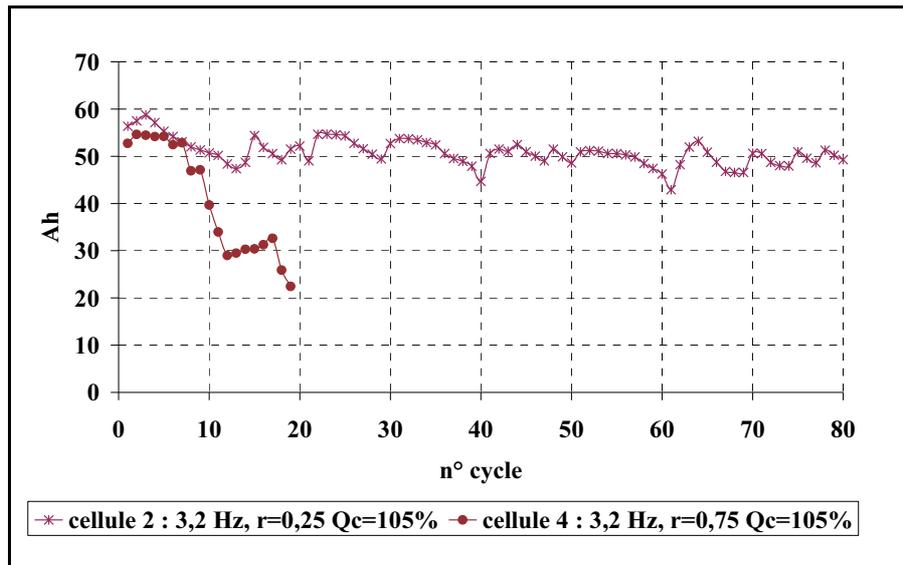


Figure 7 : perte de capacité de deux cellules

II.4 Effets de la méthode de recharge sur l'état de la matière active

II.4.1 Observation visuelle des électrodes

Les cellules ont été expertisées. Un ramollissement (« softening ») des électrodes négatives a été constaté pour les cellules chargées à courant constant et pour celles avec un rapport cyclique de 0,75 et un taux de charge de 120 %. Les photos de la Figure 8 présentent cet effet.



Figure 8 : photos d'électrodes négatives
 cellule 14 témoin $Q_c=120\%$ (40 cycles),
 cellule 8 ($f=3,2\text{ Hz}$; $r=0,75$; $Q_c=120\%$) (40 cycles),
 cellule 5 ($f=3,2\text{ Hz}$; $r=0,25$; $Q_c=120\%$) (80 cycles).

II.4.2 Observations au MEB

Des échantillons de matière active positive ont été prélevés (coupe transversale) et observés au microscope électronique à balayage.

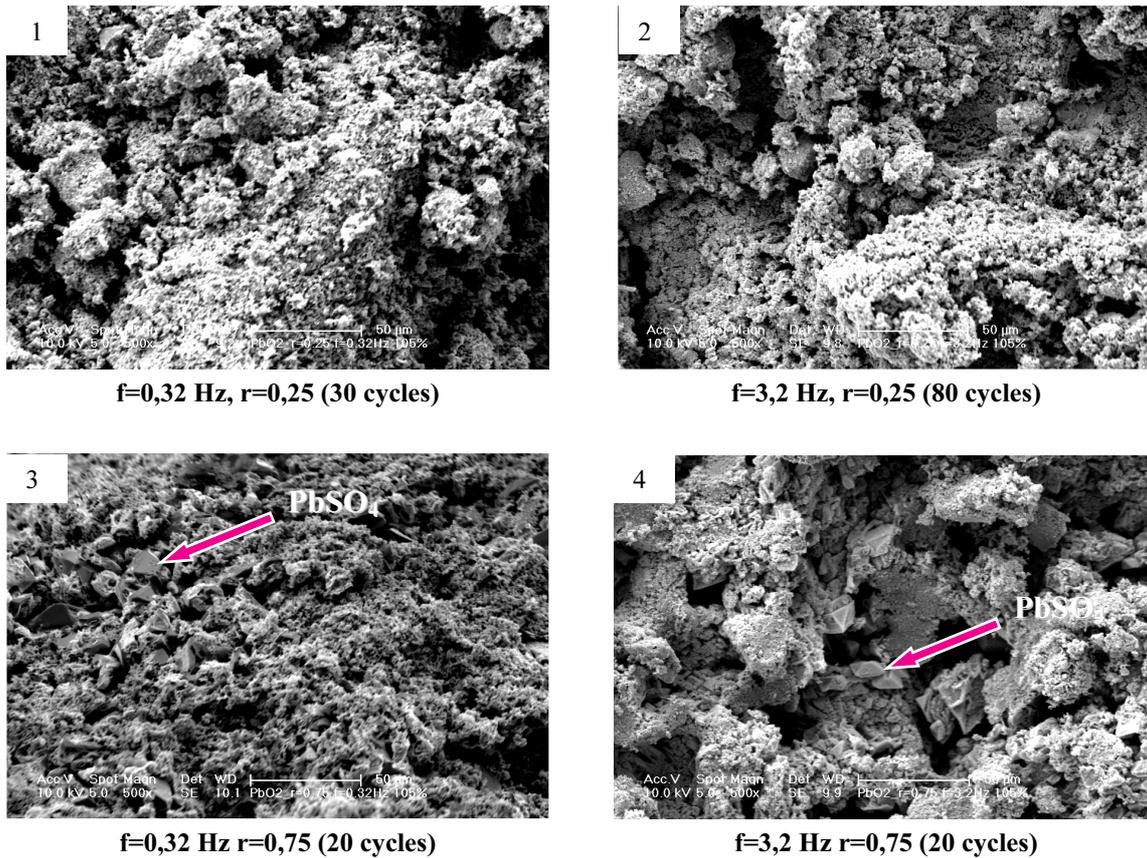
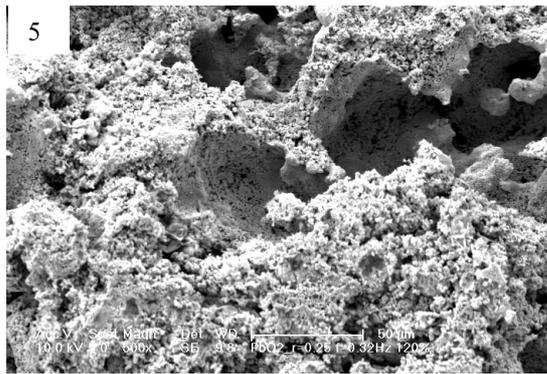


Figure 9 : images MEB de la matière active positive des cellules avec un taux de charge de 105 % (grossissement 500x)

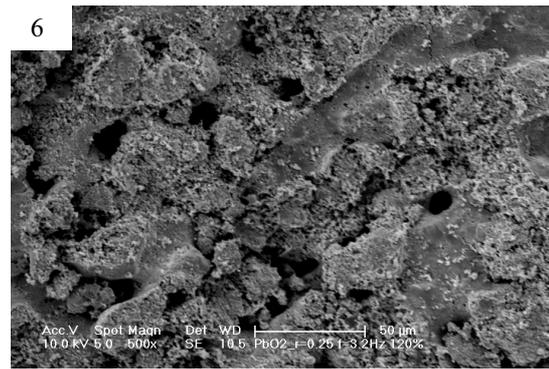
Pour un taux de charge de 105 % (Figure 9), les images montrent une sulfatation élevée des cellules chargées avec $r=0,75$ et l'absence de cristaux de sulfate de plomb pour celles chargées avec $r=0,25$, même pour la cellule 2 ayant effectué 80 cycles. La fréquence quant à elle n'a pas dans ce domaine une grande influence sur l'état de la matière active comparée à celle du rapport cyclique.

Avec un taux de charge plus élevé (Figure 10), les cristaux de sulfate de plomb ont été dissous même pour un rapport cyclique élevé. La différence entre les cellules porte surtout sur la morphologie du PbO_2 : avec un rapport cyclique de 0,75, la porosité semble plus élevée.

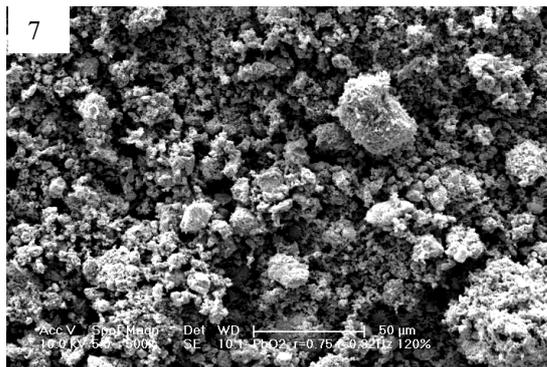
Les images avec un taux de charge de 112,5% sont déjà présentées dans le chapitre C. La différence entre courant pulsé et courant constant sur ces images n'est pas significative.



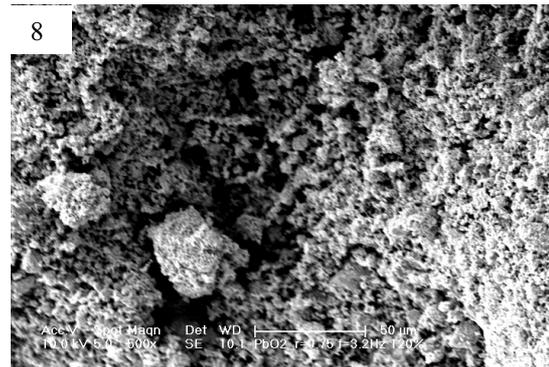
f=0,32 Hz r=0,25 (80 cycles)



f=3,2 Hz r=0,25 (80 cycles)



f=0,32 Hz r=0,75 (60 cycles)



f=3,2 Hz r=0,75 (40 cycles)

Figure 10 : images MEB de la matière active positive des cellules avec un taux de charge de 120 % (grossissement 500x)

II.5 Etude de l'effet du rapport cyclique sur la sulfatation

Cinq nouvelles expériences ont été réalisées avec un taux de charge de 112,5%, une expérience témoin à courant constant et quatre expériences avec des rapports cycliques différents dont deux avec $r=0,5$ pour vérifier la reproductibilité. Ces expériences ont été réalisées sur des cellules à électrodes positives planes et avec un électrolyte marqué au soufre ^{35}S permettant d'avoir une cartographie de la sulfatation à l'état chargé. Le protocole de cyclage est celui décrit au chapitre C §II.2.

II.5.1 Perte de capacité

Les résultats de perte de capacité sont présentés sur la Figure 11.

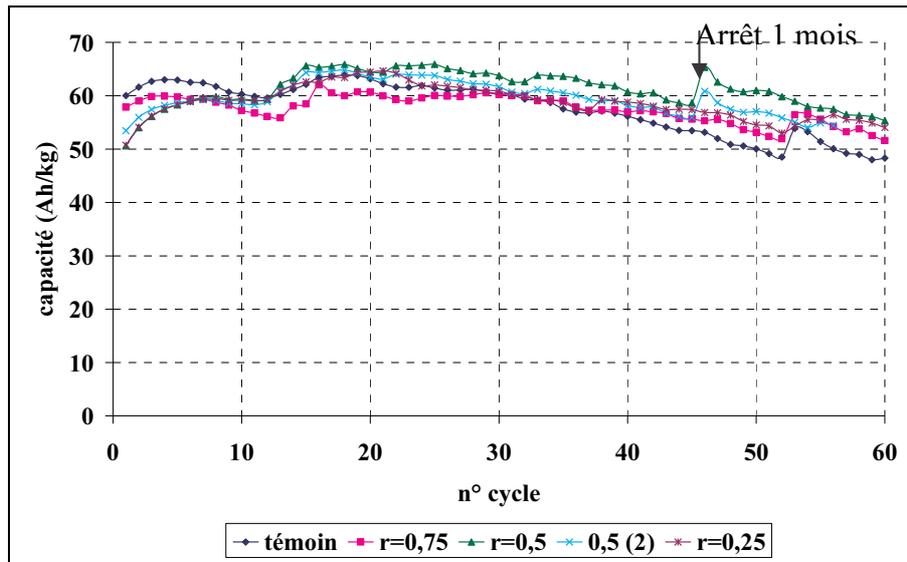


Figure 11 : évolution de la capacité des cellules testées avec des rapports cycliques différents

Cette figure montre une bonne reproductibilité des résultats. Pour toutes les cellules le vieillissement est faible et légèrement plus rapide pour la cellule à courant constant.

Quatre des cellules testées ont été démontées afin d'être expertisées.

II.5.2 Expertise

Les électrodes positives des cellules ont été expertisées après cyclage. Les photos de ces électrodes sont présentées dans la Figure 12.

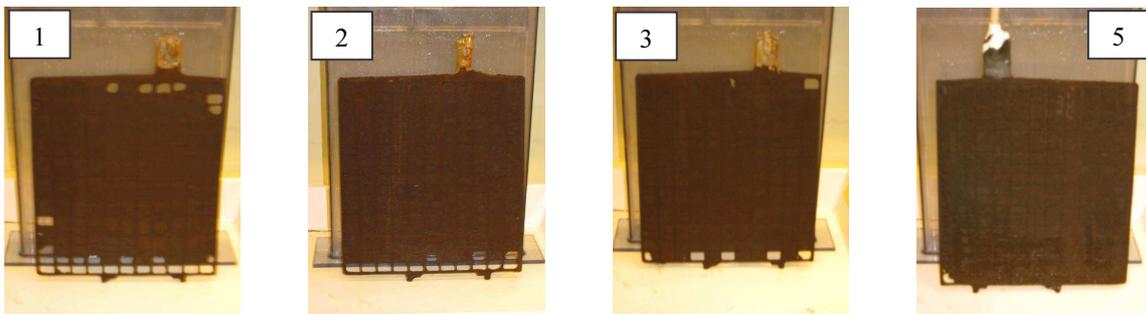


Figure 12 : photos de l'électrode positive après 60 cycles
cellule 1 : témoin, cellule 2 : pulsé $r=0,75$; cellule 3 : pulsé $r=0,5$ cellule 5 : pulsé $r=0,25$.

Les photos ci-dessus montrent une décohésion de la matière active (shedding) plus élevée pour la cellule chargée à courant constant et celle avec $r=0,75$. Des images de radiographie de ces quatre électrodes sont présentées dans la Figure 13.

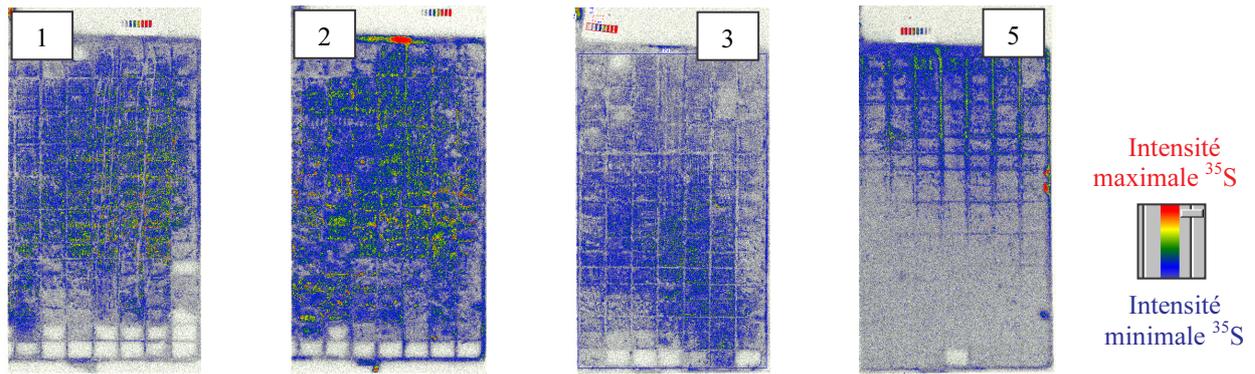


Figure 13 : radiographie ^{35}S des électrodes positives après 60 cycles
cellule 1 : témoin, cellule 2 : pulsé $r=0,75$; cellule 3 : pulsé $r=0,5$ cellule 5 : pulsé $r=0,25$.

Les résultats de la mesure de la radioactivité après correction de l'activité du témoin sont présentés dans la Figure 14.

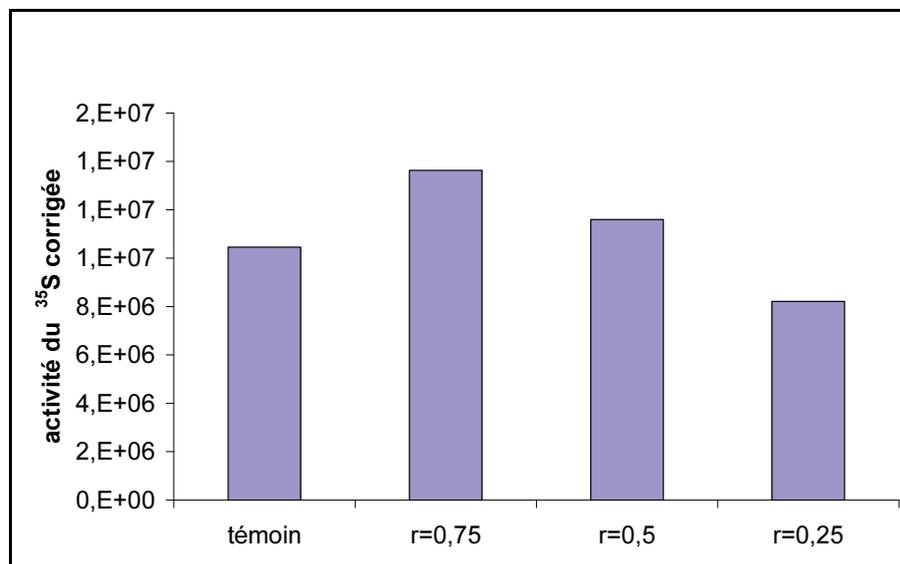


Figure 14 : activité du traceur ^{35}S après 60 cycles

Ces deux figures montrent une sulfatation plus importante de la cellule avec $r=0,75$. La perte de capacité de la cellule chargée à courant constant quant à elle est liée plutôt au shedding.

Bien qu'obtenus sur une seule cellule pour chaque valeur de r , ce qui ne permet pas d'en vérifier la reproductibilité, les résultats indiquent une sulfatation qui diminue lorsque le rapport cyclique diminue. Même si les mêmes performances en cyclage sont observées pour $r=0,5$ et $r=0,25$, l'observation de l'état de la matière active et de la sulfatation confirme qu'il est préférable d'utiliser un rapport cyclique faible.

II.6 Conclusion

L'étude a montré que le taux de charge est le paramètre qui influence le plus la valeur de la capacité initiale : celle-ci est plus faible à 105 % et presque identique pour 112,5 % et 120 %. La perte de capacité quant à elle est très influencée par la valeur du rapport cyclique, par contre la valeur de la fréquence n'a pas d'influence entre 0,32 Hz et 3,2 Hz. Cette étude a permis ainsi d'avoir une idée des paramètres optimums de la recharge à courant pulsé. Celle-ci est plus efficace pour un rapport cyclique faible.

III Etude des profils de tension

III.1 Etude des profils de tension en fonction du taux de charge

Cette expérience consiste en l'étude de l'évolution de la forme des pulses de tension en fonction du taux de charge à une fréquence et rapport cyclique donnés ($f=1$ Hz, $r=0,5$). Elle est réalisée sur des batteries OPZS solar 12V, 140Ah (plaques tubulaires).

Nous avons réalisé une charge complète à courant pulsé jusqu'à 120 % de taux de charge et enregistré précisément 10 pulses à des taux de charge donnés. Les résultats sont présentés dans la Figure 15.

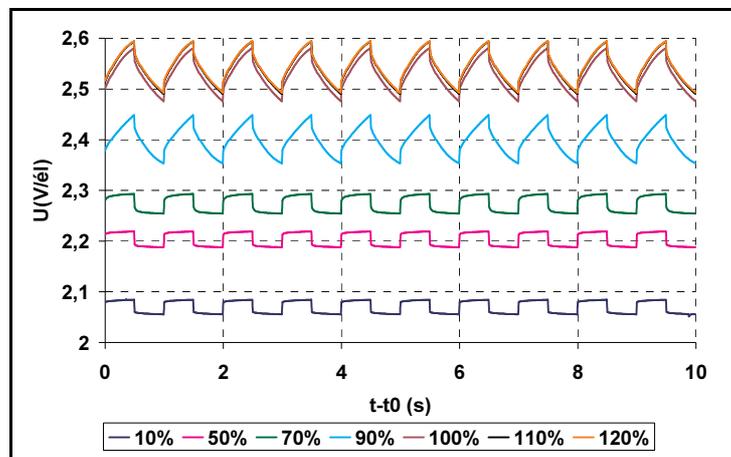


Figure 15 : évolution de la forme de $U=f(t)$ en fonction de l'avancement de la charge, charge complète à courant pulsé

Cette figure montre que la pente de la réponse en tension en fin d'impulsion varie en fonction de l'état de charge et essentiellement en fin de charge. Elle se stabilise à une valeur donnée quand la batterie est pleinement chargée. Cette pente constitue donc un moyen d'estimation de l'état de charge et un indicateur de fin de charge. Ce résultat a fait l'objet d'un dépôt de brevet [1].

Dans les systèmes réels, on peut avoir des périodes d'abandon après lesquelles on souhaite estimer l'état de charge ou vérifier si la batterie est pleinement chargée. Nous avons donc regardé l'influence d'un temps de pause sur le résultat décrit. La Figure 16 présente l'effet d'un temps de pause d'une heure sur les résultats tous les 10% de charge et la vérification de ce résultat sur un autre type de batteries (Enersol 12V, 50 Ah plaques planes).

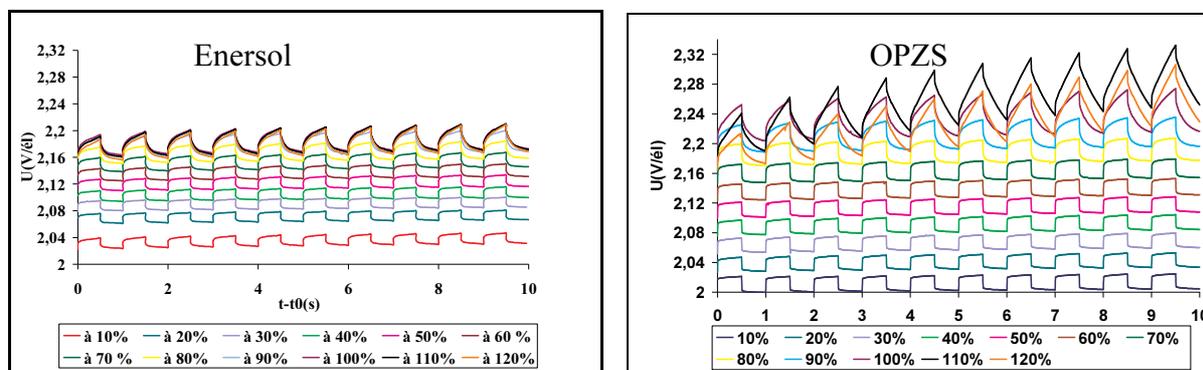


Figure 16 : évolution de la forme de $U=f(t)$ en fonction de l'avancement de la charge avec période de pause

La figure montre que le niveau de tension (2,25 V) à pleine charge est inférieur au cas sans pause (2,6 V). Ceci est dû à la relaxation. On remarque pour les deux batteries une diminution de la tension à 120 % de taux de charge, plus remarquable pour la batterie à plaques tubulaires (OPZS). Cette diminution est liée à la période de pause avant l'enregistrement des pulses pendant laquelle la relaxation de la tension en fin de charge conduit à une diminution de la tension plus importante que son augmentation pendant la période d'application du courant.

Cet effet de la pause uniquement sur les valeurs de la tension et non pas sur celles des pentes montre que la méthode [1] d'estimation de l'état de charge et d'indication de la fin de charge est plus fiable qu'une mesure de tension. Cette méthode indique par exemple que la pleine charge est atteinte en chargeant moins de 110 % de la capacité avec une recharge complète à courant pulsé.

III.2 Etude des profils de tension en fonction de la fréquence

III.2.1 Etude au cours d'une recharge complète

Il s'agit de la comparaison des courbes globales de charge/décharge en fonction de la fréquence pour une charge en deux phases. Le protocole de charge est celui décrit au chapitre C § II.2.

La Figure 17 représente les résultats à des fréquences entre 0,1 Hz et 1000 Hz.

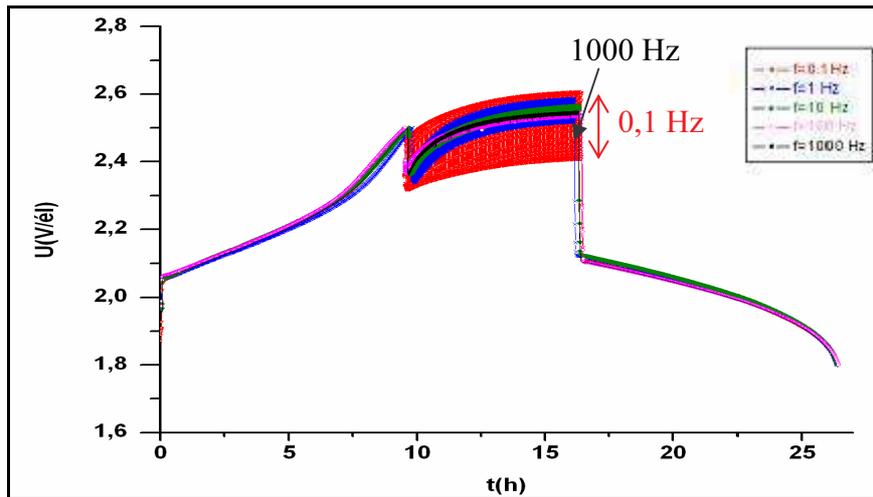


Figure 17 : effet de la fréquence sur la forme de $U=f(t)$ pour un cycle complet

On remarque d'après cette figure une grande influence de la fréquence sur l'amplitude de variation de la tension et sur la tension atteinte en fin de charge. Plus la fréquence augmente, plus cette amplitude et cette tension sont faibles. La différence entre ces résultats et ceux présentés au §II.3 est liée au fait que le domaine de fréquence étudié ici est beaucoup plus large.

Ces essais n'ont pas eu d'influence sur la capacité de la batterie.

III.2.2 Etude précise de la forme de $U=f(t)$ en fonction de la fréquence

Cette étude a été réalisée en chargeant la batterie à courant constant à $C/10$ puis $C/20$ pour les deux dernières heures de charge jusqu'à l'état de charge souhaité, puis en effectuant des créneaux de courant pendant 20 s pour chaque fréquence, suivis d'une décharge de 20 s au courant moyen. Pour s'assurer de la reproductibilité, la séquence de test de fréquences a été répétée trois fois à chaque état de charge, et le test en totalité a été répété deux fois.

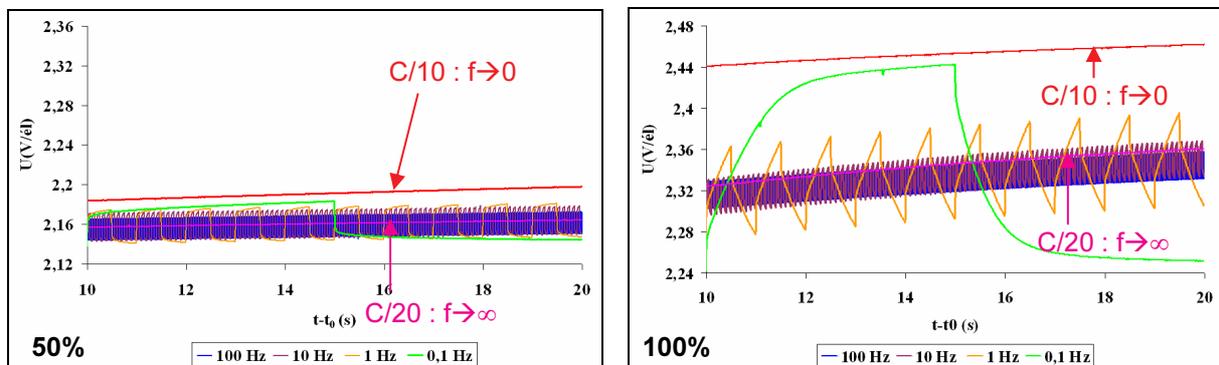


Figure 18 : évolution de la forme de $U=f(t)$ à différentes fréquences pour deux taux de charge (50 et 100 %)

On remarque d'après ces graphes (Figure 18) qu'à 50 % de charge l'amplitude de la variation de tension est similaire pour les différentes fréquences, alors qu'à 100 % de charge l'amplitude augmente quand la fréquence diminue. Cette figure montre aussi que pour toutes les fréquences étudiées, la pente de la tension est plus élevée à 100 % qu'à 50 % de charge. A 0,1 Hz, la pente de la tension en fin de créneau reste néanmoins très faible. Il est donc préférable d'utiliser une fréquence plus élevée pour l'estimation de l'état de charge à partir de la pente de la tension.

La Figure 19 donne les pentes de la tension pour trois des fréquences testées en fonction du temps adimensionnel défini comme étant $t_f = f * t$ (1 créneau). Cette figure montre que la pente des pulses de tension augmente avec la fréquence.

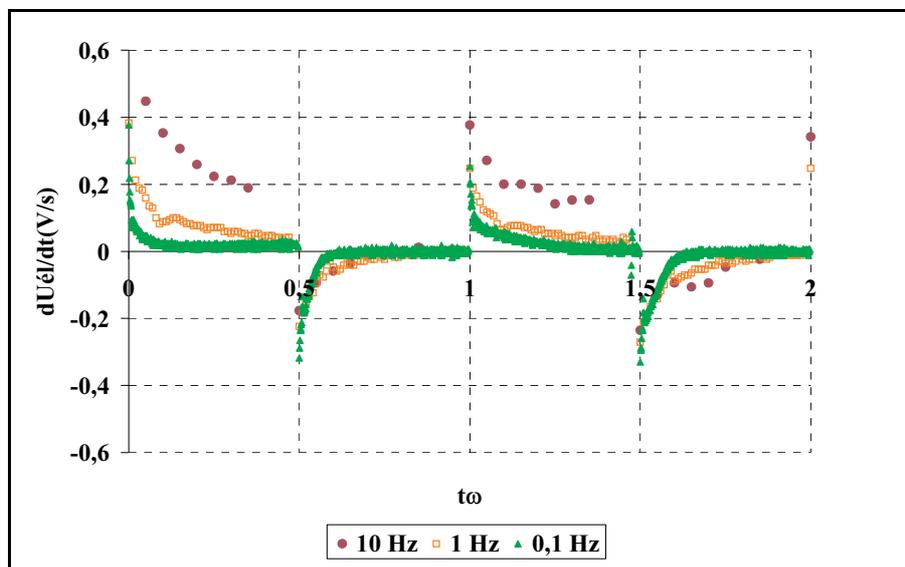


Figure 19 : pente de la tension à différentes fréquences

La Figure 20 représente la variation de la tension en fonction du temps pour un taux de charge de 100 % (données de la Figure 18), après correction de la chute ohmique.

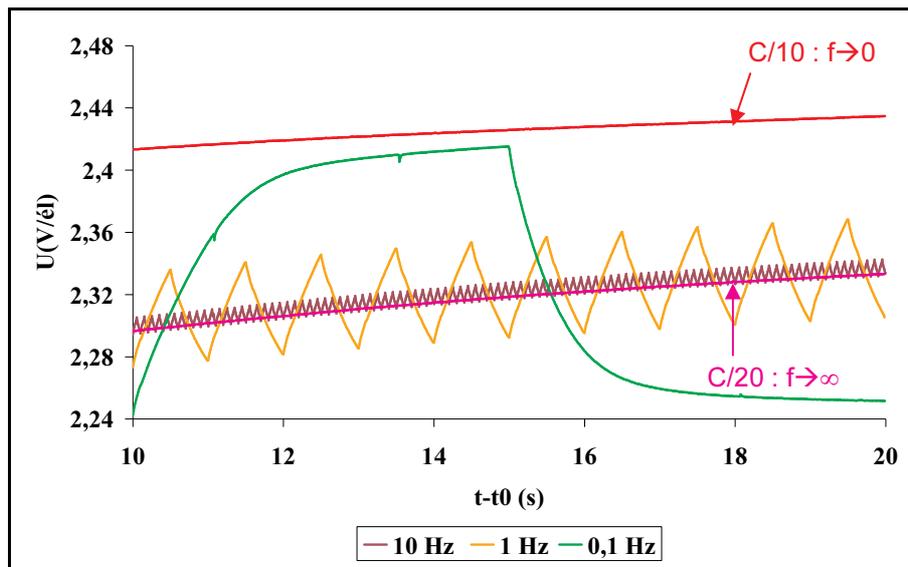


Figure 20 : évolution de la forme de $U = f(t)$ à différentes fréquences à 100 % de taux de charge, chute ohmique corrigée

La figure montre qu'une fréquence supérieure ou égale à 10 Hz est équivalente au courant moyen : l'amplitude de la variation de tension devient très faible si l'on soustrait la chute ohmique. Pour une fréquence inférieure ou égale à 0,1 Hz, on observe un changement de comportement au cours d'un créneau, et la tension atteint un palier équivalent à celui obtenu avec le courant maximum.

III.3 Etude des profils de tension en fonction du rapport cyclique

III.3.1 Etude au cours d'une charge complète

Nous avons comparé les courbes globales de charge/décharge en fonction du rapport cyclique pour une charge en deux phases. Le protocole de charge est celui décrit au chapitre C § II.2. La Figure 21 représente les résultats pour trois rapports cycliques 0,25, 0,5 et 0,75 et pour le courant moyen.

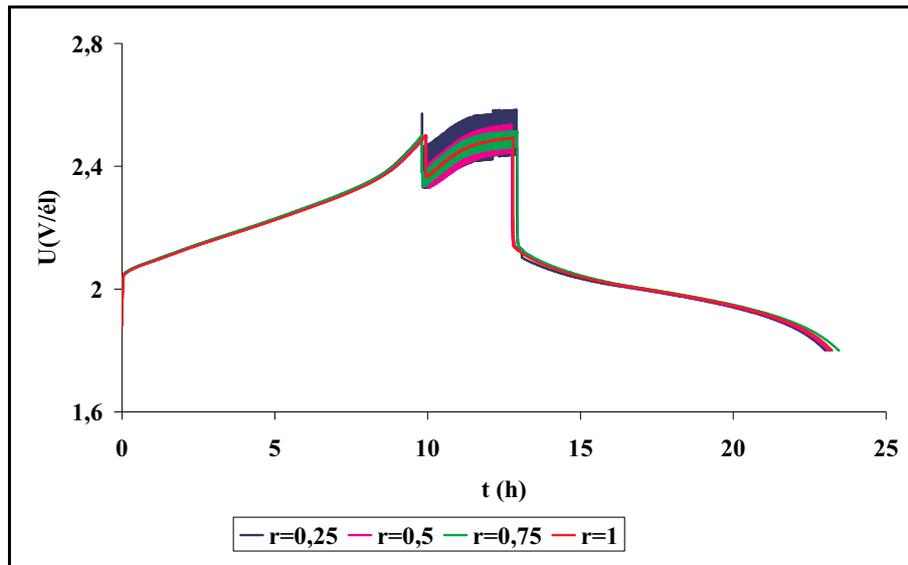


Figure 21 : effet du rapport cyclique sur la forme de $U=f(t)$ pour un cycle complet, fréquence 1 Hz

L'influence du rapport cyclique est visible sur la tension maximale en fin de charge et sur l'amplitude de variation de la tension lors de la deuxième phase à courant pulsé. Comme pour ceux à différentes fréquences, ces essais n'ont pas eu d'influence sur la capacité de la batterie.

III.3.2 Etude précise de la forme de $U=f(t)$ en fonction du rapport cyclique

Cette étude a été réalisée en chargeant la batterie à courant constant jusqu'à l'état de charge souhaité (C/10 puis C/20 pour les deux dernières heures de charge). Ensuite, des créneaux de courant ont été appliqués en conservant le même courant moyen, pendant 20 s pour chaque rapport cyclique, suivis d'une décharge de 20 s au courant moyen. La séquence de test de rapports cycliques a été répétée trois fois pour s'assurer de la reproductibilité. Le test en totalité a été répété deux fois pour la même raison.

La Figure 22 regroupe quelques résultats de l'effet du rapport cyclique.

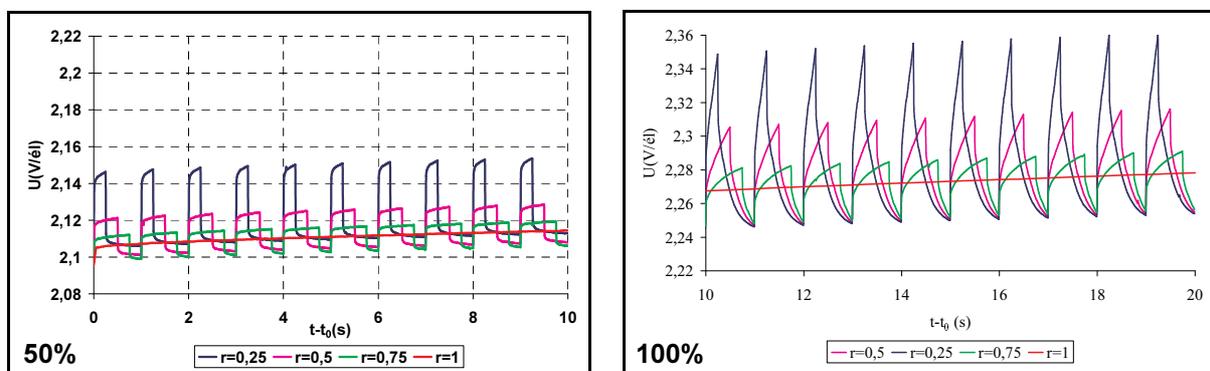


Figure 22 : évolution de la forme de $U=f(t)$ à différents rapports cycliques pour deux taux de charge (50 et 100 %), fréquence 1 Hz

Il reste cependant nécessaire de corriger la chute ohmique sur ces courbes pour avoir l'effet du rapport cyclique sur la polarisation. La Figure 23 représente les résultats à 100 % de taux de charge, après correction de la chute ohmique.

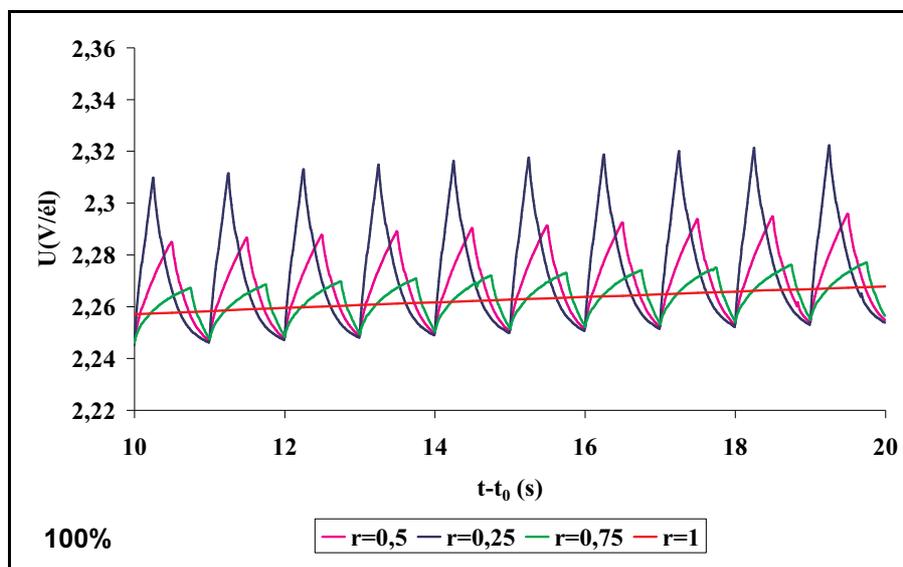


Figure 23 : courbes $U=f(t)$ à différents rapports cycliques après correction de la chute ohmique, fréquence 1 Hz

Comme attendu, cette figure montre que plus le rapport cyclique est faible plus la polarisation est élevée pendant la demi période t_{on} . Ceci est lié à la valeur élevée courant pour des rapports cycliques faibles. La tendance s'inverse pendant t_{off} . Ceci montre que la relaxation pendant t_{off} est suffisante pour compenser la polarisation élevée. A la fin de t_{off} ,

III.4 Etude de l'effet de la fréquence à différents rapports cycliques

Dans le paragraphe § III.1, nous avons présenté les résultats en fonction de la fréquence pour un rapport cyclique de 0,5. Dans ce qui suit nous présentons les résultats aux deux autres rapports cycliques étudiés (0,25 et 0,75), ainsi qu'aux fréquences étudiées dans le plan d'expériences. Les figures sont présentées après compensation de la chute ohmique.

Pour présenter les résultats le choix d'un temps adimensionnel a été fait : $t_f=f*t$ (1 créneau).

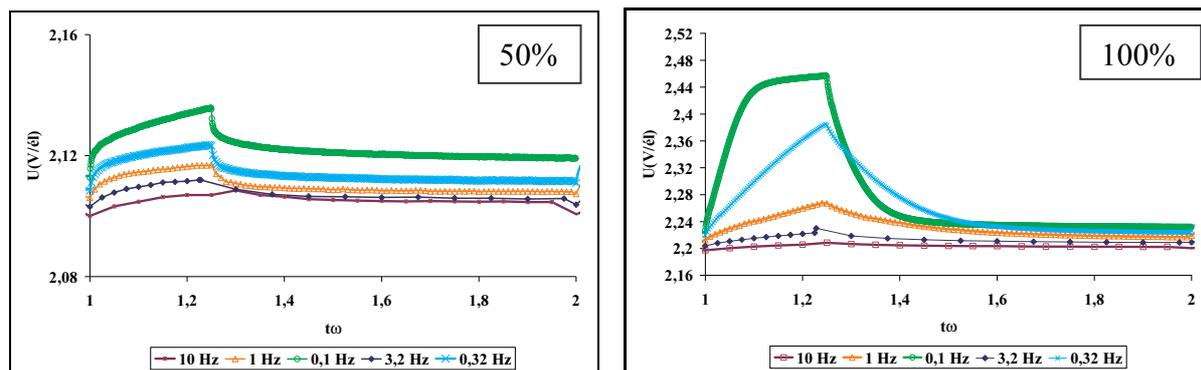


Figure 24 : profils de tension à différentes fréquences pour $r=0,25$ à deux taux de charge (50 et 100 %)

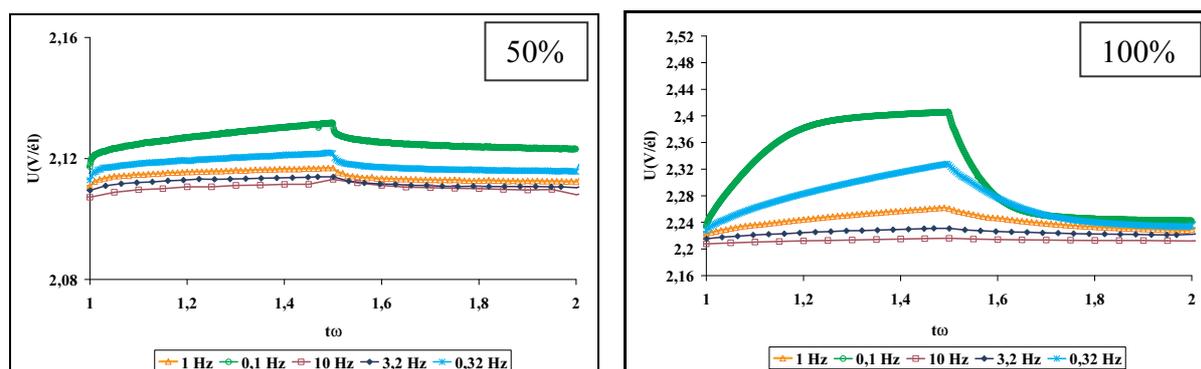


Figure 25 : profils de tension à différentes fréquences pour $r=0,75$ à deux taux de charge (50 et 100 %)

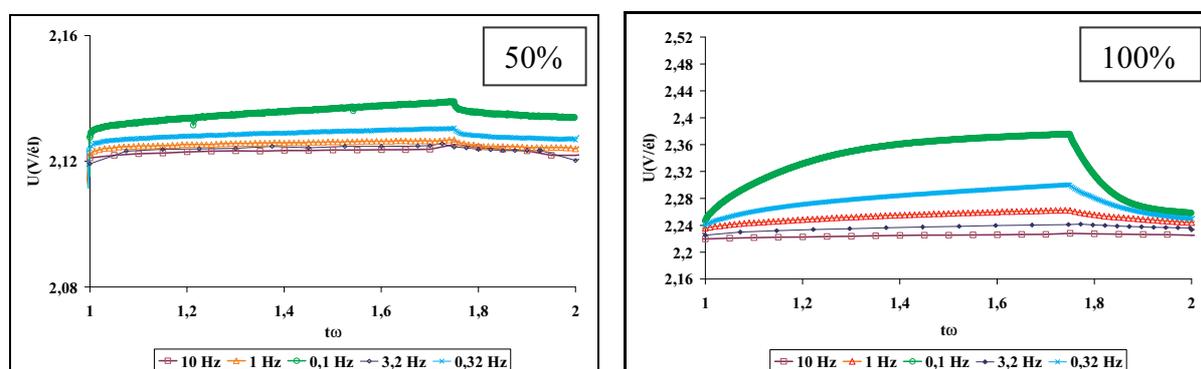


Figure 26 : profils de tension à différentes fréquences pour $r=0,75$ à deux états de charge (50 et 100 %)

Les figures 24 à 26 montrent que pour toutes les fréquences et tous les rapports cycliques testés, pour un taux de charge de 50 % l'amplitude et la pente de la tension sont très faibles. Il n'est donc pas intéressant de commencer la charge à courant pulsé à un état de charge aussi bas. Pour un taux de charge élevé (100 %), l'amplitude et la pente de la tension sont plus grandes et diminuent avec l'augmentation de la fréquence et du rapport cyclique. En corrigeant la chute ohmique, on n'a plus d'effet du courant pulsé sur la tension à haute fréquence.

Ces figures permettent de vérifier l'intérêt de commencer la phase de recharge à courant pulsé à un taux de charge supérieur à 90 % et de valider le choix du domaine de variation de la fréquence pour le plan d'expériences.

III.5 Effets sur le potentiel des électrodes positive et négative

Des électrodes de référence ont été fabriquées au laboratoire. Ces électrodes utilisent le couple électrochimique $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$. Leur fonctionnement est décrit par Ruetshi dans [2] et [3]. Le potentiel de cette électrode (avec $d(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,28$) est +38 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ dans la même solution. Cette électrode est intéressante pour son bas coût de fabrication et sa maniabilité.

Nous avons mesuré le potentiel des plaques positives (PPP) et négative (PPN), d'abord une charge complète (Figure 27) puis à 100 % de taux de charge (Figure 28).

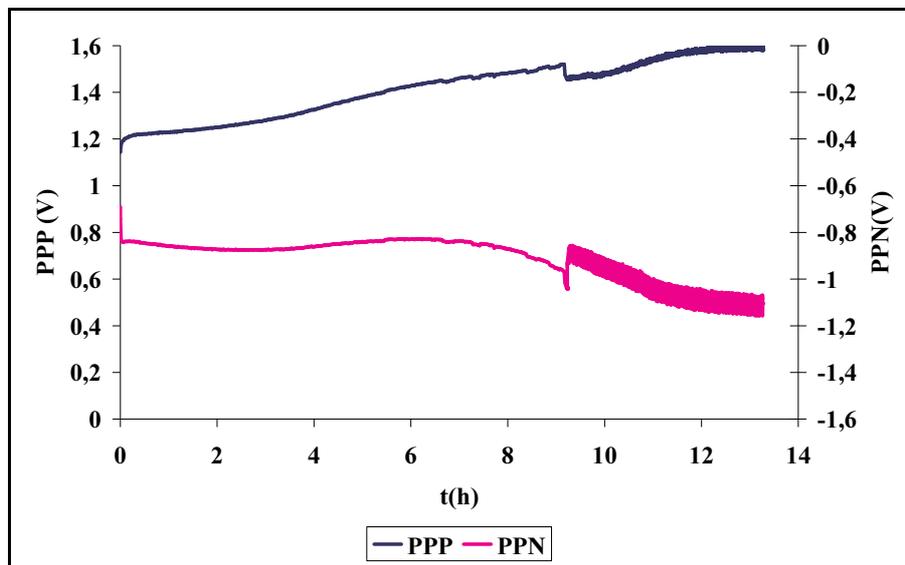


Figure 27 : potentiel des deux électrodes au cours d'une charge en deux phases

On remarque que la polarisation de l'électrode négative est plus élevée que celle de l'électrode positive au cours de la phase à courant pulsé (amplitude des pulses plus élevée).

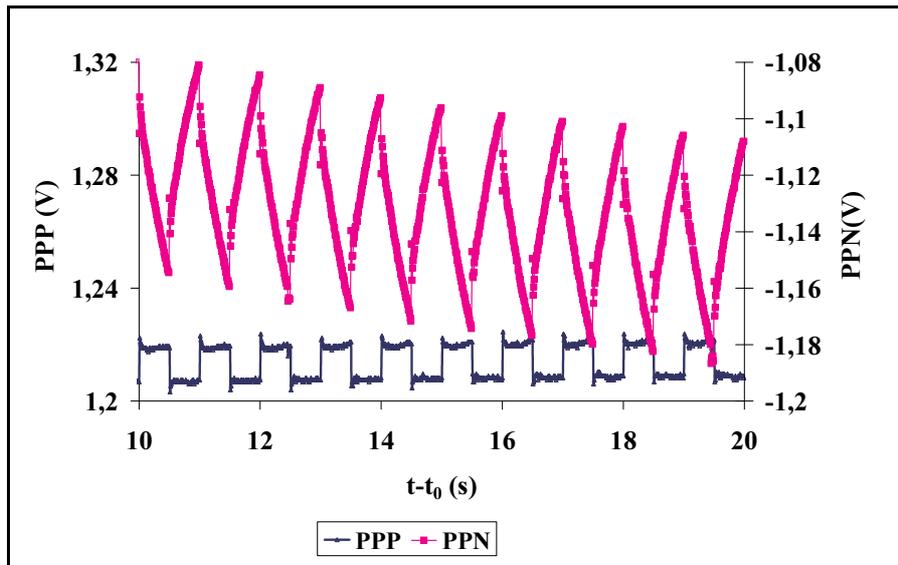


Figure 28 : potentiel des deux électrodes à 100% de taux de charge, $f=1$ Hz et $r=0,5$

La forme des potentiels des électrodes est très différente (forme carrée pour l'électrode positive due à la chute ohmique). Des résultats similaires ont été rapportés par Groiß et al.[4] et Kirchev et al. [5]. Ces résultats montrent aussi que l'amplitude et la pente du potentiel de l'électrode négative sont beaucoup plus élevées que pour l'électrode positive. Ces résultats se confirment à d'autres fréquences (Figure 29).

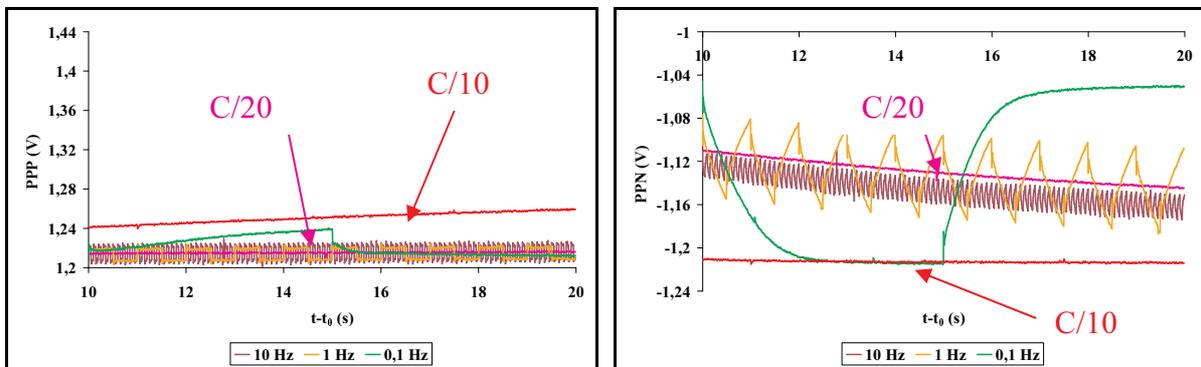


Figure 29 : potentiel des deux électrodes à 100 % de taux de charge à différentes fréquences et à $r=0,5$

Ces observations du potentiel des électrodes montrent que seul le potentiel de l'électrode négative contribue à la variation de la forme de la tension en fonction de la fréquence. La polarisation de l'électrode positive est plus faible. L'allure du potentiel de l'électrode positive est semblable à celle de la tension globale à 50% d'état de charge et celle de l'électrode négative à celle à 100% d'état de charge.

Le courant capacitif est proportionnel à la capacité de double couche et à la dérivée par rapport au temps du potentiel de l'électrode (ou encore la pente du potentiel en fonction du temps : $i=C \text{ dV/dt}$). La capacité de double couche de l'électrode positive est 10 fois plus élevée [5] que celle de l'électrode négative. Cependant, on ne peut pas baser l'étude de

l'influence de la fréquence sur la variation du courant capacitif uniquement à l'électrode positive. En effet, dans l'étude actuelle, nous montrons que la polarisation de l'électrode négative est beaucoup plus élevée que celle de l'électrode positive. Ceci montre que le courant capacitif de celle-ci n'est pas négligeable par rapport à celui de l'autre électrode, voire plus élevé, malgré une capacité de double couche plus faible. Cela implique qu'il suffit d'utiliser la tension globale pour étudier l'influence des différents paramètres de la recharge en courant pulsé.

III.6 Conclusion

Une étude de l'effet de la fréquence, du rapport cyclique et du taux de charge sur la forme de la réponse en potentiel à des créneaux de courant a été réalisée. A une fréquence donnée, la pente de la tension en fin de créneau augmente avec l'état de charge et se stabilise en fin de charge. Ceci constitue un moyen d'estimation de l'état de charge. De plus, cette pente diminue quand la fréquence diminue.

L'observation de la variation de la tension à deux états de charge a montré également que son amplitude augmente quand la fréquence diminue. La correction de l'effet de la chute ohmique a montré par ailleurs que des fréquences élevées sont équivalentes à un courant constant égal à la valeur moyenne de celle des créneaux.

L'étude de l'effet du rapport cyclique a montré quant à elle qu'avec le même courant moyen, la polarisation pour un rapport cyclique faible demeure plus élevée pendant t_{on} même après correction de la chute ohmique. La relaxation pendant t_{off} permet néanmoins de revenir à une polarisation plus faible.

Enfin, l'étude des potentiels des électrodes positive et négative a permis de voir que l'électrode négative est plus polarisée que l'électrode positive au cours d'une recharge pulsée. Un des résultats de ces expériences est la différence entre la forme et l'amplitude des potentiels des deux électrodes. Le potentiel de l'électrode positive a une forme carrée due à la chute ohmique alors que celui de l'électrode négative présente une polarisation plus élevée durant toutes les périodes « on ». Seule une électrode participe activement aux variations de la tension au cours des créneaux. Il suffit donc d'étudier directement la forme de la tension globale.

IV Conclusion générale

L'étude de l'effet des paramètres fréquence, rapport cyclique et taux de charge a permis essentiellement de montrer sur des cellules à plaques tubulaires qu'un rapport cyclique de 0,25 paraît meilleur en diminuant le phénomène de sulfatation. Ce résultat a été confirmé sur des cellules à plaques planes en réalisant un suivi de la sulfatation par la technique des traceurs radioactifs. Un rapport cyclique encore plus faible pourrait être plus efficace, mais n'est pas réaliste pour une application photovoltaïque car cela impliquerait l'utilisation d'un courant d'amplitude très élevée.

Ces expériences ont montré également qu'un taux de charge aux alentours de 112 % permet d'avoir une valeur de capacité initiale maximale et des bons résultats en vieillissement. Cependant la non linéarité des résultats implique que le taux de charge mériterait une étude plus approfondie.

La fréquence quant à elle a été fixée autour de 1 Hz et les expériences montrent qu'en restant dans ce domaine, une variation de la fréquence a un effet moindre que celui du rapport cyclique ou du taux de charge. 1 Hz paraît donc un bon compromis.

Par contre, l'étude n'a pas montré d'effet du courant pulsé sur la valeur de capacité restituée comparé à un courant constant avec la même valeur moyenne.

Cette étude a montré enfin une différence d'allure des courbes de tension et de potentiels en fonction de la fréquence, du rapport cyclique et de l'état de charge. A fréquence et rapport cyclique donnés, la réponse en tension à une sollicitation avec des créneaux de courant permet d'estimer l'état de charge et peut être un critère de fin de charge.

Références

- [1] F. Karoui, E. Lemaire, C. Lefrou, « *Procédé de recharge d'une batterie rechargeable* », brevet FR 06 09668, 2006
- [2] P. Ruetshi, *J. Power Sources*, 116 (2003) 53.
- [3] P. Ruetshi, *J. Power Sources*, 113 (2003) 363.
- [4] R. Groß, H. Döring, J. Garche, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 208 (1999) 253
- [5] A. Kirchev, M. Perrin, E. Lemaire, F. Karoui et F. Mattera, "Studies of the pulse charge of Lead-acid batteries for PV applications - Part I: Factors influencing the mechanism of the pulse charge of the positive plate", *J. Power Sources*, in press

Chapitre E

Etat de l'art sur la modélisation des accumulateurs au plomb-acide

Sommaire

<i>I Introduction</i>	115
<i>II Modèles de fonctionnement</i>	115
II.1 Modélisation empirique	116
II.2 Modélisation à l'aide de circuits électriques équivalents	116
II.2.1 Modèles électriques.....	116
II.2.2 Circuits équivalents exploitant les diagrammes d'impédance	119
II.3 Modélisation à l'aide des réseaux de neurones	120
II.4 Modélisation à l'aide de la logique floue	121
II.5 Conclusion	122
<i>III Modèles à base physique ou modèles de compréhension</i>	122
III.1 Introduction	122
III.2 Modèles hybrides : impédance et transport de matière	122
III.3 Modèles entièrement physiques	123
III.3.1 Electrodes poreuses.....	124
III.3.2 Modélisation des mécanismes réactionnels en décharge	124
III.3.3 Modèles globaux de la charge ou de la décharge	125
<i>IV Conclusion</i>	130
<i>Références</i>	130

I Introduction

La modélisation consiste à traduire les phénomènes qui se produisent dans des systèmes physiques par une représentation souvent mathématique. La modélisation des sources électrochimiques est intéressante pour plusieurs raisons. En effet, un modèle complet de la batterie permet de prédire son comportement dans certaines conditions de fonctionnement, d'adapter le type de batterie à l'application pour une utilisation optimale de l'énergie, de comprendre les dégradations dues à des conditions particulières de fonctionnement, d'interpréter l'influence de certains paramètres ou profils de charge ou décharge sur les performances de la batterie. D'une manière générale la modélisation permet de réduire l'effort expérimental et de gagner en temps, en énergie et en investissement.

La partie expérimentale a permis de voir l'intérêt de la recharge à courant pulsé, la modélisation permettrait de mieux comprendre les bénéfices observés avec ce type de recharge. Aussi, elle pourrait permettre de comprendre les phénomènes limitant le fonctionnement de la batterie pour optimiser d'autres méthodes de gestion.

Pour modéliser une batterie, selon les phénomènes à étudier, des modèles de fonctionnement ou des modèles de compréhension peuvent être privilégiés. Nous détaillons dans ce chapitre les modèles existants dans la littérature.

II Modèles de fonctionnement

Cette approche consiste à partir de données macroscopiques (tension et courant notamment) à obtenir des paramètres tels que l'état de santé (SOH pour State Of Health) ou l'état de charge global (SOC pour State Of Charge) de l'accumulateur. Par ailleurs, elle doit permettre également de prédire le comportement électrique global de l'accumulateur soumis à des régimes de charge et de décharge variables.

Quatre types de méthodes peuvent alors être appliquées :

- une modélisation empirique,
- une modélisation de l'accumulateur par des circuits électriques composés de résistances, de condensateurs et d'inductances,
- une approche complexe fondée sur l'utilisation de réseaux de neurones,
- une approche reposant sur le concept de logique floue (fuzzy logic).

Ces approches sont détaillées dans les paragraphes suivants.

II.1 Modélisation empirique

Ce type de modèle est basé directement sur des données expérimentales. Il traduit une loi de comportement venant directement de l'analyse des courbes de décharge. L'approche la plus simple utilisée est la loi de Peukert (1897) [1] ($I t^n = \text{cte}$ avec n coefficient de Peukert). Cette approche est beaucoup utilisée pour prédire l'état de charge des batteries. Une revue critique de cette loi est parue récemment [2] montrant son insuffisance en cas de décharge non continue dans le temps.

D'autres modèles exploitent totalement les courbes de décharge permettant d'avoir accès par itération aux paramètres de la batterie tels que la surface active, la concentration d'acide, le courant d'échange, la surtension, la résistance interne etc... Ces modèles sont utilisées dans plusieurs algorithmes brevetés. Des exemples de résultats de tels modèles sont reportés par Ng et al. [3] ainsi que dans les références des brevets cités dans cette publication.

Shepherd en 1965 [4] a également élaboré une équation de décharge permettant de décrire ce phénomène pour plusieurs types de batteries et donnant la tension de la cellule en fonction du temps de décharge, de la densité de courant et d'autres paramètres de la batterie. Les paramètres de l'équation sont ajustés avec des courbes de décharge, puis l'équation est utilisée pour prédire par exemple la capacité restituée en fonction du régime.

Ces premiers modèles empiriques permettent de décrire uniquement la décharge dans certaines conditions, ne dissocient pas les phénomènes limitants et nécessitent beaucoup de données expérimentales pour les ajuster.

Des algorithmes plus récents ont essayé d'intégrer une estimation des paramètres en temps réel permettant une mesure plus précise de l'état de charge ajusté directement à la batterie utilisée. Ce genre de méthodes est utilisé par exemple par Tseng et Lin [5] pour l'estimation de l'état de charge des batteries dans les scooters électriques.

Des modèles semi-empiriques ont été également utilisés récemment pour décrire la surcharge, par exemple Catherino et al. [6] ont utilisé une équation qui ressemble à la formule de Tafel avec des paramètres ajustables pour calculer le courant de surcharge.

II.2 Modélisation à l'aide de circuits électriques équivalents

II.2.1 Modèles électriques

En 1987, Buonarota [7] réalise un modèle simplifié du fonctionnement de l'accumulateur au plomb. Ce modèle est fondé sur un circuit électrique équivalent composé d'une force électromotrice E fonction de la quantité d'ampères heure déchargée, et d'une

résistance globale variant avec la profondeur de décharge. Cette résistance globale prend en compte la résistance de l'électrolyte et la résistance de polarisation due à l'application du courant. Ce modèle rend compte du comportement de l'accumulateur pendant une charge ou une décharge à courant constant mais n'est pas adapté dans le cas de régimes transitoires.

Plus récemment, un modèle a été développé par Coppetti et al [8] pour la batterie dans les systèmes photovoltaïques, il a la même structure que précédemment et relie le potentiel à l'état de charge.

D'autres travaux ont modélisé le fonctionnement de l'accumulateur au plomb à l'aide de circuits électriques plus précis. Ainsi, Sauer [9] modélise une électrode comme l'association de 3 circuits électriques. Ceux-ci sont différents selon la hauteur de l'électrode considérée (haut, milieu et bas). Chaque hauteur est alors représentée par un circuit de type "RC" (Figure 1) pour rendre compte du phénomène de stratification de l'électrolyte observé surtout dans l'application photovoltaïque. Ce modèle prévoit une évolution du SOC local en fonction de la hauteur de l'électrode pour des régimes de courant variables. Il est ainsi démontré que pour des régimes supérieurs à $C/10$, le SOC moyen est à peu près identique quelle que soit la hauteur d'électrode. En revanche, pour des courants inférieurs à $C/10$, l'état de charge moyen diffère selon la hauteur. Ce phénomène s'amplifie lorsque le courant faiblit : le bas de l'électrode est moins bien rechargé. Ces constatations sont particulièrement intéressantes dans le cadre d'une application photovoltaïque pour laquelle les régimes de courant sont compris entre $C/10$ et $C/100$. Ce modèle prend en compte l'hydrolyse qui a lieu en fin de recharge mais ne tient pas compte de la compétition locale de cette réaction avec la recharge de la matière active.

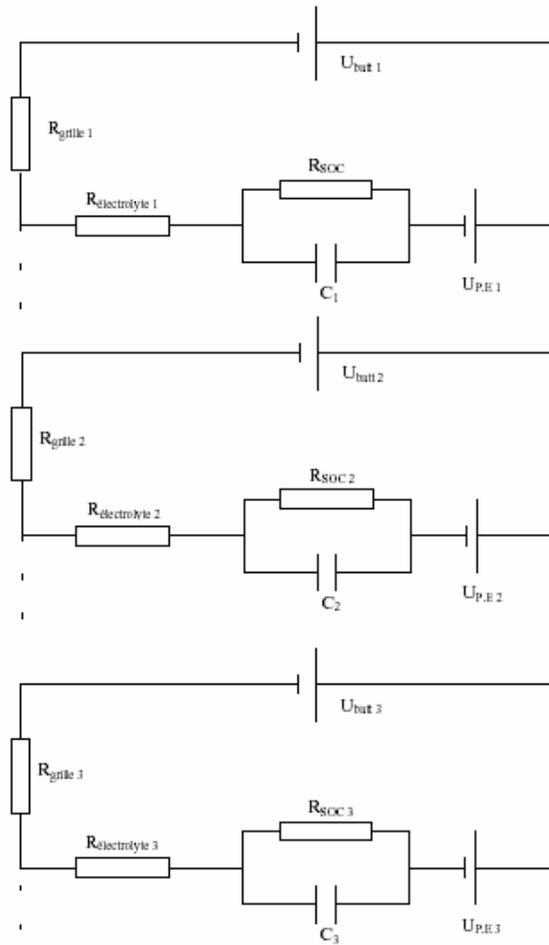


Figure 1 : schéma électrique équivalent en fonction de la hauteur de l'électrode, Sauer [9]

Récemment Král et al. [10] ont utilisé les circuits équivalents afin d'étudier la distribution du courant à la surface de l'électrode au cours de la décharge. Ils ont tenu compte dans leur modèle de la variation de la résistance interne en fonction du courant de décharge et de la quantité d'Ampère-heures déchargée.

D'autres méthodes telles que les « bond graphs » [11, 12] utilisent les analogies électriques afin de décrire le comportement électrochimique et thermique des batteries. Esperilla et al [12] supposent avoir obtenu un modèle complet de la batterie au plomb incluant les phénomènes thermiques. Néanmoins, les courbes de décharge reportées ont une allure assez éloignée des courbes expérimentales. La confrontation avec l'expérience a été réalisée uniquement sur quatre points de capacité et quatre points de tension en utilisant des résultats d'une étude réalisée par Barsaly et al. [13] et seuls trois points coïncident. Ce n'est donc pas réellement une confrontation avec l'expérience. De plus, la description des phénomènes électrochimiques mis en jeu n'est pas toujours claire.

II.2.2 Circuits équivalents exploitant les diagrammes d'impédance

La réponse de l'accumulateur plomb-acide à une sollicitation en courant ou en tension peut être modélisée par l'association de composants électriques en série ou en parallèle grâce à la spectroscopie d'impédance. L'objectif est là aussi de déduire des paramètres macroscopiques (état de charge ou état de santé) mais également d'obtenir des renseignements réactionnels notamment lors de la recharge.

L'allure typique d'un diagramme d'impédance (appelé aussi diagramme de Nyquist) d'un accumulateur plomb-acide est représentée sur la figure suivante :

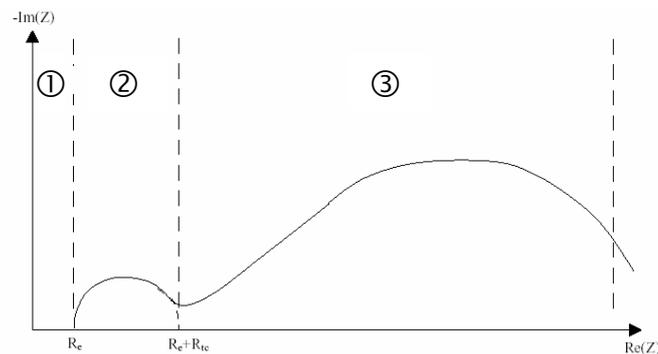


Figure 2 : diagramme de Nyquist d'un accumulateur au plomb

1. Zone haute fréquence reliée à la résistance de l'électrolyte et des connexions,
2. Zone de capacité de double couche,
3. Zone de diffusion au sein des électrodes poreuses. R_e est la résistance de l'électrolyte, R_{tc} est la résistance de transfert de charge.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à ce type de modélisation. Ainsi, Vinod [14] propose de déduire l'état de charge de l'accumulateur à partir des variations des paramètres caractéristiques du diagramme d'impédance (résistance d'électrolyte, capacité de double couche électrochimique et résistance de transfert de charge). De même, Andersson [15] propose une modélisation de la porosité de la matière active permettant de déduire l'état de santé (SOH) à partir des diagrammes d'impédance d'accumulateurs bipolaires.

Une revue de la littérature a été réalisée par Huet [16] pour étudier la faisabilité d'une estimation de l'état de charge et de l'état de santé à partir des diagrammes d'impédance. Les travaux ont permis d'étudier la possibilité de relier les paramètres du circuit équivalent à l'état de charge, aux cinétiques aux électrodes, à la variation de la porosité, à la sulfatation... Une étude expérimentale sur la batterie au plomb dans [17] a permis à Huet et al. d'observer une relation non linéaire entre la résistance haute fréquence et la variation de l'état de charge.

Nelatury et Singh [18] proposent une méthode pour extraire les paramètres exacts du circuit équivalent en effectuant des mesures à trois fréquences bien déterminées. Néanmoins,

les paramètres du circuit équivalent ne nous donnent pas de renseignements significatifs sur l'état de la matière active.

Mauraher et Karden [19] ont utilisé la spectroscopie d'impédance afin d'identifier les paramètres de comportement dynamique de la batterie, la capacité de double couche, la résistance de transfert de charge et les paramètres de transport à l'aide de l'impédance de Warburg.

La spectroscopie d'impédance permet également de mesurer l'impact du changement de nature de l'électrolyte sur le plan réactionnel. Ainsi, Vinod [20] montre que dans le cas d'un électrolyte gélifié, les réactions sont contrôlées par le transport de matière. Il constate de plus que la résistance de l'électrolyte est multipliée par 7, l'ajout de silice rendant l'électrolyte moins conducteur. Cependant, lorsque l'électrolyte est liquide, les réactions sont contrôlées par le transfert de charge. Ces changements se traduisent par des structures de circuit électriques différentes, notamment lorsque l'accumulateur est complètement chargé. Enfin, la spectroscopie d'impédance à très basses fréquences fournit des données intéressantes sur le phénomène d'hydrolyse qui a lieu en fin de recharge ou lorsque l'accumulateur est laissé en "floating". Elle permet d'observer le phénomène de relaxation de l'oxygène produit à l'électrode positive [21].

Ces modèles diffèrent de ceux présentés au paragraphe précédent par la nature des éléments électriques mis en jeu. Les premiers utilisent uniquement des résistances, des forces électromotrices et des capacités. Dans le cas de l'exploitation des diagrammes d'impédance, ce sont les données expérimentales qui permettent de construire les modèles alors que dans le cas de modèles électriques, ces données sont utilisées à posteriori pour ajuster le modèle. Les deux types de modèles permettent de prédire le comportement des batteries sous certaines conditions. Dans le cas de l'exploitation de diagrammes d'impédance, cette prédiction est limitée par la nature des données d'entrée qui ne sont pas toujours facilement accessibles dans les conditions réelles de fonctionnement de la batterie. Ils expliquent également le comportement de la batterie uniquement pour des petits signaux (variations de tension faibles).

II.3 Modélisation à l'aide des réseaux de neurones

Un réseau de neurones est constitué de cellules appelées neurones, reliées entre elles par des connections (équivalentes à des synapses en biologie), qui leur permettent d'envoyer et de recevoir des signaux en provenance d'autres cellules du réseau. Chacune de ces

connexions reçoit une pondération. Elles disposent aussi d'une fonction d'activation, qui est dans le cas le plus simple identique au résultat obtenu par l'entrée.

Ces modélisations sont développées pour une application de type véhicule électrique, par exemple par Chan et al [22, 23]. Dans cette étude, les réseaux de neurones étaient utilisés pour ajuster des courbes de décharge à courant constant entre 20 A et 110 A soit moins d'une décade de variation. Le domaine de variation de courant étudié ne justifie pas l'utilisation d'un modèle aussi complexe. En ce qui concerne l'application photovoltaïque, Urbina et al. [24, 25] proposent une modélisation stochastique des différents composants du système et notamment de l'accumulateur plomb-acide. Les auteurs déduisent la perte de capacité en fonction de la profondeur de décharge et du temps de décharge mais précisent que ce modèle doit être amélioré car il est fondé sur un nombre limité de données. C'est en effet un des principaux problèmes soulevés par l'utilisation d'une telle méthode : l'apprentissage du réseau est long et le nombre d'expériences préliminaires est considérable. Même si ces modèles conduisent à une bonne corrélation avec les données expérimentales initiales, ils restent des modèles de régression dont l'utilisation en extrapolation sans précaution est risquée. C'est-à-dire qu'ils ne représentent de manière fiable que le domaine expérimental sur lequel ils ont été calés. La représentation par réseau neuronal reste une description strictement algébrique des relations entrée/sortie non basée sur la physique du système à modéliser.

II.4 Modélisation à l'aide de la logique floue

La logique floue traduit le fait qu'un phénomène ne peut pas toujours être décrit par l'algèbre booléenne dans lequel une variable ne peut prendre que deux valeurs 0 ou 1. Elle permet de traduire l'ambiguïté d'un événement en laissant la possibilité à un phénomène d'appartenir en même temps à un ensemble et à son complémentaire. Elle est utile partout où n'a pas la possibilité d'effectuer des mesures formelles ou probabilistes. La logique floue est exprimée sous forme d'une fonction d'appartenance qui est déterminée à l'aide des réseaux de neurones ou prédéfinie par un expert.

Dans le cas de la batterie au plomb, les variables modélisées à l'aide de la logique floue sont l'état de charge et l'état de santé. Singh et Reisner proposent l'utilisation de la logique floue pour la détermination de l'état de charge d'un accumulateur plomb-acide [26]. Ils exploitent les diagrammes d'impédance à certaines valeurs de fréquences pour lesquelles une réelle distinction peut être effectuée entre un accumulateur plomb-acide à un faible SOC et un autre avec un SOC élevé. Ainsi les auteurs estiment que l'allure des diagrammes d'impédance est significativement différente pour des cellules tests de SOC différents, à des

fréquences de 10 et 100 Hz. Ces valeurs sont donc les "points d'entrée" du modèle pour le calcul du SOC. Des algorithmes sont alors testés pour trouver les fonctions d'appartenance. Une fois celles-ci explicitées, le modèle est testé sur des cellules inconnues. Les auteurs parviennent à estimer le SOC de ces cellules à 5 % près. Enfin, la logique floue peut également être introduite dans des algorithmes de régulation des accumulateurs plomb-acide comme le proposent Liang et al. [27]. Ce modèle permet notamment de calculer le courant optimal à injecter lors de la recharge. Cette méthode a les mêmes limitations que les réseaux de neurones. Les deux méthodes peuvent d'ailleurs être regroupées dans la catégorie modélisation à l'aide de l'intelligence artificielle.

II.5 Conclusion

Ce type de modélisation permet d'accéder à certains paramètres de fonctionnement de la batterie comme l'état de charge, l'état de santé, le potentiel. Cependant, elle ne donne aucun renseignement sur l'état de la matière active et ne permet pas de bien comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Or la connaissance de ces phénomènes permet de mieux comprendre le fonctionnement de la batterie et d'interpréter les améliorations dues à certaines stratégies de charge ou de décharge. Une approche de compréhension est donc nécessaire.

III Modèles à base physique ou modèles de compréhension

III.1 Introduction

Le but de cette approche est de mieux comprendre les phénomènes se produisant au sein de la matière active. Elle s'applique pour décrire les phénomènes physico-chimiques locaux lors de la charge, la décharge ou au repos de l'accumulateur. Ces phénomènes sont en général inaccessibles par les modèles de fonctionnement qui consistent en une approche macroscopique.

III.2 Modèles hybrides : impédance et transport de matière

Ce type de modélisation est un intermédiaire entre les modèles qui définissent des circuits électriques à partir des diagrammes d'impédance et les modèles entièrement physiques. Il consiste à combiner l'utilisation de circuits électriques en ajustant les diagrammes d'impédance et la modélisation plus au moins fine des phénomènes de transport de matière et la variation de la tension en fonction de la concentration. Des exemples de ces

modèles sont ceux de Thele et al. [28-30]. Dans le premier modèle (2005), les auteurs utilisent un circuit électrique contenant des résistances variables, des éléments CPE (Constant Phase Element), une inductance et une force électromotrice qui dépend de la concentration. Celle-ci est calculée à partir d'un modèle mathématique monodimensionnel de transport de matière qui prend en compte la variation de la porosité en fonction du temps et celle du coefficient de diffusion en fonction de la concentration. Le modèle est confronté à l'expérience avec trois décharges rapides séparées par des périodes de relaxation. Le modèle est bien corrélé à ces expériences. Cependant, l'étude de sensibilité aux différents paramètres n'est pas réalisée. Ce modèle (en 2006 et 2007) a ensuite été amélioré pour répondre à toutes les conditions opératoires en ajoutant une modélisation précise des phénomènes de surcharge et d'acceptation de la charge. Cette acceptation est introduite en mettant l'accent sur la cristallisation et la croissance des cristaux de sulfate de plomb et son effet sur les réactions de dégagement gazeux. Nous faisons les mêmes remarques sur la corrélation avec l'expérience et l'analyse des paramètres.

Ce type de modèle est intéressant car il permet la simulation de plusieurs profils de charge et de décharge. L'analyse de l'interaction des différents paramètres et phénomènes reste cependant difficile.

III.3 Modèles entièrement physiques

Dans la littérature plusieurs auteurs ont adopté cette approche. Les phénomènes intégrés dans chaque modèle dépendent des objectifs de chaque auteur. Parmi ces phénomènes : l'autodécharge, la stratification de l'électrolyte, la variation de la température, le changement de porosité lié aux changements structuraux de la matière active, la charge ou la décharge de la double couche électrochimique lorsque des phénomènes transitoires ont lieu. Certains modèles permettent de décrire la décharge, d'autres sont aussi adaptés à la charge. Dans ce cas selon le domaine de tension exploré lors de la recharge, des réactions parasites comme celles de dégagement gazeux peuvent avoir lieu et selon la précision souhaitée du modèle, ces réactions sont ou non intégrées. Ces modèles consistent en des systèmes d'équations aux dérivées partielles souvent très non linéaires et avec un nombre important de paramètres.

Ces modèles sont à plusieurs niveaux selon les phénomènes pris en compte.

III.3.1 Electrodes poreuses

Les premiers modèles mathématiques intégrant la porosité des électrodes sont ceux de Simonsson en 1973 [31] puis de Micka et Rousar en 1974 et 1976 [32, 33]. A noter que ces modèles sont monodimensionnels et ne prennent pas en compte la capacité de double couche. Ensuite, une revue de la théorie des électrodes poreuses a été réalisé par Newman et Tiedemann en 1975 [34] qui ont référencé 140 publications à ce sujet. L'application de cette théorie pour les batteries est également étudiée. Ces premières approches de la porosité des électrodes permettent d'avoir des résultats qualitatifs sur l'influence de la porosité sur le fonctionnement des électrodes de la batterie au plomb, par exemple le rôle de la capacité de double couche ou de l'appauvrissement des pores en électrolyte notamment à l'électrode positive. Les résultats quantitatifs nécessitant plus d'identification des paramètres seront obtenus dans des études plus récentes et seront décrits dans les paragraphes suivants.

III.3.2 Modélisation des mécanismes réactionnels en décharge

Certains auteurs ont essayé de comprendre les mécanismes réactionnels de décharge aux électrodes et les modéliser. Parmi ces auteurs Kappus [35] en 1983 qui a décrit la nucléation, la croissance et la recristallisation des produits de décharge aux électrodes. Le modèle d'électrode contient 5 paramètres et permet d'interpréter la forme des courbes expérimentales de décharge, et de voir notamment la présence du phénomène de coup de fouet (augmentation sous forme de pic de la tension au début de la décharge dans certaines conditions). Néanmoins, le changement de données expérimentales influence beaucoup les paramètres de cette théorie. Ainsi, plus récemment (1989) Ekdunge et Simonsson [36] ont établi un modèle cinétique de l'électrode négative poreuse et ont estimé expérimentalement les paramètres du modèle en utilisant l'analyse avec microcapteurs et des observations au MEB. Ils ont également montré les améliorations à forts régimes de décharge dues à l'ajout d'additifs organiques dans l'électrode. Dans un autre travail plus récent, Vilche et Varela [37] ont utilisé plusieurs techniques expérimentales pour la validation et l'identification paramétrique d'un modèle cinétique de la réaction à l'électrode de plomb. Les résultats ont montré que les réactions contiennent des processus irréversibles, ce qui entraîne l'élaboration d'un mécanisme réactionnel complexe comportant des phases de nucléation et de croissance tridimensionnelle de produits réactionnels, contrôlé par un processus de transfert de charge en parallèle avec un mécanisme de dissolution/précipitation. Pavlov et al. [38-41] ont également étudié les différents mécanismes aux électrodes et l'effet de certains paramètres sur ces mécanismes. D'autres auteurs ont combiné plusieurs modèles existants pour étudier certains

mécanismes. Ainsi, Stewart et al. [42] ont utilisé une combinaison des modèles de Pavlov, Ruetschi [43] et Valeriotte [44] pour décrire l'oxydation anodique du plomb.

Ces modèles restent cependant spécifiques à la cinétique des réactions et ne simulent pas le fonctionnement global de la batterie.

III.3.3 Modèles globaux de la charge ou de la décharge

Devant le nombre important de ces modèles nous avons regroupé les plus intéressants dans les tableaux 1 (décharge) et 2 (charge) en mettant l'accent sur les phénomènes physicochimiques modélisés, la géométrie, et les aspects qui nous intéressent tels que le nombre de paramètres et la confrontation avec l'expérience. Il est à noter que les modèles de charge sont également valables en décharge.

		Dimpault-Darcy [45]	Nguyen [46]	Morimoto [47]	Bernardi, Gu [48]	Lafollette [49, 50]	Kim [51]	Harb [52]	Ekdunge [53]	Semenenko [54]
Spécificités géométriques	1D					X	X		X	X
	2D	X	X	X	X					
	3D (spirale)							X		
Technologie	VRLA							X		
	ouverte	X	X	X	X	X	X		X	X
Spécificités physico-chimiques	Changement de porosité	X	X		X		X	X		
	Changement de surface spécifique	X	X		X	X	X	X		
	Conduction mixte	X	X	X	X	X	X	X		
	Capacité de double couche									
	Variation des paramètres (diffusion et conductivité) en fonction de la concentration	X	X					X		
	Stratification	X		X	X					
	Variation de la température							X		
Nombre de paramètres		~23 dont 3 ajustables	~32	>20	30	>20	27	27 10C→70h simulation	10	5 dont 2 ajustables
Confrontation avec l'expérience				Courbes de décharge		Créneau de décharge	Courbes de décharge	Courbes de décharge	Courbes de décharge Résistance ajustable	4 régimes de décharge

Tableau 1 : principaux modèles de compréhension de la décharge des accumulateurs plomb-acide

		Bernardi [55-57]	Tenno [58, 59]	H. Gu [60]	W.B. Gu [61], [62]	Karlson [63]	Guo [64, 65]	Srinivasan [66]	Benchetrite [67]
Spécificités géométriques	1D	X		X		X	X	X	X
	2D		X		X				
	1 électrode						X		
	2 électrodes	X	X	X	X	X		X	X
technologie	VRLA	X	X			X	X	X	
	ouverte			X	X				X
Spécificités physico-chimiques	Changement de porosité	X	X	X	X			X	X
	Changement de surface spécifique	X	X	X	X			X	X
	Conduction mixte	X	X	X					
	Réactions de surcharge	X	X		X	X			
	Recombinaison d'oxygène	X	X			X	X	X	
	Capacité de double couche							X	
	Autodécharge							X	X
	Variation des paramètres (diffusion et conductivité) en fonction de la concentration		X		X				
	Stratification		X				X		
Variation de la température				X	X				
Nombre de paramètres		>40 dont 10 ajustables	>30	> 40	> 40	~10	>40	>40	>30
Confrontation avec l'expérience		Courbe de décharge, repos, charge	Décharge, charge		Courbe de décharge, profils de concentration				Allure de la tension à courant pulsé

Tableau 2 : principaux modèles de compréhension de la charge des accumulateurs plomb-acide

Un point commun entre la plupart de ces modèles, (Tableau 1 et Tableau 2) sauf ceux d'Ekdunge et al. [53] et Semenenko [54], est le nombre important de paramètres. Les valeurs des paramètres géométriques, de transport de matière (par exemple pour le nombre de transport $t_+=0,72$) et de porosité sont souvent pris de la même référence [68] et les auteurs se réfèrent les uns aux autres pour les équations et les autres paramètres. Ceci conduit à une propagation d'erreurs d'un modèle à l'autre. Par exemple pour le calcul des potentiels des électrodes beaucoup d'auteurs utilisent les formules de Bode (1977) [69] :

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_+ &= 1,62 + 0,07 \log(m) + 0,03 \log^2(m) + 0,04 \log^3(m) + 0,02 \log^4(m) \\ \Delta\Phi_- &= -0,29 - 0,07 \log(m) - 0,03 \log^2(m) - 0,03 \log^3(m) - 0,01 \log^4(m) \\ m &= 10^3 c(\text{mol} / \text{cm}^3) + 3,55 \cdot 10^4 (c(\text{mol} / \text{cm}^3))^2 + 2,17 (c(\text{mol} / \text{cm}^3))^3 + 2,06 (c(\text{mol} / \text{cm}^3))^4 \end{aligned} \quad (\text{E-1})$$

($\Delta\Phi_+$, $\Delta\Phi_-$ les potentiels des électrodes positives et négatives et c : concentration)

Outre le fait que cette formule contient 14 paramètres, elle donne une approximation des deux potentiels qui peut être erronée comme expliquée. La Figure 3 présente les potentiels des deux électrodes calculés avec les formules ci-dessus, ceux donnés par [70] et la tension calculée avec les deux méthodes de calcul de [69] et [70].

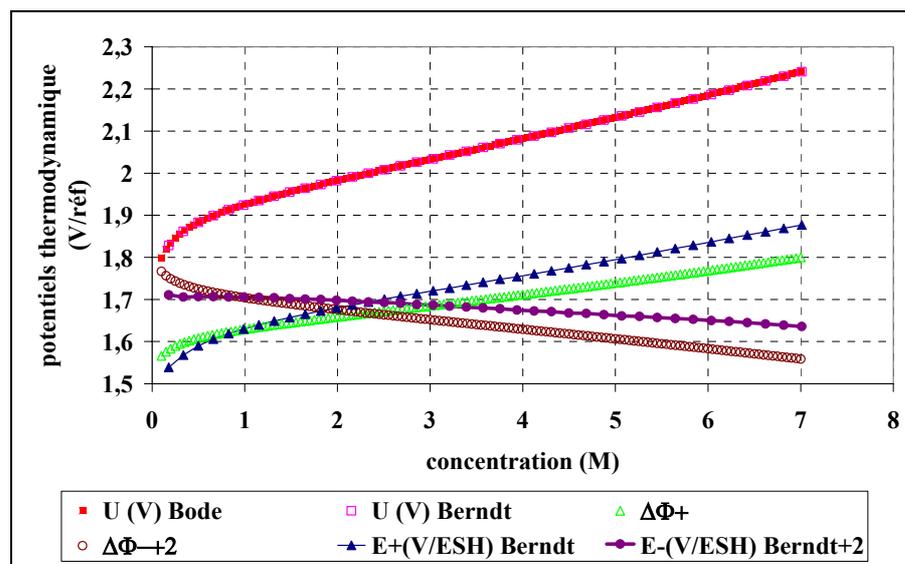


Figure 3 : comparaison des potentiels thermodynamiques des deux électrodes dans la littérature Berndt [70] et Bode [69]

Cette figure montre que la tension est la même dans les deux cas. La différence des potentiels calculés avec les deux méthodes est donc liée à un problème d'électrode de référence. Cependant, le décalage entre les courbes des potentiels ne correspond pas à une simple translation. Les valeurs de Berndt [70] sont données par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). L'analyse de Berndt [70] des problèmes liés aux électrodes de référence (comparaison entre le potentiel de l'ESH et HESS, électrode à hydrogène dans la même solution cf. figure 2.5 page 19) permet de penser que c'est donc le potentiel de l'électrode de

référence utilisé par Bode qui varie avec la concentration. Nous avons donc préféré utiliser les données de Berndt.

Les modèles mélangent des approximations pour certains paramètres et des formules compliquées et précises pour d'autres. Ainsi, les auteurs négligent certains phénomènes et donnent des formules avec des coefficients à plusieurs chiffres après la virgule pour d'autres.

Vu le nombre important de paramètres, l'analyse de sensibilité de ces modèles aux différents paramètres n'est presque jamais réalisée et l'ajustement précis de tous les paramètres aux données expérimentales est quasi impossible. La mesure précise de la plupart de ces paramètres ne peut être réalisée qu'avec des méthodes très élaborées et souvent destructives. Les paramètres dépendent de la fabrication des batteries avec une forte dispersion.

Récemment Steiner et Schweighofer [71] ont développé une méthode d'identification paramétrique pour les modèles de batteries au plomb complexes à l'aide de la logique floue et de l'optimisation stochastique en utilisant les algorithmes génétiques et les réponses en courant et en tension de la batterie. Une partie des coefficients du modèle a été repris de la littérature et l'autre partie (24 paramètres) a été traitée avec la méthode d'identification paramétrique développée. Le traitement commence par une analyse de la sensibilité du modèle aux différents paramètres à l'aide de la fonction erreur. Ceci permet de négliger les paramètres ayant une sensibilité très faible (ce qui permet de leur donner une valeur arbitraire) et d'identifier les autres. L'utilisation de la logique floue permet de limiter qualitativement le domaine de variation des paramètres et de prédire certaines valeurs à l'aide d'un « système expert ». Les paramètres ajustés sont intégrés dans l'algorithme génétique afin de diminuer le temps de calcul. L'algorithme génétique optimise les paramètres restant à l'aide d'itérations en minimisant l'erreur entre le modèle et l'expérience. La méthode utilisée a ensuite été validée expérimentalement et ses limitations ont été indiquées. Ils ont indiqué notamment pour le modèle la nécessité de faire un compromis entre la précision en transitoire et la simulation sur une longue durée à cause de temps caractéristiques très différents. En ce qui concerne la méthode d'identification, la nécessité d'apprentissage limite le système expert utilisé aux phénomènes qui y sont déjà intégrés.

Dans les modèles évoqués dans les tableaux 1 et 2, la confrontation avec l'expérience n'est aussi pas toujours bien réalisée. L'influence spécifique de chaque phénomène ne peut pas toujours être étudiée séparément à cause des interactions importantes.

D'autres auteurs ont opté pour des modèles simplifiés afin de réduire le temps de simulation et le nombre de paramètres. Ainsi Ekdunge [53] a intégré la porosité mais utilisé

des valeurs moyennes des paramètres. Les résultats du modèle ont été confrontés avec l'expérience, la résistance interne a été utilisée comme paramètre ajustable et le modèle contient plus de 10 paramètres. Plus récemment, Semenenko [54] a publié un modèle très simplifié de la batterie ne considérant que les phénomènes de diffusion et ne permettant pas de calculer la tension qui pourrait permettre de confronter les résultats du modèle aux expériences.

IV Conclusion

Plusieurs approches de la modélisation des batteries au plomb existent dans la littérature. Ces modèles sont plus ou moins complexes selon les objectifs souhaités. Certains modèles permettent uniquement de simuler grossièrement le comportement de la batterie sous certaines conditions. D'autres à base physique ont pour but de comprendre son fonctionnement. Les modèles les plus complets contiennent un nombre important de phénomènes et de paramètres avec une interaction importante entre eux et une grande non linéarité des équations.

L'étude précise de la sensibilité de ces modèles aux différents paramètres est quasi impossible sans le recours à des algorithmes très sophistiqués et nécessitant des logiciels de calcul puissants. Plusieurs modèles font aussi référence les uns aux autres pour les valeurs de paramètres et les équations utilisées ce qui entraîne la propagation d'erreurs. L'étude de l'effet spécifique de chaque phénomène est aussi difficile à réaliser avec ces modèles. Seuls quelques modèles phénoménologiques simplifiés ont été rapportés dans la littérature mais leur confrontation avec l'expérience n'est pas pertinente. Même pour ces modèles simples, l'analyse de sensibilité n'a pas été réalisée.

Nous avons donc choisi comme démarche pour modéliser la batterie de partir d'un modèle simple et d'analyser précisément sa sensibilité aux paramètres puis de le compliquer graduellement afin de décrire au mieux les données expérimentales souhaitées et d'ajuster précisément ses paramètres.

Références

- [1] W. Peukert, *Elektrotechnische Zeitschrift*, 20 (1897) 20
- [2] D. Doerffel, S. Sharkh, *J. Power Sources*, 155 (2006) 395
- [3] P.K. Ng, M. Hirsch, T.V. Nguyen, Intelec, 18th international telecommunication energy conference, n°1, (1996), IEEE, USA, 616
- [4] C.M. Shepherd, *J. Electrochem. Soc.*, 112-7 (1965) 657

- [5] C-Y. Tseng, C-F. Lin, *J. Power Sources*, 147 (2005) 282
- [6] H.A. Catherino, J.F. Burgel, A. Rusek, F. Feres, *J. Power Sources*, 80 (1999) 17
- [7] A. Buonarota, P. Menga, V. Scarioni, *L'Energia Elettrica*, 7-8 (1987) 325
- [8] J.B. Copetti, E. Lorenzo, F. Chenlo, *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, 1 (1993)
- [9] D.U. Sauer, *J. Power Sources*, 64, (1997), 181
- [10] P. Král, P. Krivak, P. Baca, M. Calabek, K. Micka, *J. Power Sources*, 105, (2002), 35
- [11] F.Karoui, rapport de master, INPG, 2004
- [12] J.J. Esperilla, J. Félez, G. Romero, A. Carretero, *J. Power Sources* 165 (2007) 436
- [13] S. Barsali, M. Ceraolo, *IEEE Trans. Energy Convers.* 17 (2002) 16
- [14] M.P. Vinod, K. Vijayamohan, *J. Power Sources*, 89 (2000) 88
- [15] H. Andersson, I. Petersson, E. Ahlberg, *J. Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 1
- [16] F. Huet, *J. Power Sources* 70 (1998) 59
- [17] F. Huet, R.P. Nogueira, L. Torcheux, P. Lailier, *J. Power Sources*, 113 (2003) 414
- [18] S.R. Nelatury, P. Singh, *J. Power Sources*, 112, (2002), 621
- [19] P. Mauracher, E. Karden, *J. Power Sources*, 67 (1997) 69
- [20] M.P. Vinod, K. Vijayamohan, *J. Power Sources*, 89 (2000) 88
- [21] A. Hammouche, E. Karden, J. Walter, R.W. De Doncker, *J. Power Sources*, 96 (2001) 106
- [22] C.C. Chan, E.W.C. Lo, S. Weixiang, *J. Power Sources*, 87 (2000) 201
- [23] W.X. Shen, C.C. Chan, E.W.C. Lo, K.T. Chau, *Energy Conversion and Management*, 43 (2002) 817
- [24] A. Urbina, T.L. Paez, C. O'Gorman, P. Barney, R.G. Jungst, D. Ingersoll, *J. Power Sources*, 80 (1999) 30
- [25] A. Urbina, L. Paez, R.G Jungst, Collection of technical papers – 35th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit IECEC, Vol.2 (2000)
- [26] P. Singh, D. Reisner, Intelec. 24th Annual International Telecommunications Energy Conference (2002)
- [27] Y.C Liang, T.K Ng, *International Journal of Electronics*, 75(1) (1993) 75
- [28] M. Thele, S. Buller, D.U. Sauer, R.W. De Doncker, E. Karden, *J. Power Sources*, 144 (2005) 461
- [29] M. Thele, E. Karden, E. Surewaard, D.U. Sauer, *J. Power Sources*, 158 (2006) 953
- [30] M. Thele, J. Schiffer, E. Karden, E. Surewaard, D.U. Sauer, *J. Power Sources*, 168 (2007) 31
- [31] D. Simonsson, *J. Applied Electrochemistry*, 3 (1973) 261
- [32] K. Micka, I. Rousar, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 499
- [33] K. Micka, I. Rousar, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 599

- [34] J. Newman, W. Tiedemann, *AIChE Journal*, 21-1 (1975)
- [35] W. Kappus, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 1529
- [36] P. Ekdunge, D. Simonsson, *J. Applied Electrochemistry*, 19 (1989) 136
- [37] J.R. Vilche, F.E. Varela, *J. Power Sources*, 64 (1997) 39
- [38] D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, *J. Electrochem. Soc.* 119(1) (1972) 8
- [39] D. Pavlov, A. Dakhouche; T. Rogachev, *J. Applied Electrochemistry*, 27(6) (1997); 720
- [40] D. Pavlov, G. Petkova, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (5), (2002); A654
- [41] D. Pavlov, A. Kirchev, M. Stoycheva, B. Monahov, *J. Power Sources* 137(2) (2004) 288
- [42] L.L. Stewart, D.N. Bennion, R.M. Lafollete, *J. Electrochem. Soc.* 141(9) (1994) 2416
- [43] R. Ruetschi, *J. Power Sources*, 2 (1978) 3.
- [44] E.M.L. Valeriotte, L.D. Gallop, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 370
- [45] E.C. Dimpault-Darcy, T.V. Nguyen, R.E. White, *J. Electrochem Soc.* 135 (1988) 278
- [46] T.V. Nguyen, R.E. White, *J. Electrochem Soc.*, 137 (1990) 2998
- [47] Y. Morimoto, Y. Ohya, K. Abe, T. Yoshida, H. Morimoto, *J. Electrochem. Soc.*, 135(2) (1988) 293
- [48] D.M. Bernardi, H. Gu, *J. Electrochem. Soc.*, 140, (1993), 2250
- [49] R.M. LaFollette, D.N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3693
- [50] R.M. LaFollette, D.N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3701
- [51] S.C.Kim, W.H. Hong, *J. Power Sources*, 77 (1999) 74
- [52] J. Harb, R.M. LaFollette, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 809
- [53] P. Ekdunge, *J. Power Sources*, 46 (1993) 251
- [54] M.G. Semenenko, *J. Power Sources*, 160 (2006) 681
- [55] D.M Bernardi, H. Gu, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2250
- [56] D.M. Bernardi, M. K. Carpenter, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2631
- [57] D.M. Bernardi, R.Y. Ying, P. Watson, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A85
- [58] A. Tenno, R. Tenno, T. Suntio, *J. Power Sources*, 111 (2002) 65
- [59] A. Tenno, R. Tenno, T. Suntio, *J. Power Sources*, 103 (2001) 42
- [60] H. Gu, T.V. Nguyen, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2953
- [61] W.B. Gu, C.Y. Wang, B.Y. Liaw, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2053
- [62] W. B. Gu, C.Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 147(8) (2000) 2910
- [63] G. Karlsson, *J. Power Sources* 58 (1996) 79
- [64] Y. Guo, R. Groiss, H. Döring, J. Garche, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 3949
- [65] Y. Guo, *J. Electrochem. Soc.*, 142(10) (1995) 3378

- [66] V. Srinivasan, G.Q. Wang, C.Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A316
- [67] D. Benchetrite, “*Optimisation de la recharge des accumulateurs au plomb à usage photovoltaïque*”, thèse Université de Picardie Jules Verne, 2004
- [68] W G. Sunu, “*Electrochemical Cell Design*”, R. E.White, Editor, p. 357, Plenum Press, New York (1984)
- [69] H. Bode, “*Lead acid Batteries*”, Wiley Interscience publications, 1977
- [70] D. Berndt, “*Maintenance free batteries, a handbook of battery technology*”, 2nd ed., Research Studies Press Ltd., Somerset, England, 1997
- [71] G. Steiner, B. Schweighofer, *Inverse Problems in Science and Engineering*, 14 (2006) 665

Chapitre F

Développement d'un modèle simplifié de la batterie au plomb

Sommaire

I	Introduction	137
II	Description du modèle simplifié	137
II.1	Formulation mathématique des équations du modèle	138
II.2	Séparation des profils de concentration et de potentiel	141
III	Résultats et analyse de sensibilité du modèle simplifié	142
III.1	Paramètres du modèle	142
III.2	Profils de concentration	142
III.3	Analyse de sensibilité	143
IV	Validation expérimentale du modèle simple	147
IV.1	Analyse de données de la littérature	147
IV.2	Données expérimentales	148
IV.2.1	Protocole expérimental	148
IV.2.2	Comparaison résultats expérimentaux – littérature	149
IV.3	Confrontation modèle simplifié	149
IV.3.1	Première analyse	149
IV.3.2	Temps caractéristique τ_C variable	150
V	Modification du modèle simplifié	151
V.1	Description mathématique	151
V.2	Loi de variation de τ_C	152
V.3	Analyse de sensibilité	153
V.4	Ajustement des paramètres du modèle	154
V.5	Sens physique des paramètres	155
V.6	Expérience qualitative de validation	155
V.6.1	Introduction	155
V.6.2	Protocole expérimental	155
V.6.3	Résultats	156
VI	Conclusion	157
	Références	157

I Introduction

Nous avons montré au chapitre E, l'existence de plusieurs types de modèles dont certains sont simples mais perdent le lien avec les phénomènes physiques et d'autres sont complexes à base physique mais contiennent un nombre élevé de paramètres difficiles à ajuster précisément. Nous avons choisi dans ce travail de développer un modèle simplifié basé sur les phénomènes de transport dans l'électrolyte sans réactions parasites. Le modèle est donc centré sur la décharge. Ceci nous a permis d'obtenir des profils de concentration et de potentiel. Ce modèle simple donne ainsi l'évolution de la tension de la batterie plomb-acide au cours de la décharge.

II Description du modèle simplifié

Le modèle de batterie au plomb développé dans ce travail utilise les hypothèses suivantes :

- Une géométrie plane est supposée avec deux électrodes planes (la porosité n'est pas prise en compte directement) séparées par un volume d'électrolyte d'épaisseur L . C'est donc un modèle unidimensionnel (voir schéma 1);
- L'électrolyte, contenant uniquement les ions H^+ et HSO_4^- , est considéré comme un électrolyte binaire idéal. L'activité est confondue avec la concentration ([1,2]),
- Parmi les différents modes de transport, la convection est négligée: seules la diffusion et la migration sont considérées. Les coefficients de diffusion et les mobilités électriques des deux ions sont considérés constants. Ces dernières sont reliées aux coefficients de diffusion par la loi de Nernst–Einstein [3];

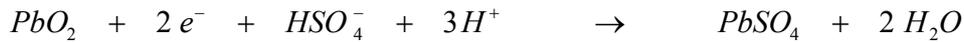
$$\frac{u_i}{D_i} = \frac{\mathcal{F}}{RT} \quad (F-1)$$

Avec u_i mobilité électrique, D_i coefficient de diffusion, \mathcal{F} et R constantes respectives de Faraday et des gaz parfaits, T température

- Le flux de courant est uniquement lié aux deux demi réactions principales de décharge (pas de réactions parasites ni de courant capacitif ([1,2]),
 - À l'électrode négative (anode en décharge):



- À l'électrode positive (cathode en décharge):



- Les deux réactions redox sont considérées comme rapides. Par conséquent on peut supposer un comportement réversible à chaque interface: le courant est limité par les phénomènes de transport dans l'électrolyte [4].

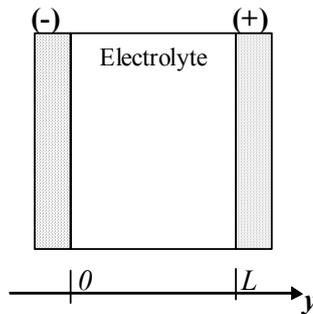


Schéma 1 : schéma de l'accumulateur

L'électrode négative est choisie arbitrairement à l'origine de l'axe des y.

II.1 Formulation mathématique des équations du modèle

Compte tenu de l'électroneutralité de l'électrolyte binaire, en tout point de celui-ci les concentrations de l'anion et du cation sont identiques. La valeur commune de cette concentration locale, C , est nommée C^* pour la valeur à l'état complètement chargé. Cette propriété entraîne aussi que les phénomènes de diffusion et migration sont reliés aux caractéristiques des deux ions à travers le coefficient de diffusion global suivant de l'électrolyte (t_+ et t_- sont les nombres de transport des deux ions) [5]:

$$D = \frac{2 D_+ D_-}{D_+ + D_-} = 2 t_- D_+ = 2 t_+ D_- \quad (F- 2)$$

- Comme il n'y a pas de réaction chimique en volume (c'est-à-dire dans l'électrolyte), le bilan de matière volumique pour chaque ion s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_+}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{N}_+ \\ \frac{\partial C_-}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{N}_- \end{cases} \quad \text{avec } N^+ \text{ et } N^- \text{ les flux des ions dans l'électrolyte} \quad (F- 3)$$

Soit en géométrie plane :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_+}{\partial t} = - \frac{\partial N_+}{\partial y} \\ \frac{\partial C_-}{\partial t} = - \frac{\partial N_-}{\partial y} \end{cases} \quad (\text{F- 4})$$

- On néglige les phénomènes de convection dans l'électrolyte. Donc chaque flux molaire de matière s'écrit (toujours en géométrie plane) :

$$\begin{cases} N_+ = - D_+ \frac{\partial C_+}{\partial y} - u_+ C_+ \frac{\partial V}{\partial y} \\ N_- = - D_- \frac{\partial C_-}{\partial y} + u_- C_- \frac{\partial V}{\partial y} \end{cases} \quad (\text{F- 5})$$

- On suppose de plus que la relation de Nernst-Einstein est vérifiée. D'où le système d'équation suivant :

$$\frac{\partial C_+}{\partial t} = D_+ \frac{\partial^2 C_+}{\partial y^2} + D_+ \frac{\mathcal{F}}{RT} \frac{\partial}{\partial y} \left(C_+ \frac{\partial V}{\partial y} \right) \quad (\text{F- 6a})$$

$$\frac{\partial C_-}{\partial t} = D_- \frac{\partial^2 C_-}{\partial y^2} - D_- \frac{\mathcal{F}}{RT} \frac{\partial}{\partial y} \left(C_- \frac{\partial V}{\partial y} \right) \quad (\text{F- 6b})$$

$$I = 0 \quad \text{pour } 0 \leq y \leq L \quad \text{et } t \leq 0 \quad (\text{F- 7a})$$

$$C = C^* \quad \text{pour } 0 \leq y \leq L \quad \text{et } t \leq 0 \quad (\text{F-7b})$$

$$V = 0 \quad \text{pour } 0 \leq y \leq L \quad \text{et } t \leq 0 \quad (\text{F-7c})$$

- **Bilan interfacial de matière à l'électrode négative** ($y = 0$) : ((la convention choisie ci-dessous est un courant négatif pour la décharge):

$$N_+ = - \frac{I}{2} \frac{I}{\mathcal{F}S} \quad (\text{F- 8a})$$

$$N_- = \frac{I}{2} \frac{I}{\mathcal{F}S} \quad (\text{F- 8b})$$

- **Bilan interfacial de matière à l'électrode positive** ($y = L$) :

$$N_+ = - \frac{3}{2} \frac{I}{\mathcal{F}S} \quad (\text{F-8c})$$

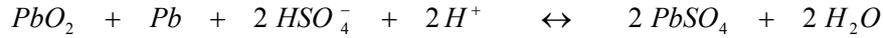
$$N_- = - \frac{I}{2} \frac{I}{\mathcal{F}S} \quad (\text{F-8d})$$

Les paramètres adimensionnels suivants sont identifiés pour la distance, le temps, la concentration, le courant et le potentiel (où \mathcal{F} est la constante de Faraday, T la température, t la

durée depuis le début de la décharge, I le courant qui traverse la batterie, I_C le courant correspondant au régime C et V le potentiel local dans électrolyte):

$$\begin{aligned} x &= \frac{y}{L} & \tau &= \frac{tD}{L^2} & c &= \frac{C}{C^*} \\ \psi &= \frac{I}{I_C} & \varphi &= \frac{\mathcal{F}}{RT}V \end{aligned} \quad (\text{F-9})$$

Le courant correspondant à un régime C de la batterie au plomb est déterminé à partir de la réaction bilan de cette dernière (bilan pour $2\mathcal{F}$) :



donc on consomme 1 mol d'électrolyte pour $1\mathcal{F}$) :
$$I_C = \frac{\mathcal{F}SLC^*}{3600} \quad (\text{F-10})$$

Les équations (F-6) aux dérivées partielles, (F-7) pour les conditions initiales et (F-8) pour les conditions aux limites forment mathématiquement la décharge de la batterie au plomb. Si on s'intéresse par exemple à une décharge à partir d'un état complètement chargé avec une commande en courant, cependant pas nécessairement constant dans le temps.

$$2t_- \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \text{cation dans l'électrolyte} \quad (\text{F-11a})$$

$$2t_+ \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \text{anion dans l'électrolyte} \quad (\text{F-11b})$$

$$\psi = 0 \quad (\text{F-12a})$$

$$c = 1 \quad \text{pour } 0 \leq x \leq 1 \text{ et } \tau \leq 0 \quad (\text{F-12b})$$

$$\varphi = 0 \quad \text{pour } 0 \leq x \leq 1 \text{ et } \tau \leq 0 \quad (\text{F-12c})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{t_-}{\tau_C} \psi \quad \text{à } x=0 \text{ (cation à l'électrode négative)} \quad (\text{F-13a})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{t_+}{\tau_C} \psi \quad \text{à } x=0 \text{ (anion à l'électrode négative)} \quad (\text{F-13b})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=1} = \frac{3t_-}{\tau_C} \psi \quad \text{à } x=1 \text{ (cation à l'électrode positive)} \quad (\text{F-13c})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=1} = \frac{t_+}{\tau_C} \psi \quad \text{à } x=1 \text{ (anion à l'électrode positive)} \quad (\text{F-13d})$$

Où τ_C est le temps adimensionnel correspondant à une heure (régime C):

$$\tau_C = \frac{3600 D}{L^2} \quad (\text{F-14})$$

τ_C est la constante de temps caractéristique des phénomènes de transport.

Dans cette première analyse, on considère comme c'est généralement admis qu'en régime constant, la chute de tension et donc la capacité pratique correspondent à une concentration très faible à l'électrode positive. On s'intéresse donc dans un premier temps uniquement au profil de concentration (les calculs de la tension et des profils de potentiel font l'objet du chapitre G).

II.2 Séparation des profils de concentration et de potentiel

L'électroneutralité de l'électrolyte, introduite dans les équations précédentes, permet quelques simplifications. D'abord la somme de (F-6a) et (F-6b), (F-8a) et (F-8b) et finalement (8c) et (8d) conduit à une série de nouvelles équations (F-15), (F-16a) et (F-16b) donnant les profils de concentration sans besoin de connaître les profils de potentiel:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (\text{F- 15})$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{t_+ - t_-}{2 \mathfrak{F}SD} I \quad (\text{F- 16a})$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=L} = \frac{3t_- + t_+}{2 \mathfrak{F}SD} I \quad (\text{F- 16b})$$

Ces équations conduisent après adimensionalisation aux équations (F-17), (F-18).

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{dans l'électrolyte} \quad (\text{F- 17})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{t_+ - t_-}{2 \tau_C} \psi \quad \text{pour } x=0 \text{ (à l'électrode négative)} \quad (\text{F- 18a})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=1} = \frac{t_+ + 3t_-}{2 \tau_C} \psi \quad \text{pour } x=1 \text{ (à l'électrode positive)} \quad (\text{F-18b})$$

Ces équations sont les mêmes que celles utilisées par Semenenko [6] car $t_+ + t_- = I$: (F-18a)

et (F-18b) peuvent s'écrire:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{2t_+ - 1}{2 \tau_C} \psi \quad \text{pour } x=0 \text{ (à l'électrode négative)} \quad (\text{F-18c})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=1} = \frac{t_+ + 3t_-}{2 \tau_C} \psi \quad \text{pour } x=1 \text{ (à l'électrode positive)} \quad (\text{F-18d})$$

Cependant, les équations originales (F-11), (F-12) et (F-13) contiennent plus d'informations qui seront exploitées pour le calcul des profils de potentiel et de la tension au chapitre G.

III Résultats et analyse de sensibilité du modèle simplifié

III.1 Paramètres du modèle

Un logiciel commercial, Comsol Multiphysics® [7], permettant une résolution numérique des équations différentielles basée sur les éléments finis a été utilisé pour les simulations numériques reportées dans ce chapitre. La formulation mathématique adimensionnelle précédente utilise deux paramètres adimensionnels: t_+ , τ_C pour la définition des profils de concentration, Un troisième paramètre lié à la capacité théorique de la batterie sera nécessaire pour décrire la valeur absolue du courant ou de la charge (voir la définition (2) de ψ comme I/I_C). Cependant, comme d'habitude pour les batteries, des courants relatifs (multiples du régime C) et des capacités relatives (multiples de capacité théorique) seront utilisés: la discussion suivante du modèle sera donc focalisée uniquement sur deux paramètres.

III.2 Profils de concentration

La Figure 1 représente un exemple de résultats numériques obtenus pour les paramètres suivants : $t_+ = 0,75$, $\tau_C = 1$.

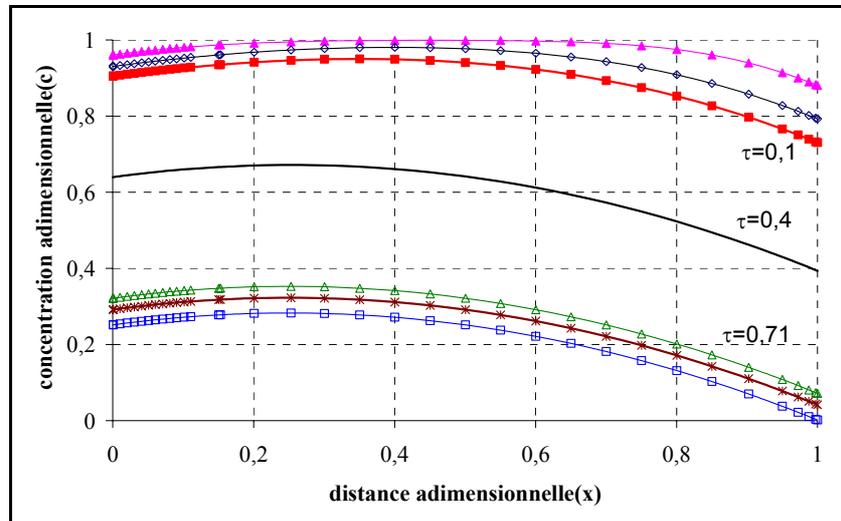


Figure 1 : variation de la concentration adimensionnelle (c) en fonction de la distance adimensionnelle entre les électrodes (x) à différents temps adimensionnels (τ) après le début d'une décharge à régime C ($\psi = -1$).
 ▲ $\tau = 0,02$; ◇ $\tau = 0,06$; ■ $\tau = 0,1$; — $\tau = 0,4$; △ $\tau = 0,71$; * $\tau = 0,75$; □ $\tau = 0,79$.

Comme attendu, la concentration diminue au cours de la décharge et plus rapidement à l'électrode positive. La fin de décharge correspond à une concentration très faible à cette électrode.

III.3 Analyse de sensibilité

Comme expliqué précédemment, seule l'influence des deux paramètres adimensionnels (t_+ et τ_C) est pertinente à étudier.

L'influence de τ_C est relativement facile à analyser. La Figure 2 illustre le fait que, sur les profils de concentration, changer la valeur de τ_C est équivalent à changer ψ .

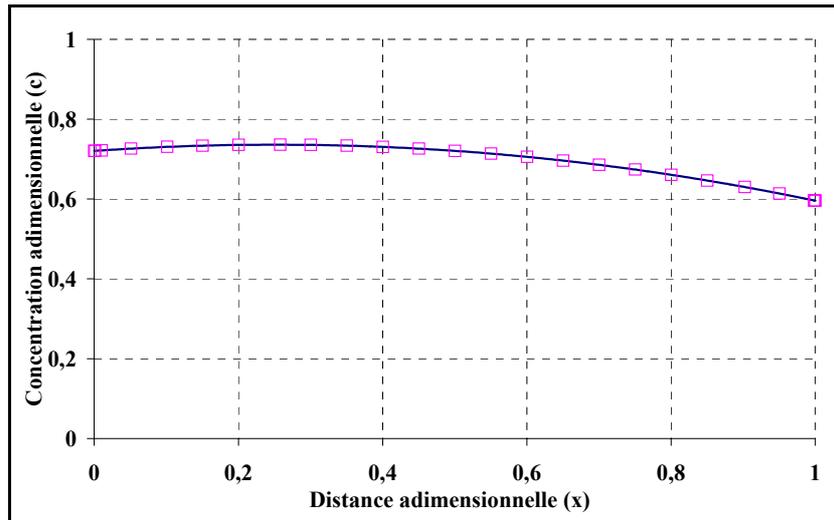


Figure 2 : variation de la concentration adimensionnelle (c) en fonction de la distance adimensionnelle entre les électrodes (x) à un temps adimensionnel $\tau = 0,8$ après le début d'une décharge pour deux séries de paramètres et deux courants adimensionnels différents. — $\psi = -0,5, \tau_C = 1$; \square $\psi = -1, \tau_C = 2$. $t_+ = 0,75$.

Ce comportement est bien compréhensible en regardant les équations définissant les profils de concentration (6) (3) et (7): τ_C apparaît toujours couplé avec le courant à travers l'expression ψ/τ_C .

Pour la comparaison avec les données expérimentales, l'évolution de la capacité à différents régimes de décharge est souvent utilisée. La discussion suivante de la Figure 3 utilise le modèle avec comme critère de fin de décharge une concentration interfaciale adimensionnelle à l'électrode positive inférieure à 0,01. Dans cette figure, l'évolution de la capacité pratique avec le régime de décharge est présentée pour deux valeurs différentes de τ_C . Une troisième courbe est également tracée afin de montrer que la seconde est simplement la translation de la première le long de l'axe des régimes.

Dans l'exemple de la Figure 3, la translation sur l'axe logarithmique des régimes de la première courbe (avec $\tau_C = 1$) nécessaire pour obtenir la seconde (avec $\tau_C = 0,2$) est égale à $-\log(5)$.

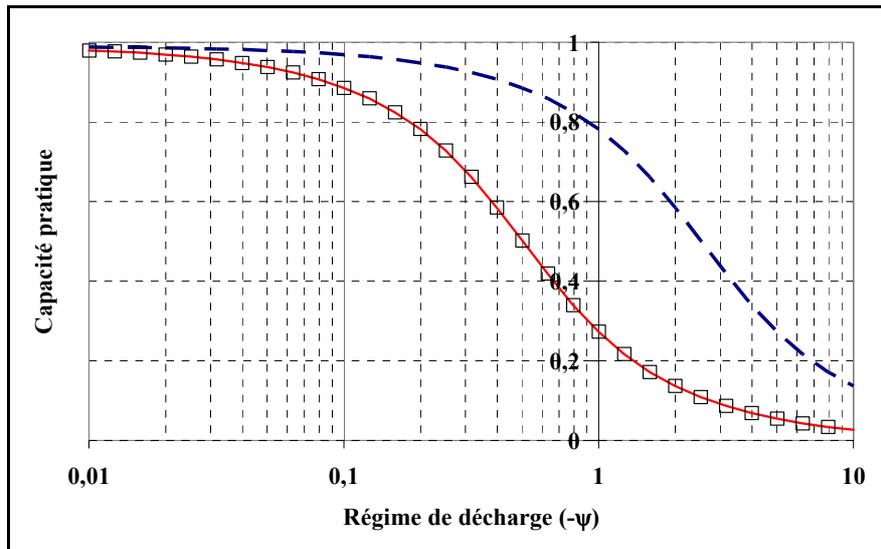


Figure 3 : variation de la capacité pratique simulée (valeur relative) en fonction du courant adimensionnel (ψ , régime de décharge multiple du régime C) pour $t^+ = 0,75$ et deux valeurs de τ_c . Le critère de fin de décharge est une concentration interfaciale adimensionnelle à l'électrode positive inférieure à 0,01. -- $\tau_c = 1$; — $\tau_c = 0,2$ ligne continue. \square : résultat de la translation de la courbe -- $\tau_c = 1$ sur l'axe logarithmique des ψ par une valeur de $-\log(5)$.

Si on se souvient de la discussion précédente sur l'influence du paramètre τ_c sur les profils de concentration (identiques pour la même valeur de ψ/τ_c), les deux courbes de capacité pratique sont en effet translatées du rapport des deux valeurs de τ_c (précisément $\log(\tau_{c,2}/\tau_{c,1})$). Cette analyse montre que le modèle est très sensible aux valeurs de τ_c , car une modification de ce paramètre affecte proportionnellement la gamme des régimes de décharge.

Le dernier paramètre à étudier est t_+ . Malgré le fait qu'il représente le nombre de transport du proton dans la solution d'acide sulfurique et que des valeurs pourraient être obtenues à partir de la littérature, l'étude de sensibilité du modèle sera faite sur toute la gamme: entre 0 et 1, L'influence sur les profils de concentration est étudiée sur la Figure 4.

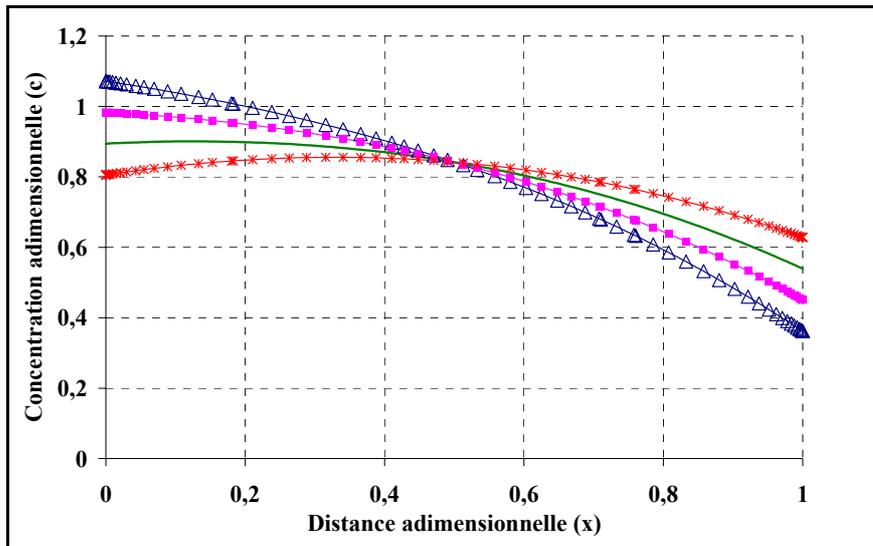


Figure 4 : variation de la concentration adimensionnelle (c) en fonction de la distance adimensionnelle entre les électrodes (x) à un temps adimensionnel égal à $\tau = 0,2$ après le début d'une décharge à régime C ($\psi = 1$) à différentes valeurs de t_+ avec $\tau_c = 1$. * $t_+ = 0,8$; — $t_+ = 0,6$, ■ $t_+ = 0,4$; △ $t_+ = 0,2$.

Elle montre que l'influence de t_+ sur les profils de concentration est moins évidente que pour le paramètre précédent et elle n'est pas la même aux deux électrodes. L'allure des profils de concentration change avec la valeur de t_+ : par exemple, les profils de concentration sont sous forme de cloche uniquement pour $t_+ > 0,5$, ce qui est accord avec les équations (7c) et (7d).

La Figure 5 montre l'influence de t_+ sur les courbes de capacité pratique.

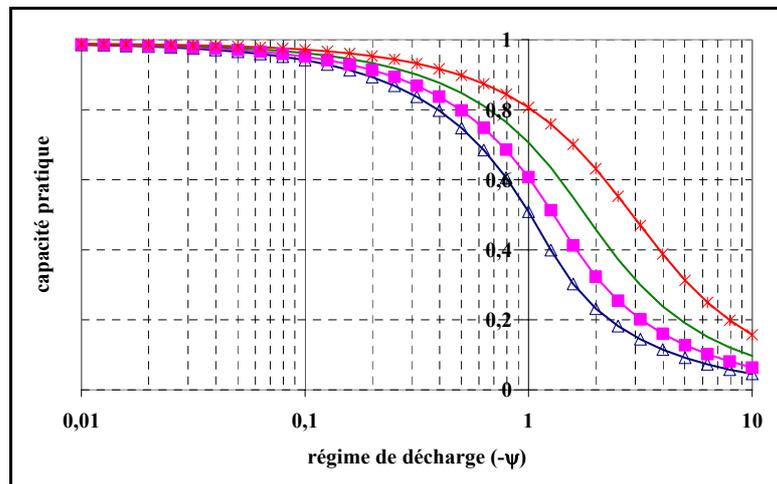


Figure 5 : variation de la capacité pratique simulée (valeur relative) en fonction du courant adimensionnel ($-\psi$, régime de décharge multiple du régime C) pour différentes valeurs de t_+ avec $\tau_c = 1$. Le critère de fin de décharge est une concentration interfaciale adimensionnelle à l'électrode positive inférieure à 0,01. * $t_+ = 0,8$; — $t_+ = 0,6$, ■ $t_+ = 0,4$; △ $t_+ = 0,2$.

Malgré le fait qu'une translation simple et exacte ne peut pas être cherchée entre ces courbes (à cause des équations), la comparaison entre les courbes translatsés à différents t_+ est néanmoins intéressante. La Figure 6 présente un exemple d'une telle translation pour la comparaison entre les courbes pour t_+ égal à 0,6 et 0,8.

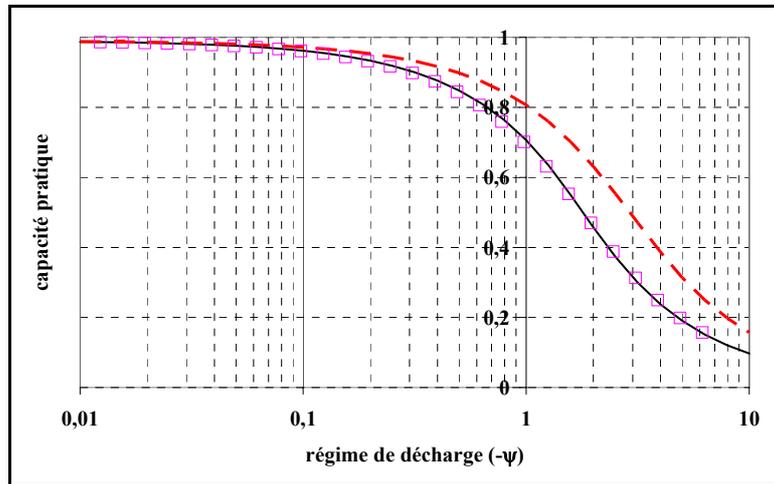


Figure 6 : variation de la capacité pratique simulée (valeur relative) en fonction du courant adimensionnel ($-\psi$, régime de décharge multiple du régime C) pour différentes valeurs de t_+ avec $\tau_C = 1$. Le critère de fin de décharge est une concentration interfaciale adimensionnelle à l'électrode positive inférieure à 0,01. --- $t_+ = 0,8$; — $t_+ = 0,6$. \square : translation de la première courbe (--- $t_+ = 0,8$) sur l'axe logarithmique des ψ d'une valeur de $-0,21$.

Dans l'exemple de la Figure 6, la translation nécessaire sur l'axe logarithmique des régimes afin d'obtenir une courbe très similaire à la seconde courbe (avec $t_+ = 0,6$) à partir de la première (avec $t_+ = 0,8$) est égale à $-0,21$, Contrairement à τ_C , cette valeur ne peut pas être facilement reliée aux équations. Cependant, l'étude de cette translation graphique pour chaque valeur de t_+ , conduit à une expression approximative de la translation qui tient compte de presque toute la différence entre deux courbes: $(0,7 t_{+,2}^2 + 0,1 t_{+,2}) - (0,7 t_{+,1}^2 + 0,1 t_{+,1})$

Ceci montre qu'en ce qui concerne les profils de concentrations les deux paramètres τ_C et t_+ sont finalement couplés dans ce modèle et ne peuvent pas être déterminés séparément. Par exemple, sur les courbes de capacité pratique, leur influence résulte à un paramètre global de

$$f_{trans} = 0,7 t_{+,2}^2 + 0,1 t_{+,2} - 0,7 t_{+,1}^2 - 0,1 t_{+,1} + \log\left(\frac{\tau_{cc,2}}{\tau_{cc,1}}\right)$$

translation:

Dans le modèle simplifié, le sens physique de t_+ est le nombre de transport du proton dans l'électrolyte. Dans le modèle cette valeur est considérée comme une constante, ce qui n'est pas le

cas pour l'acide sulfurique, l'électrolyte a une composition qui change beaucoup au cours de la décharge. Cette approximation est justifiée dans un modèle simplifié; elle est par contre moins défendable dans des modèles très compliqués. Néanmoins, cette approximation est souvent prise dans la littérature ([8,9] et les références qui y sont citées) avec une valeur de 0,72. D'autres données bibliographiques (par exemple la valeur à dilution infinie est de 0,87, [10]) donnent des valeurs différentes mais toujours dans la gamme (0,7-0,9). Nous fixons dans le cadre de cette étude $t_+ = 0,75$ dans un premier temps (cf. discussion chapitre G)

Finalement, si le modèle simplifié décrit correctement la décharge, on doit pouvoir ajuster les données expérimentales au modèle par une translation et déduire la valeur de τ_C .

IV Validation expérimentale du modèle simple

IV.1 Analyse de données de la littérature

La comparaison entre le modèle et les données expérimentales est réalisée à travers les différentes données de fabricants correspondant à 5 batteries de tailles variées: capacités nominales entre 5 et 450 Ah (voir détails dans les références cités dans la légende de la figure 8, [11-14]).

La plupart des données de fabricants disponibles sont des capacités pratiques en fonction du régime de décharge.

Pour aboutir à une bonne comparaison avec le modèle et au regard des données des fabricants, une première difficulté est rencontrée concernant le fait que la capacité théorique n'est presque jamais disponible: souvent les capacités et les régimes sont donnés relativement à la capacité nominale, qui correspond à la capacité à faible régime de décharge (autour de 10 heures de décharge). Cependant ce régime n'est pas suffisamment lent pour approcher la capacité théorique utilisée dans le modèle, qui est la capacité obtenue à un régime infiniment faible. Dans ce qui suit, afin de surmonter cette difficulté nous avons utilisé pour la capacité théorique de référence une valeur de capacité extrapolée à courant nul à partir d'une relation supposée linéaire à faibles régimes entre la capacité et le régime et en utilisant les données fabricants aux deux régimes les plus faibles. Par exemple, les données des fabricants d'une batterie VRLA 105 Ah [14] donnent une capacité pratique de 110,4 Ah pour un régime de décharge de 24 h et 104,4 Ah pour un régime de décharge de 12 h. La relation supposée linéaire entre la capacité et le régime donne une capacité théorique de 117,1 Ah.

En utilisant cette méthode pour toutes les batteries étudiées la figure 7 présente les données des fabricants de l'évolution de la capacité pratique avec le régime de décharge.

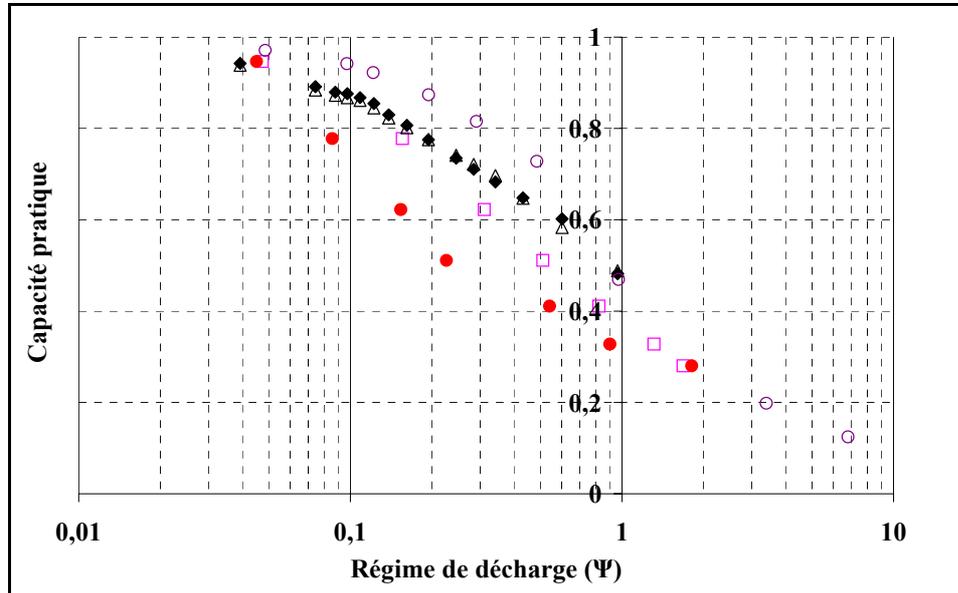


Figure 7 : variation de la capacité pratique expérimentale (valeur relative) en fonction du régime de décharge (Ψ , régime de décharge multiple du régime C) pour cinq batteries au plomb commerciales différentes : ○ VRLA 5 Ah [11] ; ● VRLA 10 Ah [12] ; ◆ VRLA 105 Ah [12] ; Δ VRLA 155 Ah [13] ; □ ouverte 350 Ah [14]. Les capacités théoriques utilisées (voir le texte pour la procédure de détermination) sont respectivement: 5,1 ; 11 ; 117 ; 165 ; 450 et 0,6 Ah. Le critère de fin de décharge est fixé à 1,8 V/cellule pour les VRLA 105 et 155 Ah, tandis que la tension de coupure a été adaptée pour les autres batteries.

Elle montre qu'avec des axes relatifs de capacités et de régimes les données sont assez similaires malgré la diversité en technologie et en taille des exemples choisis.

La gamme de régimes n'est par contre pas assez large pour pouvoir utiliser ces données pour l'ajustement correct du modèle.

IV.2 Données expérimentales

IV.2.1 Protocole expérimental

Des expériences ont été réalisées sur une batterie VRLA 4V, 0,5Ah afin d'obtenir la capacité en fonction du régime sur une gamme plus large. La charge de la batterie a été réalisé en deux phases : courant constant $C/10$ jusqu'à 4,9 V puis maintenir cette tension constante (cf. chapitre B § II.1.1) jusqu'à une valeur de courant $C/5000$. La décharge a été réalisée à chaque régime jusqu'à une tension adaptée (par exemple 3,6V pour $C/100$ et 2,8 V pour 3 C). La tension seuil en décharge est choisie de manière à récupérer le maximum de capacité à un régime donnée (pente maximale de la tension en fonction du temps en fin de décharge).

IV.2.2 Comparaison résultats expérimentaux – littérature

La Figure 8 présente les données expérimentales obtenues en comparaison avec les données de la littérature déjà présentées dans la Figure 7.

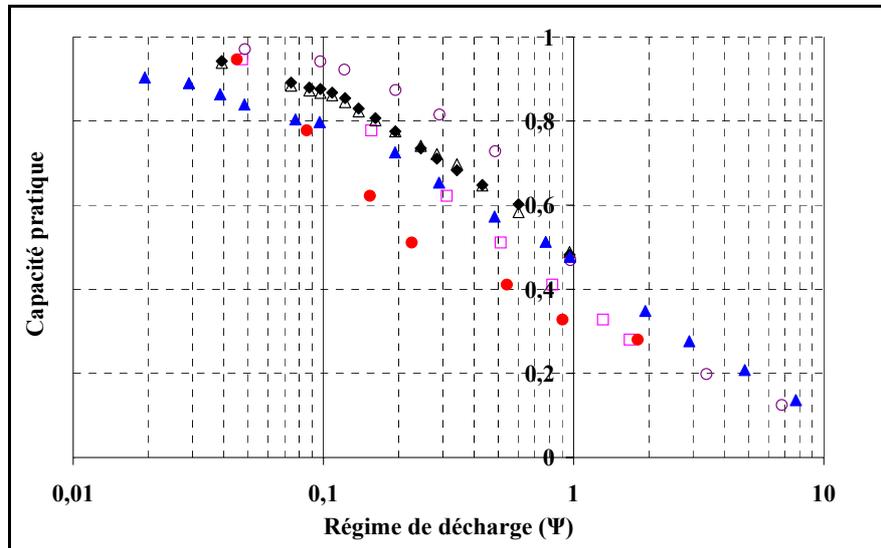


Figure 8 : variation de la capacité pratique expérimentale (valeur relative) en fonction du régime de décharge (ψ , régime de décharge multiple du régime C) pour six batteries au plomb commerciales différentes : \circ VRLA 5 Ah [11] ; \bullet VRLA 10 Ah [12] ; \blacklozenge VRLA 105 Ah [12] ; \triangle VRLA 155 Ah [13] ; \square ouverte 350 Ah [14] ; \blacktriangle VRLA 0,5Ah (données expérimentales). Les capacités théoriques utilisées (voir le texte pour la procédure de détermination) sont respectivement: 5,1 ; 11 ; 117 ; 165 ; 450 et 0,6 Ah. Le critère de fin de décharge est fixé à 1,8 V/cellule pour les VRLA 105 et 155 Ah, tandis que la tension de coupure a été adaptée pour les autres batteries.

La Figure 8 montre que l'allure de la courbe expérimentale est semblable à celles des données de la littérature.

IV.3 Confrontation modèle simplifié

IV.3.1 Première analyse

Une première analyse a été réalisée à partir des données expérimentales. La Figure 9 présente, les courbes simulées et expérimentales de capacité pratique en fonction du régime.

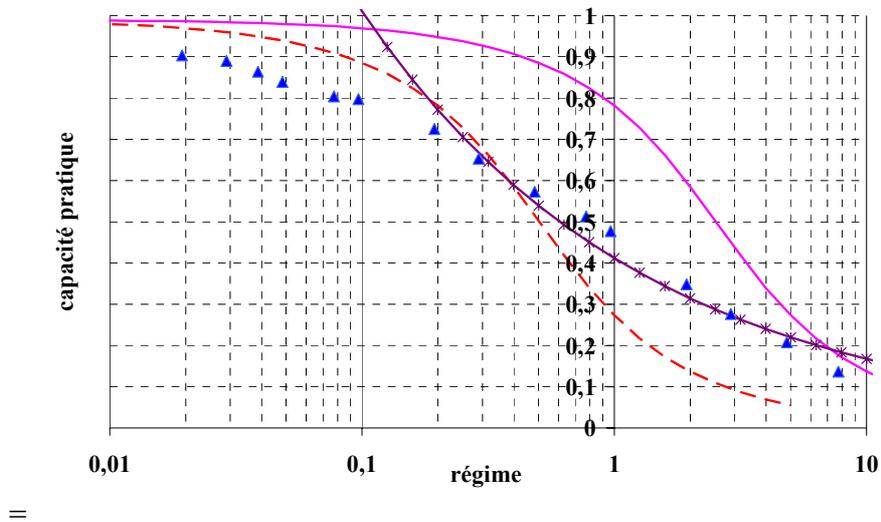


Figure 9: Variations de la capacité pratique (valeur relative) en fonction du courant adimensionnel (ψ , régime de décharge multiple du régime C) pour les données expérimentales pour la VRLA 0.5 Ah (\blacktriangle) et le modèle ($- -$). La capacité théorique utilisée pour les données fabricants (voir texte pour procédure de détermination) est 0.6 Ah. Le critère de fin de décharge est une tension de coupure adaptée pour les données expérimentales et une concentration interfaciale adimensionnelle à la positive inférieure 0.01 pour le modèle. Les paramètres du modèle sont $t_+ = 0,75$, $\tau_C = 1$. Une troisième courbe présente la translation de la courbe simulée par $-0,7$ selon l'axe des régimes ($- - -$). La dernière courbe (avec le symbole $- * -$) montre le modèle de Peukert ajusté aux données expérimentales avec un régime supérieur à 0,1: $0,4^* (-\psi)^{-0,39}$

Cette figure montre que l'allure de la courbe simulée avec le modèle simplifié est différente de celle obtenue expérimentalement si on considère une large gamme de régimes. Une translation n'est pas dans ce cas suffisante pour rendre compte des données expérimentales même si le modèle simple donne les mêmes limites que les données expérimentales.

Cependant, pour les mêmes données, le modèle de Peukert ne donne pas non plus des résultats satisfaisants. Le modèle simple donne les mêmes capacités limites que les données expérimentales, il est de ce fait plus performant que le modèle de Peukert.

IV.3.2 Temps caractéristique τ_C variable

Si on essaye d'ajuster le modèle avec juste une translation (cf. § III) on aura un τ_C faible pour des régimes de décharge faibles et un τ_C élevé pour des régimes de décharge élevés.

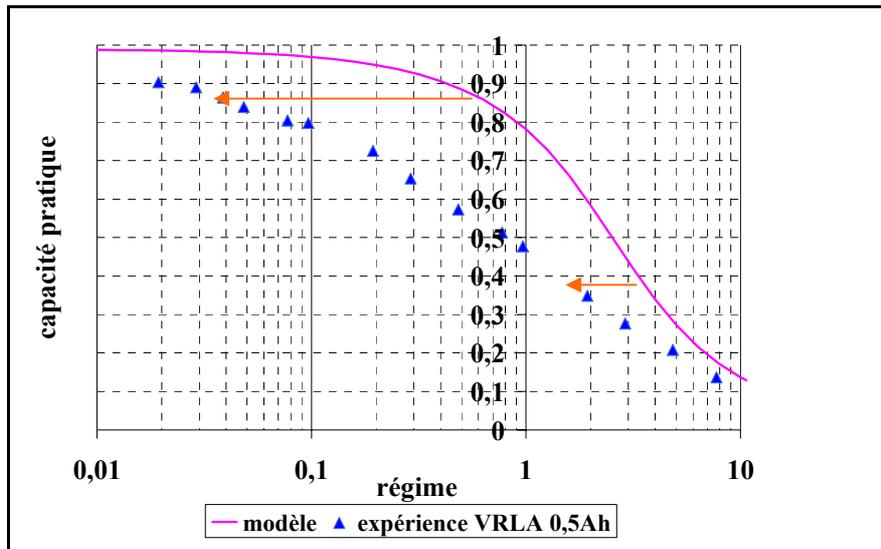


Figure 10: Variations de la capacité pratique (valeur relative) en fonction du courant adimensionnel (ψ , régime de décharge multiple du régime C) pour les données expérimentales pour la VRLA 0.5 Ah et le modèle. La capacité théorique utilisée pour les données fabricants (voir texte pour procédure de détermination) est 0.6 Ah. Le critère de fin de décharge est une tension de coupure adaptée pour les données expérimentales et une concentration interfaciale adimensionnelle à la positive inférieure 0,01 pour le modèle. Les paramètres du modèle sont $t_+ = 0,75$, $\tau_C = 1$.

Afin de rendre compte des résultats expérimentaux un τ_C variable en fonction de l'état de décharge est possible. Ceci correspond physiquement à une variation du coefficient de diffusion à cause d'une variation de la porosité ou de la concentration d'acide en fonction de l'état de charge (cf.V.5)

V Modification du modèle simplifié

V.1 Description mathématique

On reprend les équations précédentes on pose $\tau = \frac{t D_0}{L_0^2}$ avec D_0 le coefficient de diffusion initial (à l'état chargé).

$$\text{L'équation (F-15) donne } \frac{\partial C}{\partial \tau \frac{L_0^2}{D_0}} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (\text{F- 19})$$

$$\text{Si on considère } \tau_C = \frac{3600 D}{L^2} \text{ et } \tau_{CC} = \frac{3600 D_0}{L_0^2}$$

On obtient :

$$\text{L'équation (F-6) devient } \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\tau_c}{\tau_{CC}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{F- 20})$$

Les conditions aux limites restent les mêmes que le §II mais avec τ_c variable.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{t_+ - t_-}{2 \tau_c} \Psi \quad (\text{F- 21})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{3 t_- + t_+}{2 \tau_c} \Psi \quad (\text{F- 22})$$

V.2 Loi de variation de τ_c

Nous avons introduit une variation du temps caractéristique τ_c en fonction de l'état de charge.

Afin de trouver choisir une fonction mathématique pour cette variation, une première analyse consiste à étudier la variation du vecteur de translation de la courbe simulée pour avoir la courbe expérimentale en fonction de la capacité pratique et donc de l'état de décharge maximal à un régime donné. Les résultats sont présentés dans la Figure 11

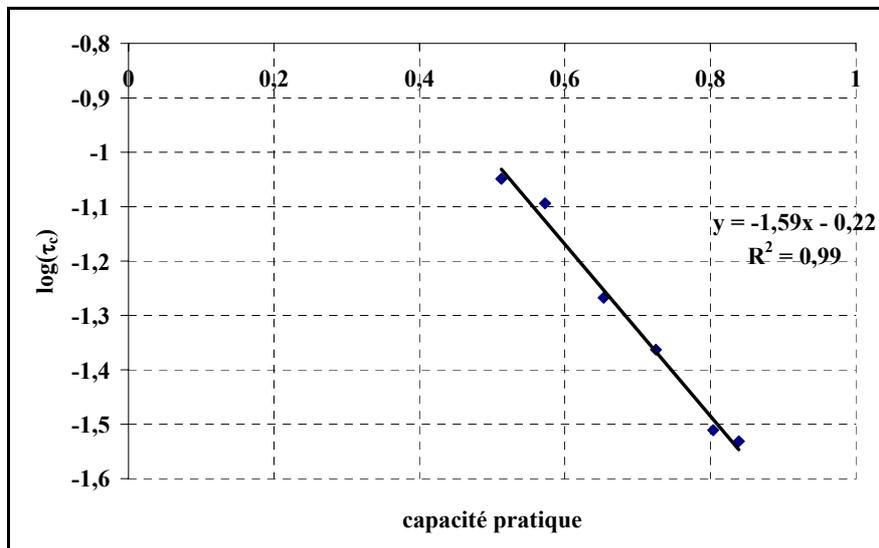


Figure 11 : translation de la courbe capacité pratique simulée pour l'ajuster aux données expérimentales
 Cette figure montre l'existence d'une relation linéaire entre la translation sur un axe logarithmique et la capacité pratique.

On peut dès lors choisir une loi de variation de type:

$$\tau_c = \tau_{cc} 10^{(-\beta \text{SOD})}$$

Avec $\tau_{cc} = \frac{3600 D_0}{L_0^2}$ et correspond à τ_c à l'état chargé; SOD, l'état de décharge et β un paramètre ajustable. L'ordre de grandeur de β sera entre 1 et 2 mais l'ajustement doit se faire sur des courbes simulées en tenant compte du modèle modifié.

V.3 Analyse de sensibilité

Les résultats de l'analyse de sensibilité du modèle au paramètre β sont représentés dans la.

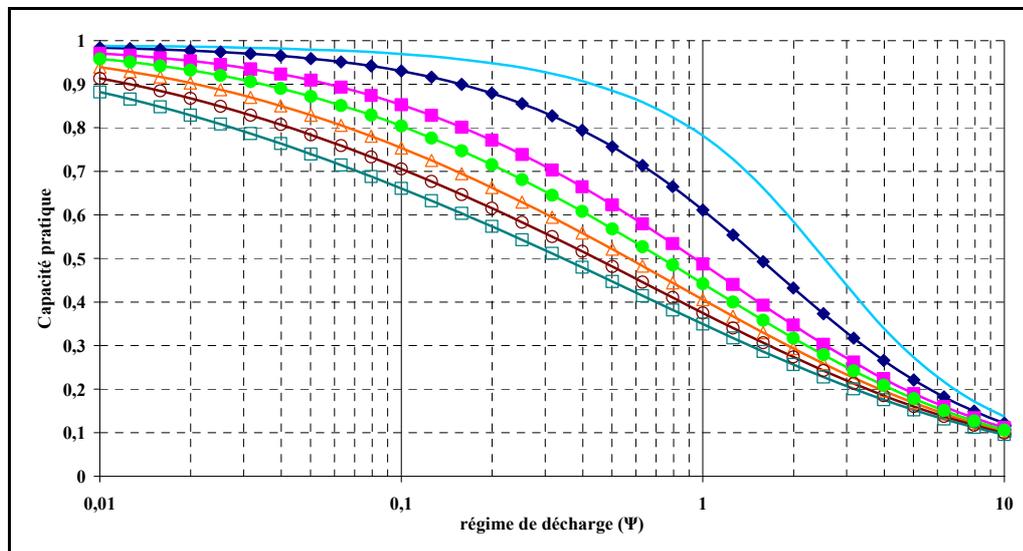


Figure 12 : variation de la capacité pratique simulée (valeur relative) en fonction du courant adimensionnel (ψ , régime de décharge multiple du régime C). Critère de fin de décharge : concentration interfaciale adimensionnelle à l'électrode positive inférieure à 0,01. Les paramètres du modèle sont $t_+ = 0,75$, $\tau_{cc} = 1$, les valeurs de β sont : — $\beta=0$; \blacklozenge $\beta=0,5$; \blacksquare $\beta=1$; \bullet $\beta=1,25$; \blacktriangle $\beta=1,5$; \circ $\beta=1,75$; \square $\beta=2$.

On remarque d'après cette figure que la valeur de β a une grande influence sur la forme de la courbe capacité pratique en fonction du temps.

Pour faciliter l'ajustement des paramètres de ces courbes nous les avons translatées pour avoir un point commun : une capacité pratique=0,6 pour $\psi=1$. Les résultats sont présentés dans la Figure 13.

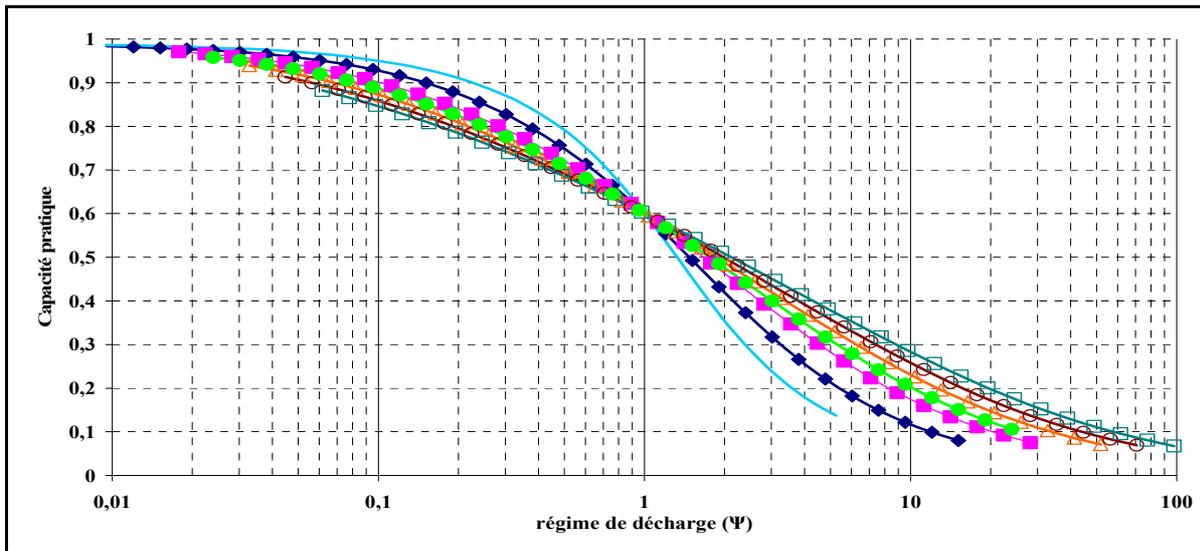


Figure 13 : variation de la capacité pratique simulée (valeur relative) en fonction du courant adimensionnel ($-\psi$, régime de décharge multiple du régime C). Critère de fin de décharge : concentration interfaciale adimensionnelle à l'électrode positive inférieure à 0,01. Les paramètres du modèle sont $t_+ = 0,75$, $\tau_{CC} = 1$, les valeurs de β sont : $\beta=0$; $\beta=0,5$; $\beta=1$; $\beta=1,25$; $\beta=1,5$; $\beta=1,75$; $\beta=2$; courbes translats respectivement par $-0,28$; $-0,02$; $0,25$; $0,38$; $0,515$; $0,65$; $0,79$.

V.4 Ajustement des paramètres du modèle

Nous avons translaté également les données expérimentales par 0,39 afin que la courbe passe également par le point (1 ; 0,6). Les résultats sont présentés dans la Figure 14.

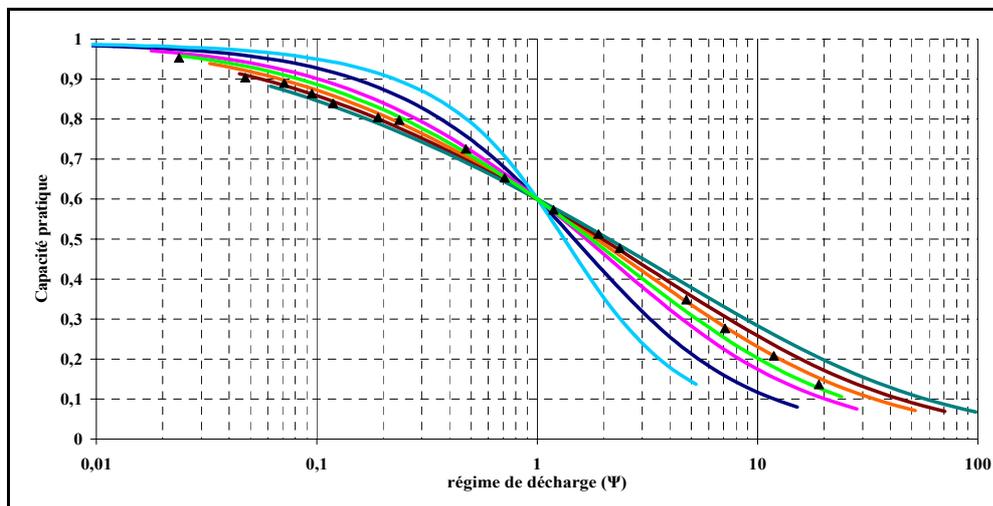


Figure 14: Variations de la capacité pratique (valeur relative) en fonction du courant adimensionnel ($-\psi$, régime de décharge multiple du régime C). Le critère de fin de décharge est une concentration interfaciale adimensionnelle à la positive inférieure 0,01. Les paramètres du modèle sont $t_+ = 0,75$, $\tau_{CC} = 1$, les valeurs de β sont : $\beta=0$: $---$; $\beta=0,5$: $---$; $\beta=1$: $---$; $\beta=1,25$: $---$; $\beta=1,5$: $---$; $\beta=1,75$: $---$; $\beta=2$: $---$; courbes translatsées respectivement par $-0,28$; $-0,02$; $0,25$; $0,38$; $0,515$; $0,65$; $0,79$, points expérimentaux \blacktriangle translatsés de 0,39

La Figure 14 montre une très bonne corrélation entre le modèle et les données expérimentales avec une valeur de paramètre β compris entre 1,25 et 1,75.

Dans ce qui suit nous avons choisi de prendre $\beta=1,5$ ce qui correspond à une valeur de $\tau_{CC}=10^{0,125} \sim 1,3$.

V.5 Sens physique des paramètres

Le paramètre τ_{CC} est le temps caractéristique apparent des phénomènes de transport dans l'électrolyte à l'état chargé. Il est lié à un coefficient de diffusion apparent et une distance inter-électrodes apparente ($\tau_C = 3600 * D_{app} / L_{app}^2$). Ces valeurs apparentes moyennent les phénomènes de transport dans les différents matériaux poreux de la batterie au plomb. Ces coefficients n'ont pas un sens physique direct: le lien avec les différents caractéristiques physiques de la batterie (dimensions, porosité, conductivité etc..) n'est pas connu. Cependant, une discussion sur l'ordre de grandeur est possible. La distance inter-électrodes apparente est de l'ordre de 1 mm. Ceci conduit à un coefficient de diffusion apparent de l'ordre $4.10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, dans la même gamme que les valeurs de la littérature [9,15]. L'utilisation d'un temps caractéristique variable en fonction de l'état de décharge est indispensable pour caractériser et décrire correctement la décharge. Ce temps caractéristique est fonction des paramètres apparents et aussi de la variation de la porosité au cours de la décharge. A l'état chargé, SOD faible, τ_C est élevé. Ceci correspond à un coefficient de diffusion réel élevé. Ce qui est en accord avec une porosité plus élevée à l'état chargé et inversement à l'état déchargé.

V.6 Expérience qualitative de validation

V.6.1 Introduction

Cette expérience a pour but de vérifier la réalité physique de la dépendance du temps caractéristique du transport de matière en fonction de l'état de décharge. Elle consiste à observer le temps de retour à l'équilibre à différents états de décharge.

V.6.2 Protocole expérimental

L'expérience consiste à imposer des périodes de repos à état de charge partiel. Nous avons choisi une décharge à régime 0,5C avec un repos de 2h après chaque ¼ h de décharge. La fin de décharge correspond à une tension de 1,6 V/él. La batterie utilisée est une batterie étanche VRLA,

0,5Ah, 4V. La batterie est choisie de faible capacité afin de pouvoir effectuer des décharges à régimes élevés. Les résultats sont représentatifs d'autres types et tailles de batteries (cf. Figure 8). Le protocole de la charge est celui décrit au IV.2.1.

V.6.3 Résultats

Les résultats de cette expérience sont présentés dans la Figure 15.

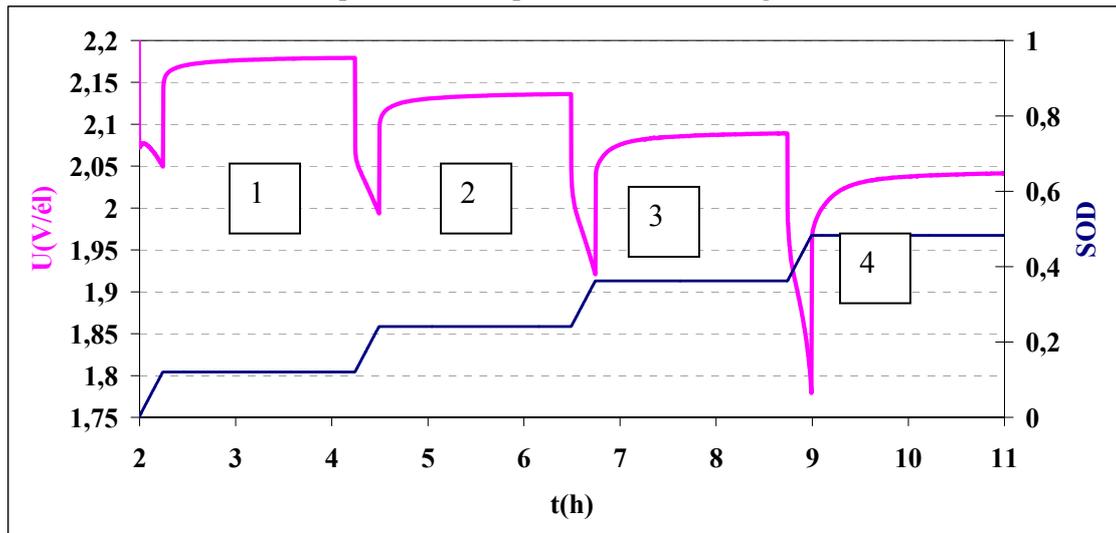


Figure 15: Décharge d'une batterie VRLA 0,5 Ah à régime 0,5 C, avec 2 h de repos tous les ¼ h de décharge

Nous remarquons d'après cette figure que le retour à l'équilibre n'est pas immédiat ce qui confirme la limitation par les phénomènes de transport de matière. Nous avons choisi le temps pour lequel la pente est inférieure à 15mV/h pour caractériser ce retour à un l'équilibre. Le tableau suivant regroupe les résultats :

Etape	Etat de décharge théorique	Temps équilibre (h)
1	12,5%	0,94
2	25%	1,34
3	37,5%	1,97
4	50%	>2

Tableau 1 : temps de retour à un quasi-équilibre (pente de la tension < 15 mV/h) à état de décharge partiel à 0,5C

Ce tableau montre que le temps de retour à l'équilibre augmente lorsque l'état de décharge augmente ce qui est en accord avec un temps caractéristique des phénomènes de transport de matière qui augmente dans le même sens.

VI Conclusion

Les résultats de ce travail montrent que les performances en décharge peuvent être bien décrites avec un modèle simplifié qui ne tient pas compte directement des phénomènes ayant lieu dans les volumes des électrodes. Il est suffisant d'utiliser un temps caractéristique des phénomènes de transport dans la batterie, combinant un coefficient diffusion apparent et une distance inter-électrodes apparente et qui varie en fonction de l'état de décharge.

Nous avons un modèle simple à trois paramètres très performant. Un des paramètres est fixé ($t_+ = 0,75$). Les deux autres sont déterminables simplement. Sa performance a été validé pour une décharge à courant constant sur la capacité en fonction du régime pour une large gamme de courants. Même si le sens physique n'est pas direct pour certains paramètres; le modèle reste très utile pour comprendre l'influence des phénomènes de transport sur les performances de la batterie. Un modèle avec presque 30 paramètres n'est pas meilleur pour une telle compréhension. Le temps caractéristique obtenu des phénomènes de transport de matière (environ une heure) est très différent en ordre de grandeur d'une seconde, période correspondante à 1 Hz la fréquence caractéristique du courant pulsé. Les phénomènes de transport de matière ne permettent donc pas de rendre compte de l'influence du courant pulsé dans ce domaine de fréquence avec un régime de charge normal. Seul un régime de l'ordre de 100C aurait une influence sur les profils de concentration pendant un pulse de courant à fréquence 1 Hz. Ceci met en cause des hypothèses de certains auteurs qui relient les bénéfices du courant pulsé à une modification des profils de concentration.

Les équations initiales du modèle contiennent plus d'informations qui peuvent être exploitées pour le calcul des profils de potentiel et de la tension. Ceci fait l'objet du chapitre G.

Références

-
- [1] D. Berndt, *Maintenance free batteries, a handbook of battery technology*, 2nd ed., Research Studies Press Ltd., Somerset, England, 1997.
 - [2] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 2002.
 - [3] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry 1: Ionics*, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1998.
 - [4] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.

- [5] J.S. Newman, *Electrochemical systems*, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1991.
- [6] M.G. Semenenko, *J. Power Sources* 160 (2006) 681.
- [7] <http://www.comsol.com/>
- [8] V. Srinivasan, G.Q. Wang, C.Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A316.
- [9] A. Tenno, R. Tenno, T. Suntio, *J. Power Sources*, 111 (2002) 65.
- [10] R. Linde, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83th ed., CRC Press, 2002-2003.
- [11] Ref. 6, fig. 24.21, p. 24-19.
- [12] <http://www.powerstream.com/BB.htm>
- [13] http://www.elektrotec-berlin.de/download/eng/marathon_ft_ti.pdf
- [14] Ref. 5, p. 132.
- [15] A. Alavyoon, A. Eklund, F. H Bark, R.I Karlsson and D.Simonsson, *Electrochim. Acta*, 36 (1991), 2153

Chapitre G

Modélisation des profils de potentiel et de la tension

Sommaire

I	Introduction	161
II	Modèle à τ_c variable, profils de potentiels	161
III	Résultats du modèle et analyse de sensibilité	163
III.1	Exemple de résultats du modèle	163
III.2	Analyse de sensibilité	165
III.3	Confrontation avec l'expérience	165
IV	Modèle modifié : introduction des écarts à l'idéalité thermodynamique	166
IV.1	Modification du modèle	166
IV.2	Ajustement à partir des données de la littérature	167
IV.1.1	Calcul des écarts à l'idéalité	167
IV.1.2	Utilisation pour l'ajustement du modèle.....	168
IV.3	Ajustement à partir de l'expérience	169
IV.2.1	Relation entre les deux écarts à l'idéalité	169
IV.2.2	Relation entre les concentrations interfaciales et l'état de décharge normalisé 170	
IV.2.3	Fonction d'ajustement.....	171
IV.4	Résultats du modèle modifié à différents régimes	173
V	Confrontation avec l'expérience	177
V.1	Résultats expérimentaux	177
V.1.1	Résultats à différents régimes de décharge	177
V.1.2	Comportement à régime rapide	178
V.2	Ajustement du paramètre r	179
V.3	Comparaison du modèle à l'expérience à différents régimes	180
VI	Conclusion	182
	Références	182

I Introduction

Cette partie du travail consiste à continuer le développement du modèle afin de rendre compte de la variation de la tension de la batterie et des profils de potentiels au cours d'une décharge à courant constant.

II Modèle à τ_c variable, profils de potentiels

Nous gardons les mêmes hypothèses et équations de transport que celles écrites dans le chapitre F §II notamment l'hypothèse d'idéalité dans un premier temps (activité = concentration et relation de Nernst-Einstein).

On rappelle les expressions des variables adimensionnelles pour la distance, le temps, la concentration, le courant et le potentiel :

$$x = \frac{y}{L} \quad \tau = \frac{t D}{L^2} \quad c = \frac{C}{C^*}$$

$$\psi = \frac{I}{I_C} \quad \varphi = \frac{\mathcal{F}}{RT} V$$

et le temps caractéristique $\tau_c = \tau_{CC} 10^{-\beta SOD}$ avec $\tau_{CC} = \frac{3600 D_0}{L^2}$.

Avec : L la distance inter électrodes,

\mathcal{F} la constante de Faraday,

T la température,

t la durée depuis le début de la décharge,

C^* la concentration initiale à l'état chargé,

I le courant qui traverse la batterie,

I_C le courant correspondant au régime C,

V le potentiel local dans l'électrolyte,

SOD l'état de décharge (state of discharge),

D le coefficient de diffusion de l'électrolyte et D_0 sa valeur à l'état chargé,

β un paramètre ajustable.

Les phénomènes de transport dans l'électrolyte peuvent être décrits selon les équations suivantes reliant les profils de potentiel et de concentration.

$$2 t_- \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\tau_c}{\tau_{CC}} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right] \quad (\text{cation dans l'électrolyte}) \quad (\text{G-1a})$$

$$2 t_+ \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\tau_C}{\tau_{CC}} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right) \quad (\text{anion dans l'électrolyte}) \quad (\text{G-1b})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{t_-}{\tau_C} \psi \quad \text{à } x = 0 \text{ (cation à l'électrode négative)} \quad (\text{G-2a})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{t_+}{\tau_C} \psi \quad \text{à } x = 0 \text{ (anion à l'électrode négative)} \quad (\text{G-2b})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=1} = \frac{3 t_-}{\tau_C} \psi \quad \text{à } x = 1 \text{ (cation à l'électrode positive)} \quad (\text{G-2c})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=1} = \frac{t_+}{\tau_C} \psi \quad \text{à } x = 1 \text{ (anion à l'électrode positive)} \quad (\text{G-2d})$$

Où t_+ et t_- sont les nombres de transport de l'anion et du cation dans l'électrolyte.

Comme nous l'avons vu au chapitre F, les équations (G-1) et (G-2) permettent de calculer les profils de concentration indépendamment du potentiel mais elles contiennent plus d'informations et permettent de calculer les profils de potentiels.

Les profils de concentration ont été définis avec les équations suivantes :

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\tau_C}{\tau_{CC}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{dans l'électrolyte} \quad (\text{G-3})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{t_+ - t_-}{2 \tau_C} \psi \quad \text{pour } x = 0 \text{ (à l'électrode négative)} \quad (\text{G-4a})$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=1} = \frac{t_+ + 3 t_-}{2 \tau_C} \psi \quad \text{pour } x = 1 \text{ (à l'électrode positive)} \quad (\text{G-4b})$$

La tension de la batterie s'écrit :

$$\begin{aligned} U &= U_{\text{chute ohmique}} + \Delta V_{\text{interfaciale}}^{y=L} - \Delta V_{\text{interfaciale}}^{y=0} \\ &= V_{y=L} - V_{y=0} + R_c I + \Delta E^\circ + \frac{2 R T}{\mathcal{F}} \text{Ln} (C^{y=L}) \end{aligned} \quad (\text{G-5})$$

Avec ΔE° la différence de potentiels standards des deux électrodes.

Sous forme adimensionnelle, elle peut être formulée de la manière suivante :

$$u = \varphi_+ - \varphi_- = u_0 + 2 \text{Ln} c_{x=1} + r \psi + \varphi_{x=1} - \varphi_{x=0} \quad (\text{G-6})$$

Où u_0 est la tension adimensionnelle initiale à l'état chargé et r la résistance adimensionnelle des connexions et électrodes de la batterie. La valeur r représente en adimensionnel la résistance interne R_c de la batterie, excepté la partie due à la résistance de l'électrolyte qui est prise en compte dans les deux derniers termes.

Compte tenu des adimensionalisations de I et de V, l'expression de r est :

$$r = \frac{\mathcal{F}}{RT} R_c I_c = \frac{\mathcal{F}}{RT} R_c \frac{\mathcal{F} S L C^*}{3600}$$

La différence de (G-1a) et (G-1b), (G-2a) et (G-2b) et finalement (G-2c) et (G-2d) conduit à une série de nouvelles équations (G-7) et (G-8).

$$(t_- - t_+) \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\tau_c}{\tau_{cc}} \frac{\partial}{\partial x} \left(c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \text{dans l'électrolyte} \quad (\text{G-7})$$

$$\left(c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{1}{2 \tau_c} \psi \quad \text{pour } x = 0 \text{ (à l'électrode négative)} \quad (\text{G-8a})$$

$$\left(c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=1} = \frac{3 t_- - t_+}{\tau_c} \psi \quad \text{pour } x = 1 \text{ (à l'électrode positive)} \quad (\text{G-8b})$$

En combinant les équations (G-3) et (G-7), on obtient après intégration la relation suivante:

$$(t_- - t_+) \frac{\partial c}{\partial x} = c \frac{\partial \varphi}{\partial x} + cst \quad \text{dans l'électrolyte} \quad (\text{G-9})$$

La constante d'intégration est déterminée à partir de l'équation (G-8a) ou (G-8b).

Puisque seules les variations de potentiel ont un sens physique, une référence de potentiel est choisie arbitrairement à l'électrode négative ($x = 0$) et ceci mène à la définition suivante du profil de potentiel dans l'électrolyte.

$$\varphi(x) = \frac{2 t_+ t_-}{\tau_c} \psi \int_0^x \frac{1}{c(u)} du + (t_- - t_+) Ln \frac{c}{c_{x=0}} \quad \text{dans l'électrolyte} \quad (\text{G-10})$$

La tension globale résultante de la batterie peut de ce fait être déduite des profils de concentration déterminés à partir des équations simplifiées (G-6) et (G-10) à travers la relation suivante :

$$u = u_0 + \underbrace{2 Ln c_{x=1}}_{th} + \underbrace{\frac{r \psi}{\Omega_c}}_{\Omega_c} + \underbrace{\frac{2 t_+ t_-}{\tau_c} \psi \int_0^1 \frac{1}{c(u)} du + (t_- - t_+) Ln \frac{c_{x=1}}{c_{x=0}}}_{\Omega_E} \quad (\text{G-11})$$

chutes ohmiques

III Résultats du modèle et analyse de sensibilité

III.1 Exemple de résultats du modèle

Nous avons vu au chapitre F que les paramètres τ_c et t_+ ne sont pas déterminables indépendamment et nous avons fixé provisoirement la valeur de t_+ à 0,75. Nous reviendrons sur cet aspect plus loin. La validation du modèle sur les données de capacité pratique en

fonction du régime a permis d'ajuster les deux autres paramètres qui permettent de décrire les profils de concentration : $\tau_{cc}=1,3$ et $\beta=1,5$.

Pour étudier la variation de la tension, nous avons deux autres paramètres r et u_0 . u_0 est lié à la tension à l'état chargé U_{0c} de la batterie. Un ordre de grandeur de U_{0c} est 2,15 V, ce qui correspond à $u_0=U_{0c}*\mathcal{F}/(RT)=84$. La résistance interne expérimentale accessible à partir de l'état pleinement chargé de la batterie est composée dans le modèle de deux termes ($r + \frac{2 t_+ t_-}{\tau_c}$ avec $\tau_c = \tau_{CC}$ et $c_{x=l}=c_{x=0}$ à l'état chargé). La résistance de l'électrolyte

devrait être soustraite pour obtenir la valeur du paramètre r . Si les paramètres t_+ et τ_{CC} sont précédemment ajustés, une estimation de la résistance de l'électrolyte pourrait être réalisée permettant une estimation du paramètre r . La chute ohmique de la batterie VRLA testée (chapitre F) au régime C au début de décharge est de l'ordre de 85 mV/élément, ce qui donne

$$r = \frac{\Delta U}{\psi} \frac{\mathcal{F}}{RT} - \frac{2 t_+ t_-}{\tau_{CC}} = 3. \text{ Un ajustement précis de ce paramètre sera étudié plus loin.}$$

La **Figure 1** représente un exemple de résultats numériques obtenus pour les paramètres suivants : $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta=1,5$; $r = 3$ et $u_0 = 84$. La tension U en volts est obtenue en multipliant u par $\frac{RT}{\mathcal{F}}$. Elle montre qualitativement une allure bien connue de telles courbes [1, 2]. Il faut cependant aller plus loin pour l'ajustement quantitatif du modèle.

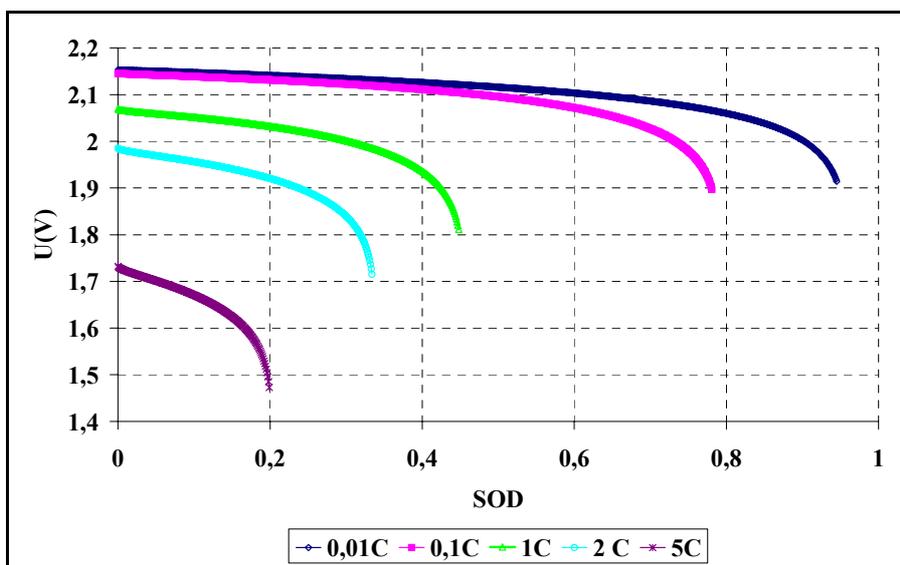


Figure 1: variations de la tension simulée de la batterie (U) en fonction de l'état de décharge (SOD , capacité déchargée relative) à différents courants adimensionnels (régime ψ multiple du régime C). Les cinq paramètres du modèle ont les valeurs suivantes $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta=1,5$; $r = 3$ et $u_0 = 84$.

III.2 Analyse de sensibilité

Les courbes de la **Figure 1** sont fonction de deux paramètres r et u_0 . Les valeurs de r et u_0 n'ont aucune influence sur les profils de concentration. Seules les valeurs de potentiel sont influencées : par exemple sur les courbes de décharge l'influence sera une simple translation le long de l'axe des tensions. Ce comportement est compréhensible en regardant les équations : il n'y a pas d'intervention de r ou u_0 dans les équations (G-1 à G-4 et G-7 à G-10) et des termes additifs dépendant de r et u_0 dans les équations (G-6 et G-11) conduisant à la translation le long de l'axe des tensions.

III.3 Confrontation avec l'expérience

Nous avons choisi de confronter dans un premier temps le modèle à l'expérience à très faibles régimes. En effet, dans ces conditions les trois derniers termes de l'équation (G-11) qui représentent la chute ohmique sont négligeables.

Comme décrit précédemment, les termes u_0 ; Ω_c conduisent juste à une translation. L'allure de la courbe de tension peut dépendre des termes th et Ω_e .

La **Figure 2** présente la tension en tenant compte ou non de la chute ohmique dans l'électrolyte. Ceci montre que pour ce régime la chute ohmique est négligeable sur presque toute la durée de la décharge.

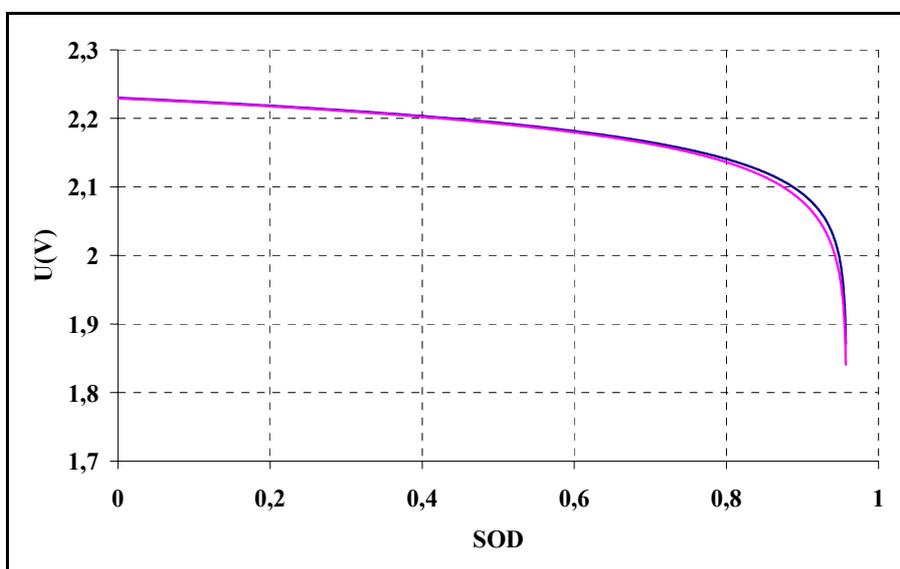


Figure 2: modèle avec (--) ou sans (--) chute ohmique. Les paramètres du modèle sont les suivants : $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta = 1,5$, $u_0 = 87$ et $r = 3$, régime 0,01C.

Les expériences ont été réalisées sur une batterie VRLA 4 V 0,5 Ah. Le protocole expérimental est décrit au chapitre F § IV.2.1. La tension initiale à l'état chargé de la batterie

est de 2,23 V, nous avons donc pris $u_0=87$ pour la simulation. La **Figure 3** présente les résultats du modèle et les résultats expérimentaux pour le régime 0,01 C.

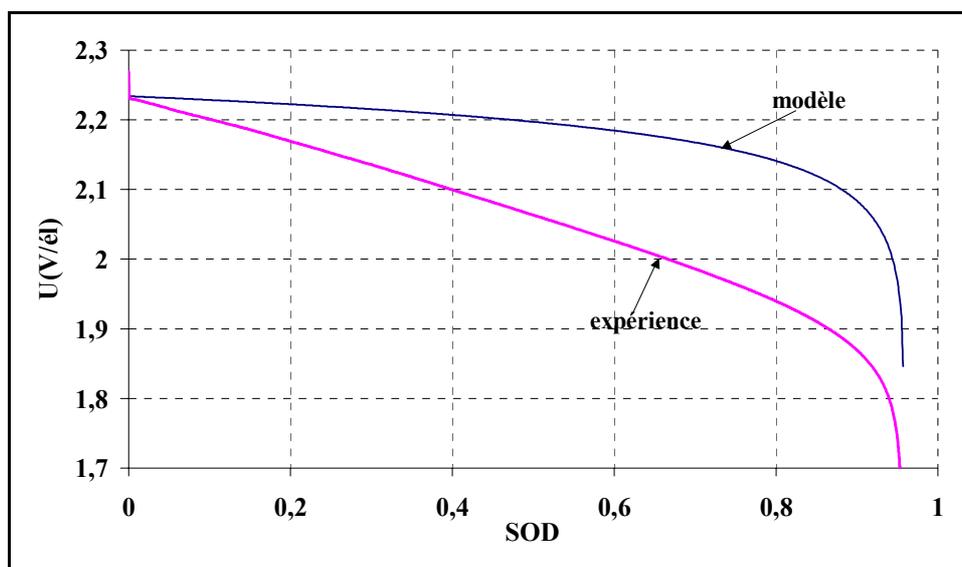


Figure 3 : — variation de la tension simulée de la batterie (U) en fonction de l'état de décharge au régime 0,01C. Les cinq paramètres du modèle ont les valeurs suivantes $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta=1,5$; $r = 3$ et $u_0 = 87$ et — courbe expérimentale pour ce même régime.

Cette figure montre que ce modèle ne permet pas de rendre compte correctement de la variation expérimentale de la tension, même à faible régime.

A ce régime, ce sont les potentiels interfaciaux qui permettent de décrire l'allure de la courbe, la chute ohmique étant négligeable. Le modèle ne rend donc pas correctement compte du comportement thermodynamique du système. Pour l'améliorer, il est donc nécessaire d'introduire la non idéalité de la thermodynamique dans le calcul des tensions interfaciales.

IV Modèle modifié : introduction des écarts à l'idéalité thermodynamique

IV.1 Modification du modèle

Nous gardons les mêmes hypothèses qu'au chapitre F pour la description du transport de matière, notamment l'idéalité des phénomènes de transport de matière (relation de Nernst-Einstein).

La modification du modèle consiste à ajouter à l'expression de la tension des termes liés aux coefficients d'activité de l'électrolyte. Comme on conserve l'hypothèse de réversibilité des réactions, il apparaît un terme qui dépend de la concentration interfaciale à l'électrode positive et un terme qui dépend de la concentration interfaciale à l'électrode négative.

$$u = u_0 + 2 \ln c_{x=l} + \underbrace{f_+(c) - f_-(c)}_{\text{termes ajoutés}} + r\psi + \frac{2t_+t_-}{\tau_C} \psi \int_0^l \frac{1}{c(u)} du + (t_- - t_+) \ln \frac{c_{x=l}}{c_{x=0}} \quad (\text{G-12})$$

Nous avons dans un premier temps utilisé les données de la littérature pour calculer ces deux fonctions.

IV.2 Ajustement à partir des données de la littérature

IV.1.1 Calcul des écarts à l'idéalité

La littérature fournit des valeurs de la tension thermodynamique et du potentiel de l'électrode positive par rapport à l'électrode standard à hydrogène ESH en fonction de la concentration ou de la densité de l'acide. Comme nous l'avons vu au chapitre E §III.3.3, certaines formules semblent erronées et nous avons choisi d'utiliser les données de Berndt [3] permettant de calculer les potentiels thermodynamiques en fonction de la concentration.

Dans ce modèle nous avons choisi d'utiliser une concentration normalisée par rapport à la concentration à l'état chargé, et d'exprimer la différence des potentiels par rapport à l'état chargé.

La loi de Nernst (avec E^{oi} les potentiels standard des électrodes et a_j les activités) donne :

$$E^{+ / ESH} = E_{0 / ESH}^{+} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Ln} \left(\frac{a_{HSO_4^-} \cdot (a_{H^+})^3}{(a_{H_2O})^2} \right) \quad (\text{G-13})$$

$$E^{- / ESH} = E_{0 / ESH}^{-} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Ln} \left(\frac{a_{H^+}}{a_{HSO_4^-}} \right) \quad (\text{G-14})$$

$$\text{D'où } E^{+ / ESH} = E_{0 / ESH}^{+} + 2 \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left([H^+] \right) + A_+ \left([H^+] \right) \quad (\text{G-15})$$

$$\text{Et } E^{- / ESH} = E_{0 / ESH}^{-} + A_- \left([H^+] \right) \quad (\text{G-16})$$

Avec A_+ et A_- des fonctions de $[H^+]$ à chaque électrode.

Si on considère E_c^+ et E_c^- , les potentiels à l'état chargé des deux électrodes :

$$E^{+ / ESH} - E_c^+ = 2 \frac{RT}{\mathcal{F}} \text{Ln} (c) + \underbrace{A_+ \left([H^+] \right) - A_+ \left([H^+]^* \right)}_{\frac{RT}{\mathcal{F}} f_+(c)} \quad (\text{G-17})$$

$$E^{- / ESH} - E_c^- = \underbrace{A_- \left([H^+] \right) - A_- \left([H^+]^* \right)}_{\frac{RT}{\mathcal{F}} f_-(c)} \quad (\text{G-18})$$

Ces deux équations (G-17) et (G-18) traduisent l'évolution des potentiels au cours d'une décharge avec une concentration initiale donnée de l'électrolyte. La Figure 4 présente un exemple des potentiels calculés pour une densité d'acide à l'état chargé $d=1,3$ (5,259 M). La concentration est normalisée par rapport à celle à l'état chargé.

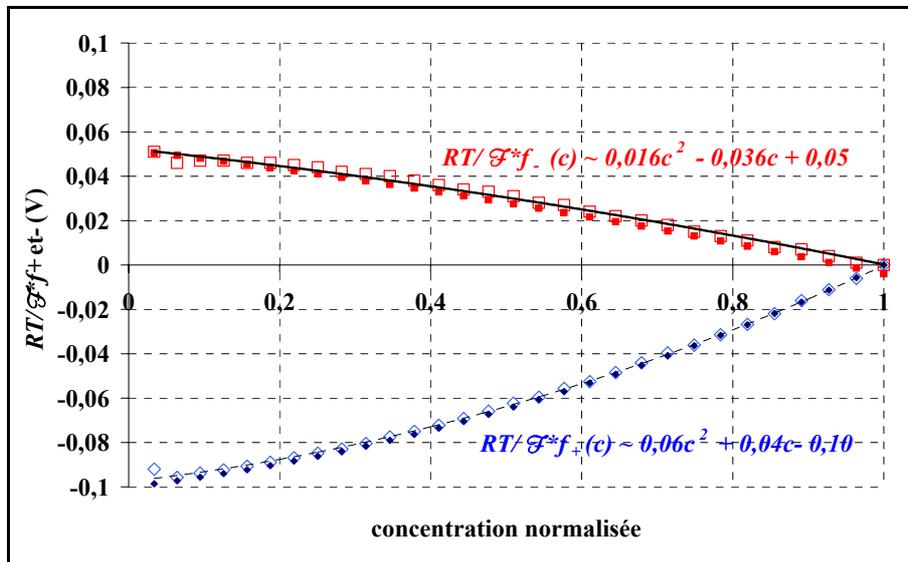


Figure 4 : écart à l'idéalité des potentiels des électrodes positives et négatives pour une concentration à l'état chargé de 5,259 M en fonction de la concentration normalisée. \diamond RT/f_+ ; \square RT/f_- ; \blacksquare $0,06c^2+0,04c-0,1$ \blacklozenge $-0,016c^2-0,036c+0,05$

On remarque d'après cette figure qu'une approximation parabolique est largement suffisante pour rendre compte des deux écarts à l'idéalité, contrairement ce qu'on trouve souvent dans la littérature (cf. chapitre E §III.3.3). En traçant ce type de graphique pour d'autres densités ($d=1,24$ à $d=1,38$), nous avons vu que l'approximation parabolique reste valable même si les polynômes changent.

IV.1.2 Utilisation pour l'ajustement du modèle

Pour utiliser ces données la seule inconnue est la concentration à l'état chargé C^* . En mesurant la densité de l'électrolyte de la batterie utilisée pour les expériences, nous avons obtenu une densité $d=1,36$ (6,482 M). Cette valeur est en cohérence avec une tension à l'état chargé de 2,21 V proche de celle obtenue à l'abandon (2,23 V).

Les équations qui définissent les écarts à l'idéalité des deux potentiels en fonction des concentrations interfaciales sont les suivantes (même principe de calcul que celui de la Figure 4) :

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} f_+ = 0,09c + 0,05c - 0,14 \quad (G-19)$$

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} f_- = -0,024c^2 - 0,044c + 0,067 \quad (G-20)$$

La figure suivante présente l'ajustement du modèle à l'expérience après ajout des écarts à l'idéalité dans la thermodynamique.

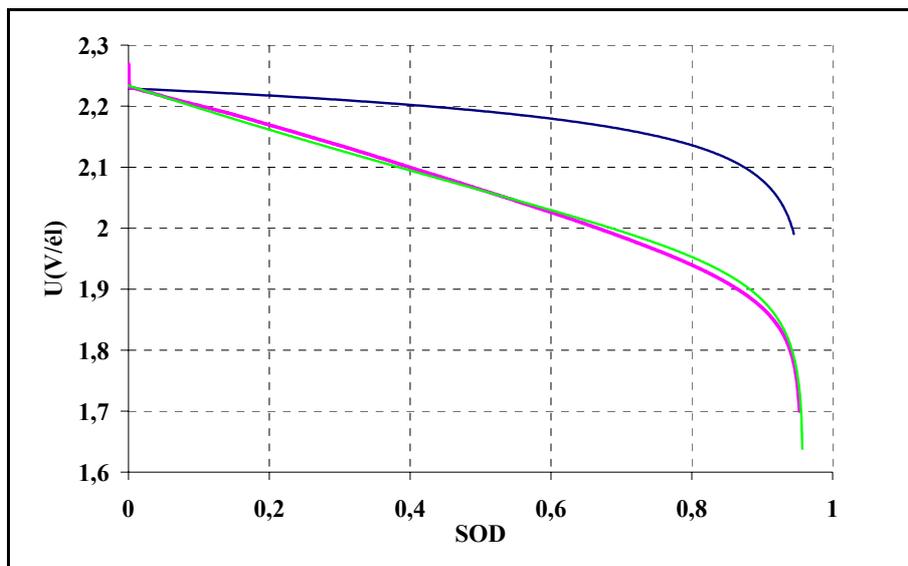


Figure 5 : variation de la tension simulée (idéale et non idéale) avec le modèle de la batterie (U) en fonction de l'état de décharge au régime 0,01C. Les cinq paramètres du modèle ont les valeurs suivantes $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta = 1,5$; $r = 3$ et $u_0 = 87$, — : modèle tension idéale, — : modèle modifié, — : expérience

L'expression de la tension utilisant les données de la littérature permet de rendre compte très correctement des données expérimentales. Les résultats présentés dans la littérature en utilisant des fonctions de quatrième degré à 14 paramètres ajustables ne donnent pas de meilleurs résultats (cf. chapitre E § III.3.3).

Il reste cependant un léger décalage (la tension avec le modèle est parfois légèrement en dessous et parfois légèrement en dessus de celle expérimentale), même si l'écart maximum est de moins de 10mV. Nous avons donc choisi d'étudier une autre méthode d'ajustement.

IV.3 Ajustement à partir de l'expérience

Cette méthode consiste à utiliser les données expérimentales à régime très faible afin d'obtenir une approximation des écarts à l'idéalité. Deux difficultés se présentent :

- Seule la tension est accessible expérimentalement, ce qui ne permet de calculer qu'une seule fonction d'ajustement directement à partir des données expérimentales,
- Les concentrations interfaciales ne sont pas mesurables expérimentalement.

IV.2.1 Relation entre les deux écarts à l'idéalité

La Figure 6 présente les écarts à l'idéalité pour une densité d'électrolyte $d = 1,36$ à partir de [3] (cf. IV.1.1 pour le détail des calculs).

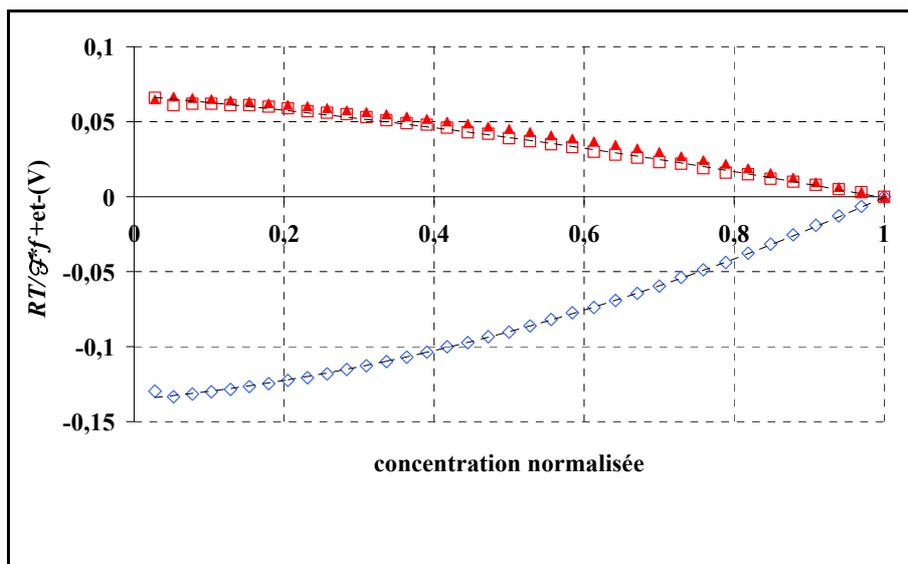


Figure 6 : écart à l'idéalité des potentiels des électrodes positives et négatives pour une concentration à l'état chargé de 6,424 M en fonction de la concentration normalisée. $\diamond f_+$; $\square f_-$; $\blacktriangle -\frac{1}{2}f_+$.

Nous avons également tracé $-\frac{1}{2} f_+$ et observé que l'écart à l'idéalité pour l'électrode négative correspond avec une très bonne précision à la moitié de celui à l'électrode positive. En traçant ce type de graphique pour d'autres densités ($d=1,24$ à $d=1,38$) nous avons vu que cette propriété ($f_- = -\frac{1}{2} f_+$) reste valable même si les polynômes qui décrivent les courbes changent. Nous allons l'exploiter pour l'ajustement des données expérimentales.

Cette propriété permet de calculer les fonctions $\frac{RT}{\mathcal{F}} f_+$ et $\frac{RT}{\mathcal{F}} f_-$ connaissant leur différence h accessible à partir de l'expérience

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} f_+ = \frac{2}{3} h(c) \tag{G-21}$$

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} f_- = -\frac{1}{3} h(c) \tag{G-22}$$

IV.2.2 Relation entre les concentrations interfaciales et l'état de décharge normalisé

Les concentrations interfaciales ne sont pas directement accessibles à partir de l'expérience. Seuls l'état de charge et la tension sont accessibles. Nous avons utilisé le modèle pour avoir une approximation des concentrations interfaciales en fonction de l'état de décharge normalisé, défini comme étant le rapport entre l'état de décharge et la capacité pratique relative. Les résultats sont présentés dans la Figure 7.

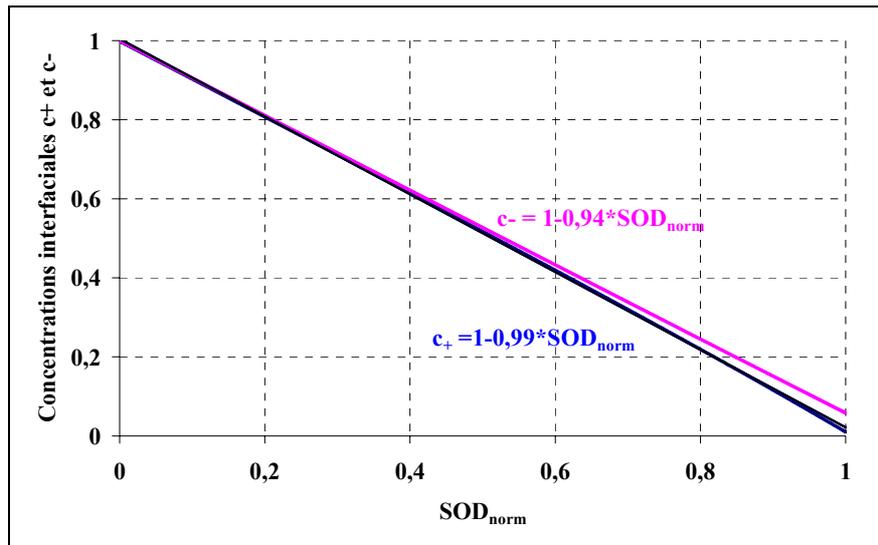


Figure 7 : variations des concentrations interfaciales simulées c_+ et c_- en fonction l'état de déchargé normalisé au régime 0,01. Les paramètres du modèle utilisés pour la simulation ont les valeurs suivantes $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta = 1,5$

Cette figure donne les expressions suivantes de c_+ et c_- :

$$c_{x=1} = c_+ = 1 - 0,99 * SOD_{norm} \quad (G-23)$$

$$c_{x=0} = c_- = 1 - 0,94 * SOD_{norm} \quad (G-24)$$

Il est nécessaire pour utiliser les relations (G-21) et (G-22) que les concentrations c_+ et c_- soient identiques, ce qui n'est pas le cas. A partir de 60 % de décharge, 0,01 C n'est pas un régime suffisamment faible pour avoir cette propriété. Cette approximation conduit donc à une erreur en fin de décharge. Pour utiliser cette méthode en toute rigueur, il serait utile de réaliser une expérience à régime beaucoup plus faible pour l'ajustement des écarts à l'idéalité des deux potentiels.

IV.2.3 Fonction d'ajustement

Afin de calculer la fonction d'ajustement h , nous avons calculé ΔU selon l'expression :

$$\Delta U = U_{exp} - U_{oc} - 2 * \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(c_{x=1}) = U_{exp} - U_{oc} - 2 * \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(1 - 0,99 * SOD_{norm}) \quad (G-25)$$

Nous avons vu au §III.3 que l'influence de la chute ohmique de l'électrolyte apparaît en fin de décharge. Nous avons donc choisi pour ajuster le modèle de tracer ΔU entre 0 et 95% de décharge. Les résultats sont présentés dans Figure 8.

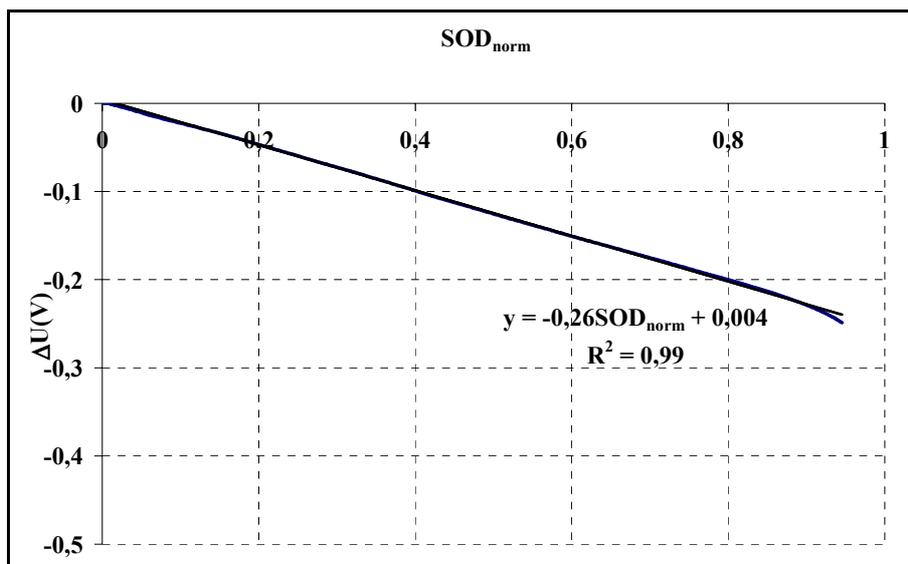


Figure 8 : différence ΔU_{exp} en fonction de l'état de décharge normalisé jusqu'à 95% de la décharge.

Cette figure montre que ΔU peut être décrite simplement en utilisant une approximation linéaire. En utilisant aussi les équations (G-23) et (G-24), on obtient la fonction $h(c)$:

$$h(c_{x=l}) = 0,26 \times c_{x=l} - 0,29 \quad (G-26)$$

En faisant l'approximation $c_+ = c_- = c$ et en utilisant les relations (G-20) et (G-21) nous obtenons :

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} f_+ = 0,18c - 0,17 \quad (G-26)$$

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} f_- = -0,09c + 0,09 \quad (G-27)$$

La Figure 9 présente l'ajustement du modèle à l'expérience en utilisant cette méthode.

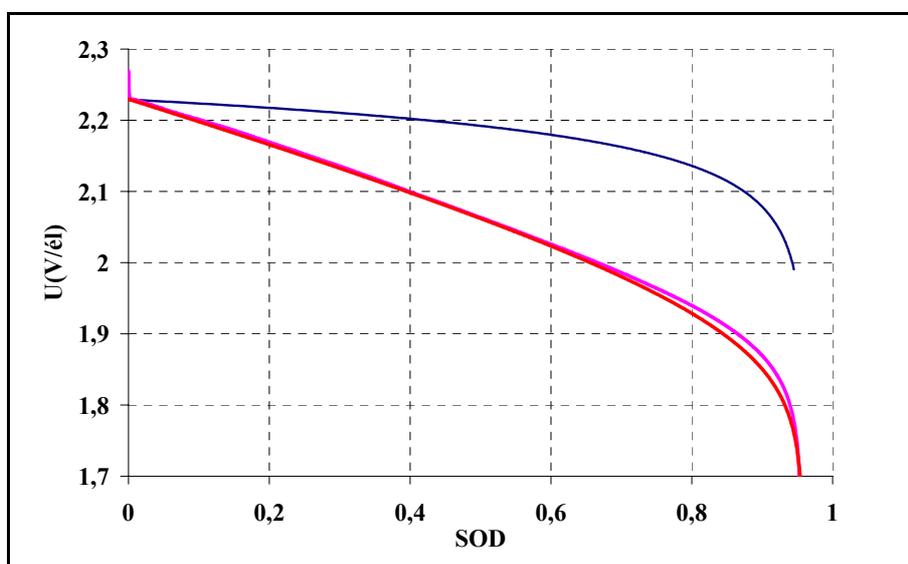


Figure 9 : variation de la tension simulée (idéale et non idéale) avec le modèle de la batterie (U) en fonction de l'état de décharge normalisé au régime 0,01C. Les paramètres du modèle ont les valeurs suivantes : $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta=1$ et $u_0 = 87$ et courbe expérimentale pour ce même régime. — expérience, — modèle idéal — modèle ajusté

On obtient une très bonne corrélation entre la tension calculée après ajustement du modèle et les données expérimentales, sauf en fin de décharge où l'approximation $c_+ = c_-$ n'est plus valable. Cette méthode d'ajustement serait encore plus efficace si on avait utilisé des données expérimentales à plus faible régime.

Les résultats de cet ajustement ne sont cependant pas meilleurs qu'en utilisant les écarts à l'idéalité calculés à partir de données de la littérature, et les deux méthodes d'ajustement sont presque équivalentes. Dans la suite de cette étude, nous allons donc utiliser la première méthode d'ajustement qui donne une meilleure précision en fin de décharge pour confronter le modèle à l'expérience à d'autres régimes.

IV.4 Résultats du modèle modifié à différents régimes

La **Figure 10** présente les résultats du modèle modifié en utilisant les données de la littérature pour calculer les écarts à l'idéalité.

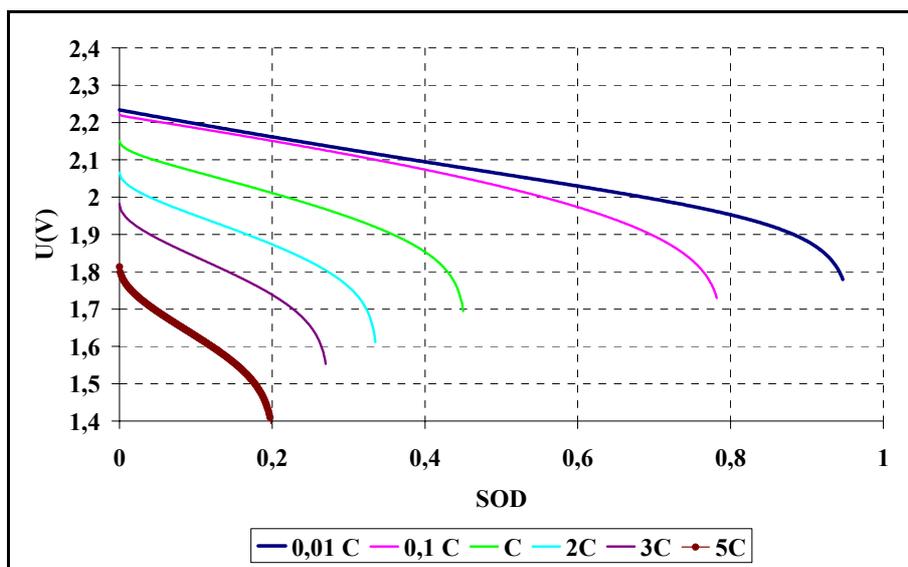


Figure 10 : résultats du modèle modifié, tension en fonction de l'état de décharge à différents régimes. Les paramètres du modèle ont les valeurs suivantes : $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta=1$ et $u_0 = 87$ et $r=3$

Nous pouvons également tracer les résultats du modèle en fonction de l'état de décharge normalisé car le modèle a été ajusté pour la capacité en fonction du régime au chapitre F. La **Figure 11** présente ces résultats :

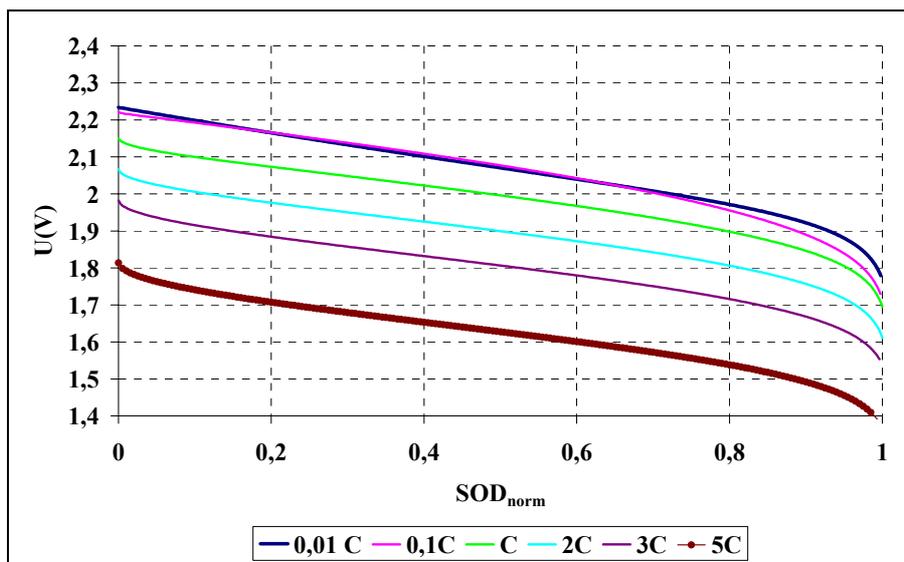


Figure 11 : résultats du modèle modifié tension en fonction de l'état de décharge à différents régimes, Les paramètres du modèle ont les valeurs suivantes : $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta = 1$ et $u_0 = 87$ et $r = 3$

Sur cette figure qui présente la tension en fonction de l'état de décharge normalisé, les courbes correspondant aux régimes 0,01 C et 0,1 C sont confondues sur une grande partie de la décharge. Ceci peut être expliqué en partie en traçant la variation de la concentration à l'interface positive. La Figure 12 présente la variation de la concentration adimensionnelle à l'interface positive en fonction de l'état de décharge normalisé.

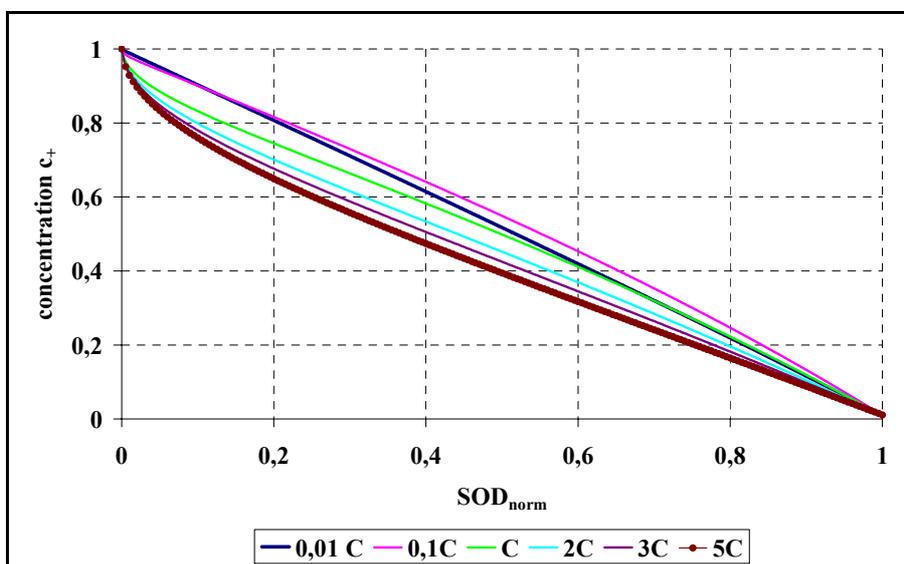


Figure 12 : variation de la concentration adimensionnelle à l'interface positive en fonction de l'état de décharge normalisé à différents régimes

Au régime 0,1 C, cette concentration est supérieure à celle à régime 0,01 C sur un large intervalle d'état de décharge. Comme la chute ohmique à 0,1 C est supérieure à celle à 0,01 C, ceci explique que les courbes de tension en fonction de l'état de décharge normalisé à 0,1 C et 0,01 C puissent être confondues sur une partie de la décharge, car les deux phénomènes peuvent se compenser.

Cette figure montre aussi que l'approximation linéaire de la concentration interfaciale en fonction de l'état de décharge normalisé n'est valable qu'à faible régime. Ceci justifie, outre une faible chute ohmique, le choix d'un régime très faible pour l'ajustement de l'aspect thermodynamique de la tension (cf.§ IV).

Afin d'ajuster le modèle à différents régimes, nous allons regarder au départ l'influence du régime sur les différents termes de la tension. Si on reprend l'équation (G-12), la tension U en volts peut être écrite :

$$U = \frac{RT}{\mathcal{F}} \left(\underbrace{u_0 + 2 \text{Ln } c_{x=1} + f_+(c) - f_-(c)}_{\text{tension int erfaciale}} + \underbrace{r\psi}_{\Omega_c} + \underbrace{\frac{2t_+ t_-}{\tau C} \psi \int_0^1 \frac{1}{c(u)} du + (t_- - t_+) \text{Ln} \left(\frac{c_{x=1}}{c_{x=0}} \right)}_{\Omega_E} \right) \quad (\text{G-28})$$

Avec $\frac{RT}{\mathcal{F}} \Omega_E$ la chute ohmique de l'électrolyte et $\frac{RT}{\mathcal{F}} \Omega_c$ celle liée à la résistance interne de la batterie excepté celle de l'électrolyte.

La chute ohmique est surtout influencée par le régime de décharge. La **Figure 13** présente la chute ohmique dans l'électrolyte.

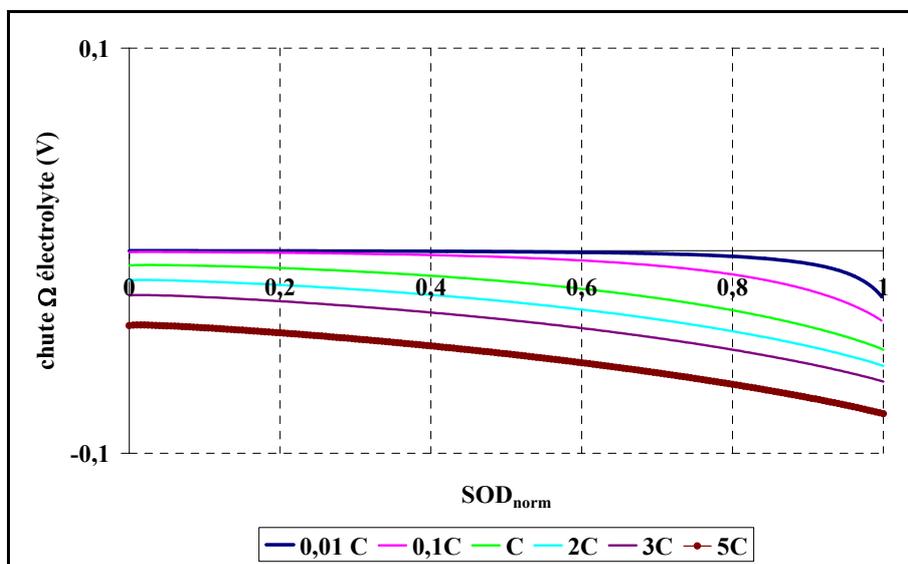


Figure 13 : chute ohmique dans l'électrolyte en fonction de l'état de décharge normalisé à différents régimes

On vérifie ainsi que la chute ohmique dans l'électrolyte augmente avec le régime de décharge, le maximum à 5 C est de 80 mV en fin de décharge. Or, la chute ohmique liée au paramètre r dépasse 100 mV dès que ψ dépasse 1,3. Au régime 5 C, celle-ci est 5 fois plus grande que la chute ohmique de l'électrolyte en fin de décharge pour ce même régime. La

chute ohmique hors électrolyte est donc très importante à prendre en compte pour l'étude de l'influence du régime. Nous allons donc ajuster précisément le paramètre r .

Nous avons également tracé la tension interfaciale sauf $RT/\mathcal{F} u_0$ qui conduirait juste à une translation en fonction du régime. Les résultats sont présentés sur la **Figure 14**.

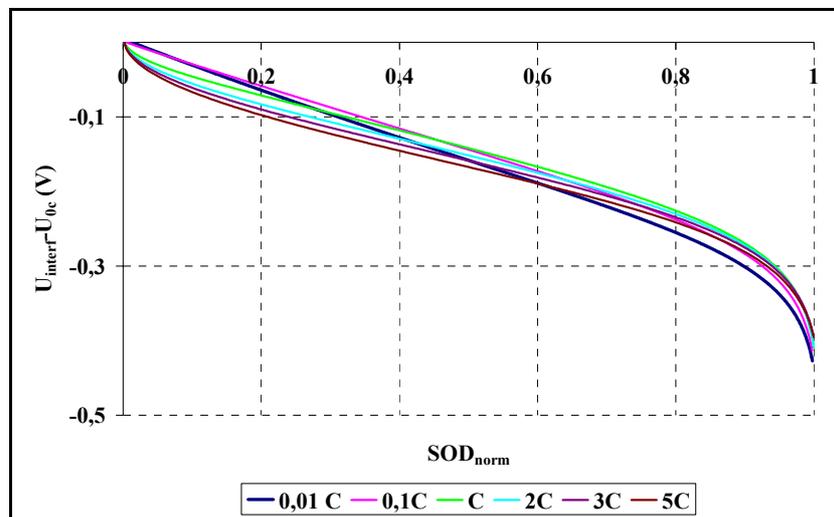


Figure 14 : tension interfaciale excepté $RT/\mathcal{F} u_0$ en fonction de l'état de décharge normalisé à différents régimes de décharge (C/100 à 8 C)

Cette figure montre une faible variation de la tension interfaciale en fonction du régime, ceci confirme le fait que l'influence du régime concerne essentiellement la chute ohmique.

V Confrontation avec l'expérience

V.1 Résultats expérimentaux

V.1.1 Résultats à différents régimes de décharge

La Figure 15 montre la variation de la tension de la batterie en fonction de l'état de décharge à différents régimes (C/100, 8 C).

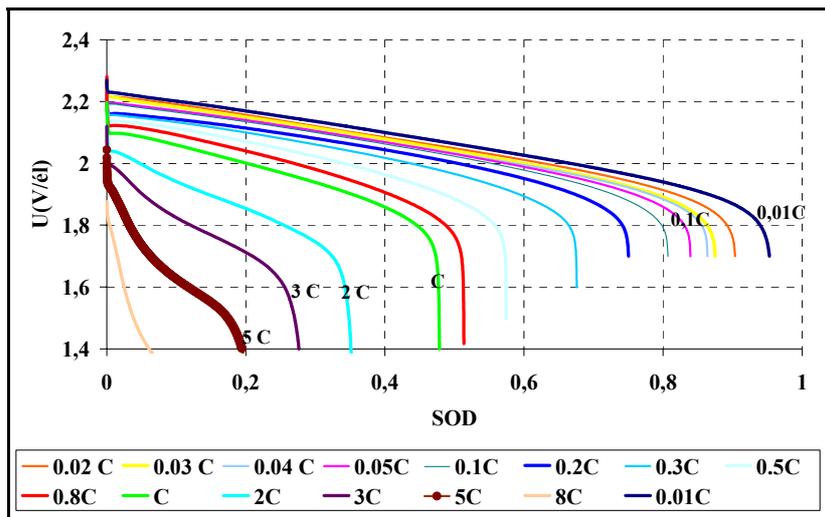


Figure 15 : courbes expérimentales de la tension en fonction de l'état de décharge à différents régimes, batterie VRLA 0,5 Ah, 4 V

On observe que l'allure de la tension dépend beaucoup du régime. Les courbes du modèle (Figure 10) ont une allure très semblable aux courbes expérimentales sauf pour les régimes très rapides.

Nous avons également tracé la variation de la tension en fonction de l'état de décharge normalisé (Figure 16).

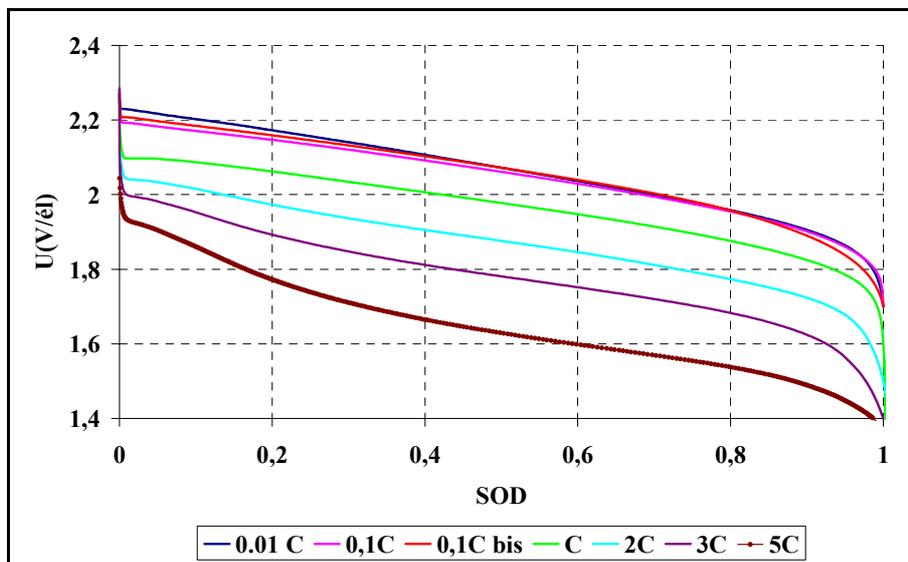


Figure 16 : courbes expérimentales de la tension en fonction de l'état de décharge normalisé à différents régimes, batterie VRLA 0,5Ah, 4 V

L'allure des courbes est semblable à celle obtenue avec le modèle (Figure 11). Il est à noter que les courbes à 0,1 C et 0,01 C sont aussi confondues sur une partie de la décharge comme ce qui a été observé avec le modèle.

L'allure à régimes rapides est différente de celle attendue, surtout en début de décharge. Nous avons donc réalisé des expériences complémentaires pour étudier ce comportement.

V.1.2 Comportement à régime rapide

Des expériences à régime rapide ont été réalisées après une décharge à C/10 d'une demi heure et un repos de 2 h. La décharge à chaque régime rapide ne commence pas donc à l'état pleinement chargé. Les résultats sont présentés dans la Figure 17.

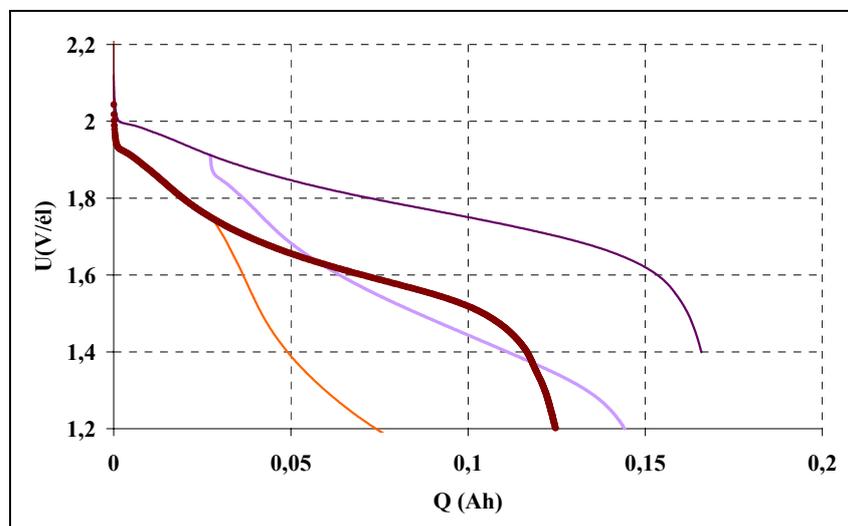


Figure 17 : décharge à régimes rapides d'une batterie VRLA 0,5 Ah, 4V. — 3 C, décharge à partir d'une pleine charge ; — 3 C, décharge à partir d'un état déchargé de 5% ; — 5 C, décharge à partir d'une pleine charge ; — 5 C, décharge à partir d'un état déchargé de 5%.

Cette figure montre que l'allure de la tension en fonction de l'état de décharge pour les régimes rapides change si on commence à un état de charge partiel. La forme particulière de la courbe de décharge à régime rapide en commençant à un état de pleine charge pourrait être donc être liée aux réactions parasites en fin de charge, et plus particulièrement à la présence de produits de ces réactions qui seraient adsorbés à l'interface lors de la surcharge, et ne pourraient pas être réduits facilement lors d'une décharge à courant élevé.

Le modèle développé ne prend pas en compte les réactions parasites. Il est donc préférable de ne pas ajuster la résistance en début de décharge mais à partir d'un état de décharge partiel.

V.2 Ajustement du paramètre r

Afin de vérifier si le modèle rend compte des courbes de décharge à d'autres régimes, il est nécessaire d'ajuster la chute ohmique et donc le paramètre r.

Nous avons choisi pour cela de travailler sur la différence entre la tension à un régime donné et celle au régime 0,01 C, notée ΔU . Nous avons calculé cette différence pour cinq régimes de décharge à trois états de décharge normalisés (Figure 18).

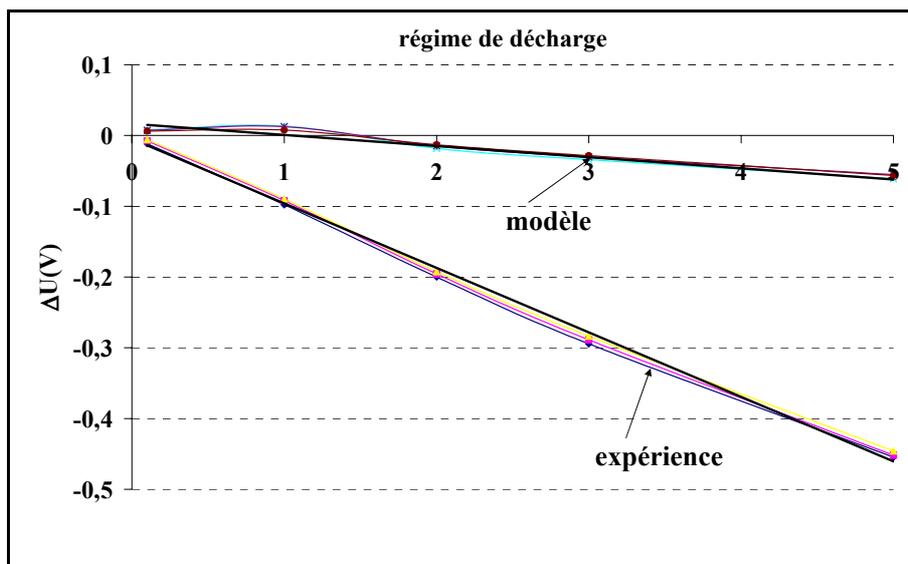


Figure 18 : différence entre la tension à un régime donné et celle au régime 0,01 C, pour l'expérience (batterie 0,5Ah, 4V) et pour le modèle de tension non idéale, à trois états de décharge normalisés (0,5 ; 0,6 et 0,7).

Cette figure montre une évolution presque linéaire de la chute ohmique pour le modèle, et linéaire pour l'expérience. Le modèle prend en compte uniquement la chute ohmique dans l'électrolyte tandis que l'expérience fournit la chute ohmique globale. La différence entre ces deux chutes ohmiques permet donc d'obtenir la valeur du paramètre r .

$$\Delta U_{exp} - \Delta U_{mod} = \frac{RT}{\mathcal{F}} r \Psi \quad (G-28)$$

La Figure 19 présente la différence entre ΔU_{exp} et ΔU_{mod} .

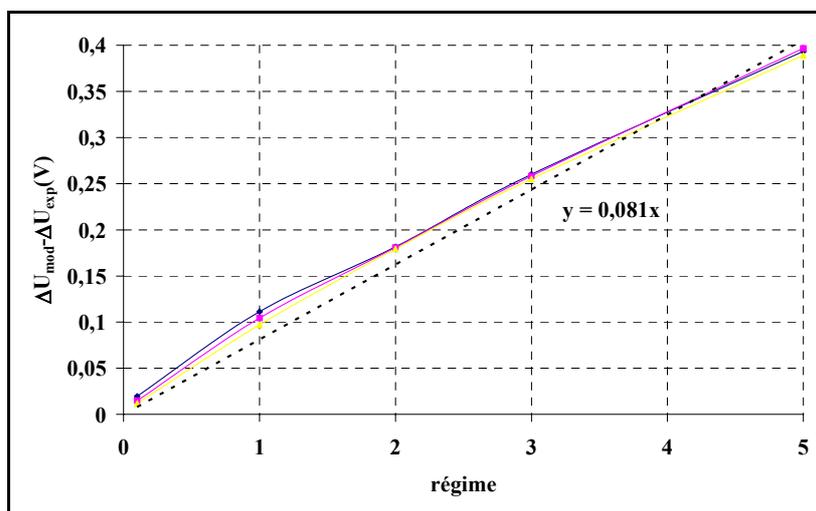


Figure 19 : différence entre la chute ohmique expérimentale (batterie 0,5 Ah, 4 V) et simulée (chute ohmique calculé en prenant la différence entre la tension à un régime donné et celle au régime 0,01 C), à trois états de décharge normalisés (0,5 ; 0,6 et 0,7)

La pente de la droite donne une estimation du paramètre r à 3,2. Il faut préciser que la droite obtenue ne passe pas strictement par zéro, ce qui est lié au fait que le régime de référence 0,01 C n'est pas suffisamment faible pour que la chute ohmique soit négligeable.

V.3 Comparaison du modèle à l'expérience à différents régimes

Nous avons choisi de confronter le modèle à l'expérience en traçant les courbes de la tension en fonction de l'état de décharge normalisé.

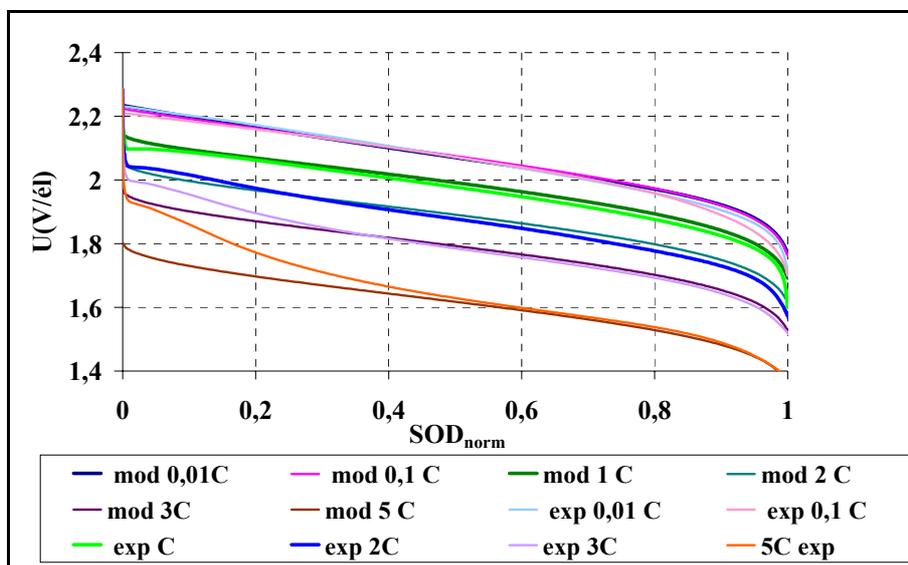


Figure 20 : variations de la tension simulée avec le modèle modifié de la batterie (U) en fonction de l'état de décharge normalisé à différents régimes. Les cinq paramètres du modèle ont les valeurs suivantes : $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta = 1,5$; $r = 3,2$ et $u_0 = 87$ et courbes expérimentales pour ces mêmes régimes.

Cette courbe montre une bonne corrélation du modèle avec l'expérience sauf en fin de décharge et en début de décharge pour les régimes très rapides. La mauvaise corrélation en fin de décharge est due à la chute ohmique dans l'électrolyte. Un meilleur ajustement de t_+ (fixé à 0,75) pourrait réduire cet écart. La mauvaise corrélation au début de la décharge pour les régimes très rapides est due essentiellement à la non prise en compte dans le modèle des réactions parasites en fin de charge (cf. § V.1.2).

La Figure 21 présente la confrontation du modèle à l'expérience en fonction de l'état de décharge.

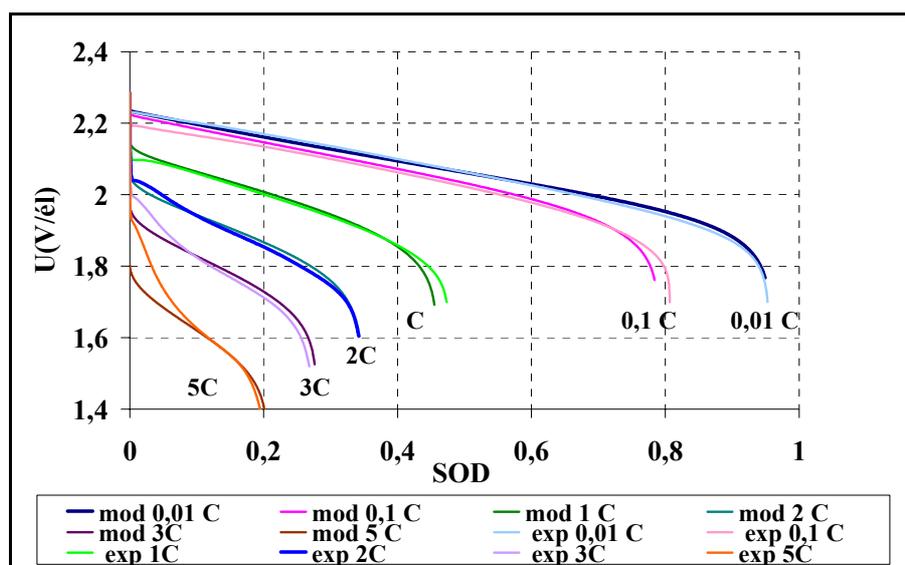


Figure 21 : variations de la tension simulée avec le modèle modifié de la batterie (U) en fonction de l'état de décharge à différents régimes. Les cinq paramètres du modèle ont les valeurs suivantes : $t_+ = 0,75$; $\tau_{CC} = 1,3$; $\beta = 1,5$; $r = 3,2$ et $u_0 = 87$ et courbes expérimentales pour ces mêmes régimes.

Cette figure montre une bonne corrélation entre le modèle et l'expérience pour plusieurs régimes. La valeur de capacité pratique en fin de décharge n'est pas bien ajustée pour les régimes 0,1 C et C (erreur maximale de 2,9 %). Ceci est dû au fait que les valeurs de τ_c et β ont été ajustées pour rendre compte de la variation de capacité en fonction de régime sur une large gamme de régimes. De plus, l'expérience de reproductibilité à 0,1 C donne une erreur expérimentale de 3,3 %. Ceci montre que le modèle rend compte très correctement de la variation de tension à différents régimes : l'erreur est de l'ordre de grandeur de la reproductibilité des données expérimentales.

Un meilleur ajustement du modèle de tension pourrait être réalisé également en ajoutant un écart à l'idéalité dans la relation de Nernst-Einstein (cf. chapitre F § II). Ceci consisterait à ajouter un autre paramètre ajustable qui modifierait la valeur de la chute ohmique dans l'électrolyte pour ajuster la fin de décharge. Compte-tenu de la remarque précédente, le gain en précision (quelques mV) ne justifie cependant pas l'ajout d'un autre paramètre ajustable dans notre modèle.

VI Conclusion

Ce travail de modélisation a permis d'obtenir un modèle simplifié très performant de la décharge de la batterie au plomb. Dans cette partie du travail, les variations de la tension et de potentiels aux électrodes ont été décrites au départ avec une tension idéale puis en introduisant la non idéalité thermodynamique liée à la variation des coefficients d'activité.

Une étude de sensibilité aux différents paramètres a également été réalisée. Les écarts à l'idéalité ont été calculés de deux manières : en utilisant les données de la littérature et en ajustant la tension simulée à la tension expérimentale à régime très faible. L'utilisation du modèle à d'autres régimes a permis quant à elle de calculer la résistance. Il reste un écart entre la tension simulée et l'expérience en fin de décharge, qui est lié plutôt à la chute ohmique. Cet écart pourrait éventuellement être réduit en introduisant un autre paramètre ajustable. Cependant, cela ne se justifie pas car l'erreur entre les courbes de décharge expérimentales et simulées est au maximum du même ordre de grandeur que l'erreur de reproductibilité entre deux expériences.

Cette étude à différents régimes des différentes composantes de la tension a montré une forte augmentation de la chute ohmique de l'électrolyte en fin de décharge, cette augmentation pourrait provenir de la variation de l'impédance haute fréquence en fin de décharge qui constitue un critère de fin de décharge plus pertinent qu'une limitation en tension.

Il est intéressant de noter que même après ajout de la non idéalité dans la thermodynamique, le temps de calcul du modèle reste très rapide. Le modèle peut maintenant être utilisé pour étudier d'autres modes de décharge tels que la décharge à puissance constante, la décharge à résistance constante et avec des courants variables. Il peut être également utilisé en charge jusqu'à environ 80 % d'état de charge. Pour bien décrire la fin de charge, il est par contre nécessaire d'introduire les réactions parasites.

Références

- [1] D. Berndt, "*Maintenance free batteries, a handbook of battery technology*", 2nd ed., Research Studies Press Ltd., Somerset, England, 1997
- [2] D. Linden, T.B. Reddy, "*Handbook of batteries*", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 2002
- [3] Ref 1 page 109.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté ici avait pour objectif d'accroître la fiabilité des accumulateurs plomb-acide à usage photovoltaïque à travers une amélioration des méthodes de gestion, notamment des stratégies de recharge, et une meilleure compréhension des phénomènes limitants du fonctionnement de l'accumulateur.

L'analyse des stratégies de gestion existantes nous a conduits à privilégier une étude détaillée de la recharge à courant pulsé. Nous avons regardé d'une part son effet sur le vieillissement de plusieurs types de batteries en comparaison avec du courant constant. D'autre part, nous avons étudié l'influence des paramètres de ce type de recharge sur le vieillissement puis sur les profils de tension et de potentiels aux électrodes en fonction du taux de charge.

La première partie de l'étude a permis ainsi de valider l'existence d'un effet bénéfique de la charge à courant pulsé sur le vieillissement : elle permet ainsi de réduire le phénomène de sulfatation et la décohésion de la matière active. De plus, ce type de recharge réduit la fréquence de maintenance des batteries ouvertes en diminuant la consommation d'eau. Néanmoins, dans cette étude, nous n'avons pas constaté de différence significative sur la capacité restituée entre le courant pulsé et le courant constant, le courant moyen étant le même pour les deux types de recharges. Ceci laisse une question ouverte qui est de connaître la destination de la quantité de charge qui n'a pas été utilisée par les réactions parasites dans les batteries chargées à courant pulsé.

L'étude de l'influence des paramètres de la recharge à courant pulsé (la fréquence, le rapport cyclique et le taux de charge) sur le vieillissement a montré l'importance du paramètre rapport cyclique dans la diminution du vieillissement au cours du cyclage. Un rapport cyclique faible conduit à de meilleures performances. Selon les expériences réalisées, l'effet de la fréquence est négligeable quand elle est aux alentours de 1 Hz. En ce qui concerne le taux de charge, un taux de charge de l'ordre de 105 % s'est montré insuffisant pour bien charger la batterie.

L'étude de l'effet de ces mêmes paramètres sur les profils de tension en fonction du taux de charge a permis de définir une méthode rapide d'estimation de l'état de charge et surtout un critère de fin de charge à courant pulsé en utilisant la réponse de tension de la batterie à quelques créneaux de courant. Cette méthode, contrairement à une simple mesure de

tension est indépendante du temps de repos avant la mesure. Ce résultat a fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Du point de vue de l'application, le coût additionnel du régulateur photovoltaïque si on introduit une recharge à courant pulsé serait largement compensé par une meilleure recharge de la batterie et une augmentation de sa durée de vie. Le développement de l'électronique permettra de l'introduire d'une manière efficace dans une nouvelle génération de régulateurs photovoltaïques. Une hybridation avec des supercondensateurs est également possible pour faciliter la production de créneaux de grande amplitude même en cas de faiblesse du générateur photovoltaïque.

Le travail expérimental réalisé a été complété par un travail de modélisation visant à comprendre les phénomènes et paramètres limitants dans le fonctionnement de la batterie. L'étude bibliographique des modèles existants a montré leurs limitations du fait soit de l'absence de sens physique de certains modèles, soit de la complexité des phénomènes mis en jeu et de leurs interactions et du nombre élevé de paramètres introduits, ce qui ne permet pas une bonne compréhension des phénomènes déterminants.

Cette étude a mené au développement d'un modèle simplifié de la batterie permettant de bien décrire son fonctionnement en décharge. Ce modèle prend en compte le transport de matière dans l'électrolyte et les variations de la tension de l'accumulateur, en intégrant les termes de non idéalité thermodynamique pour le calcul des tensions interfaciales. Le modèle a permis ainsi de décrire les phénomènes de transport de matière dans la batterie en introduisant un temps caractéristique variable lié à la variation du coefficient de diffusion apparent et de la porosité. L'analyse de sensibilité du modèle a été réalisée d'une manière précise, le modèle développé a été validé expérimentalement et les paramètres ont été ajustés. Il est intéressant de noter que les paramètres utilisés ont une signification physique : même si le modèle développé est simplifié, il reste donc utile pour la compréhension des phénomènes intégrés. Ainsi, il montre la limitation de la décharge par le transport de matière. Le modèle a permis ainsi de voir l'influence de l'état de décharge sur la résistance de l'électrolyte, expérimentalement l'impédance haute fréquence qui augmente rapidement en fin de décharge et constitue un bon critère de fin de décharge.

Cependant, le transport de matière ne permet pas d'expliquer les paramètres de la recharge à courant pulsé contrairement à ce qui a été avancé par certains auteurs. En effet, le temps caractéristique des phénomènes de transport de matière est très différent de la

fréquence caractéristique du courant pulsé. Une fréquence de 1 Hz n'a pas d'influence sur les profils de concentration.

Cette démarche de modélisation peut facilement être poursuivie pour introduire d'autres phénomènes, afin de mieux comprendre le courant pulsé et plus généralement le fonctionnement de la batterie. Ainsi, l'introduction du courant capacitif et des réactions parasites conduiront à un modèle plus complet. Il est néanmoins indispensable de garder la même démarche d'analyse de sensibilité et de confrontation systématique avec l'expérience pour ne pas s'éloigner du but principal du modèle qui est la compréhension des phénomènes limitants.

En perspective de l'étude de courant pulsé, il est aussi intéressant de mener expérimentalement une validation sur des batteries commerciales de l'effet du rapport cyclique car nous avons vu sur des cellules expérimentales qu'un rapport cyclique petit est intéressant pour diminuer le vieillissement.

Enfin, si on doit apporter une conclusion définitive à ce travail de recherche, on constate qu'un travail de recherche n'est jamais définitivement achevé, puisque les quelques réponses apportées conduisent à de multiples questions. On peut juste dire que rien ne doit être pris comme définitivement acquis, que la recherche continue pour apporter de nouvelles réponses et qu'on espère que ce travail puisse servir à amorcer de nouveaux travaux de recherche, ce qui en serait l'aboutissement le plus satisfaisant.

Annexes

Annexe 1 : Dosage des constituants de la matière active

I Préparation des échantillons

Avant de doser les constituants de la matière active, les électrodes où seront prélevés les échantillons subissent 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).

II Dosage du sulfate de plomb [1]

II.1 Préparation du xylénol orange

La solution se compose de :

- 60 mL d'eau déminéralisée
- 40 mL d'éthanol absolu
- 76 mg de xylénol orange en poudre

II.2 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)
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} .

II.3 Calcul du taux de sulfate de plomb

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 :

$$\left(\frac{\Delta(\%PbSO_4)}{\%PbSO_4} \right)^2 = \left(\frac{0,0002 \cdot \Delta t_{°C}}{1 + 0,0002 \cdot (20 - t_{°C})} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{PE}}{V_{PE}} \right)^2$$

III Dosage de l'oxyde de plomb [2]

III.1 Mode opératoire

1. Sortir la plaque positive de l'étuve et prélever la matière active, la broyer finement dans un mortier.
2. Peser avec précision environ 200 mg de matière active, noter la masse m_i . Placer l'échantillon ainsi qu'un barreau aimanté dans un bécher de 250 mL.
3. Ajouter, dans l'ordre, les réactifs suivants :
 - 2,5 g d'iodure de potassium fraîchement dissous dans 30 mL d'eau déminéralisée
 - 10 mL de Titriplex III à 0,1 mol.L⁻¹ (mesuré à l'éprouvette graduée)
 - 10 mL d'acide acétique à 5% (mesuré à l'éprouvette graduée)
4. Couvrir le bécher d'un verre de montre et envelopper l'ensemble d'une feuille de papier d'aluminium afin de protéger de la lumière
5. Placer le bécher sur l'agitateur magnétique (vitesse : 450 t/min) pendant 2 heures si l'attaque est faite à température ambiante. A la fin de l'attaque, la dissolution doit être complète. Cependant, il peut arriver que la matière contienne du plomb libre, il reste alors un résidu métallique. Ne pas dépasser deux heures, il se produirait des réactions parasites.
6. Rincer le verre de montre avec un minimum d'eau distillée, récupérer l'eau de rinçage dans le bécher.
7. Remplir la burette avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,1 mol.l⁻¹
8. Doser l'iode libéré par la réaction, le point équivalent se traduit par le virage de la solution du jaune-orange à l'incolore. Noter le volume équivalent.

III.2 Calcul du taux de dioxyde de plomb

On note m_i la masse de matière active initiale, et V le volume équivalent de solution de thiosulfate.

Le taux de PbO₂ massique est donné par :

$$\%PbO_2 = 1,196 \times V(\text{mL}) / m_i(\text{g})$$

L'incertitude est donnée par :

$$\left(\frac{\Delta(\%PbO_2)}{\%PbO_2} \right)^2 = 1,6 \cdot 10^{-7} + \left(\frac{\Delta V(S_2O_3^{2-})}{V(S_2O_3^{2-})} \right)^2 + \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} \right)^2$$

IV Dosage du monoxyde de plomb [3]

IV.1 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 150 mL d'acide acétique à 2% (mesuré à l'éprouvette graduée) et faire bouillir 10 minutes.
4. Filtrer et laver le résidu sur le filtre avec de l'eau déminéralisée. Attention, on garde le liquide filtré.
5. Transférer le filtrat dans une fiole jaugée de 250 mL et compléter avec de l'eau déminéralisée.
6. En prélever un volume V_{PE} (typiquement 100 mL) à la pipette et transférer la prise d'essai dans un bécher de 250 mL.
7. 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)
8. Remplir la burette avec la solution de Titriplex(III)
9. Mesurer la température ambiante $t_{°C}$.
10. Doser, le virage de la solution se traduit par le passage de la couleur violette à la couleur jaune. Noter le volume V_{eq} .

IV.2 Calcul du taux de monoxyde de plomb

Le taux de PbO massique est donné par :

$$\%PbO = \frac{558 \times [1 + 0,0002 \cdot (20 - t_{°C})] V_{eq} \text{ (mL)}}{m_i \text{ (g)} \times V_{PE} \text{ (mL)}}$$

L'incertitude est donnée par :

$$\left(\frac{\Delta(\%PbO)}{\%PbO} \right)^2 = \left(\frac{0,0002 \cdot \Delta t_{°C}}{1 + 0,0002 \cdot (20 - t_{°C})} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{PE}}{V_{PE}} \right)^2$$

V Dosage du plomb [4]

V.1 Mode opératoire

1. Sortir la plaque de l'étuve et prélever la matière active, la broyer finement au mortier.
2. Peser avec précision environ 5 g de matière active, noter la masse m_i .
3. Mettre dans un bécher de 250 mL :
 - 20 mL d'eau déminéralisée (mesuré à l'éprouvette graduée)
 - 20 mL d'acide acétique concentré (mesuré à l'éprouvette graduée)
4. Ajouter le prélèvement de matière active
5. Ajouter 20 mL d'ammoniaque 28% (mesuré à l'éprouvette graduée).
6. Faire bouillir pendant 2 minutes puis laisser décanter et vider le liquide.
7. Laver immédiatement le résidu en ajoutant dans l'ordre :
 8. 20 mL d'acide acétique concentré (mesuré à l'éprouvette graduée)
 9. 20 mL d'eau déminéralisée (mesuré à l'éprouvette graduée)
 10. 20 mL d'ammoniaque 28% (mesuré à l'éprouvette graduée)
11. Faire bouillir pendant 2 minutes
12. Décanter après avoir martelé le résidu avec une baguette en verre, vider le liquide.
13. Laver trois fois avec 50 mL d'eau déminéralisée (à chaque fois, laisser décanter puis éliminer le liquide)
14. Rincer le résidu avec 20 mL d'eau déminéralisée et 20 mL d'acide acétique (idem)
15. Rincer une dernière fois avec un peu d'eau et mettre le bécher à l'étuve
16. Dès que le résidu est sec, peser le bécher froid puis, une fois lavé, le peser à nouveau (m_f). On obtient m_f .

V.2 Calcul du taux de plomb

Le taux de Pb massique est donné par :

$$\%Pb = 100 \cdot \frac{m_f(g)}{m_i(g)}$$

Si la balance utilisée est la balance de précision Ohaus Voyager 410g du laboratoire de chimie (BAL/046), l'incertitude est donnée par :

$$\left(\frac{\Delta(\%Pb)}{\%Pb}\right)^2 = \left(\frac{0,001}{m_f(g)}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{m_i(g)}\right)^2$$

Références

- [1] Elisabeth LEMAIRE, procédure technique « *Dosage du sulfate de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide* », AQ/PRT/GENEC 13, 2002
- [2] Elisabeth LEMAIRE, procédure technique « *Dosage de l'oxyde de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide* », AQ/PRT/GENEC11, 2002
- [3] Elisabeth LEMAIRE, procédure technique « *Dosage du monoxyde de plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide* », AQ/PRT/GENEC12, 2002
- [4] Elisabeth LEMAIRE, procédure technique « *Dosage du plomb dans la matière active d'accumulateurs plomb-acide* », AQ/PRT/GENEC10, 2002

Annexe 2 : Préparation des échantillons pour l'observation au microscope optique [1]

I Préparation des échantillons

Au préalable, il faut rincer l'échantillon ou l'électrode dans laquelle sera prélevé l'échantillon pendant au moins 6 heures à l'eau courante (maximum 12 heures). Ensuite, le sécher à l'étuve pendant au moins 24 heures (à 60°C sous air pour les électrodes positives, à 70°C sous gaz inerte pour les électrodes négatives).

La phase de rinçage est très importante, s'il reste des traces d'acide celles-ci vont réagir violemment avec la résine.

II Enrobage en résine

1. Sortir l'échantillon de l'étuve, attendre qu'il refroidisse.
2. Préparer le moule s'il s'agit d'un moule téflon : le nettoyer à l'eau et au savon, puis le rincer à l'eau déminéralisée et l'essuyer soigneusement. Ensuite, l'assembler et vaporiser de l'huile "Sil-Jet" en bombe sur les parois intérieures pour permettre le démoulage.
3. Découper les échantillons et les positionner dans les moules, face à observer vers le bas.
4. Préparer sous la hotte aspirante le mélange de résine dans un gobelet jetable en suivant le mode d'emploi. Pour la référence MA2, il faut 1,2 g de durcisseur pour 10 g de résine, soit en volume environ 1,1 mL de durcisseur pour 10 mL de résine. Attention à ne pas mettre trop de durcisseur, cela provoquerait une réaction trop rapide et parfois violente. Il faut 10 à 15 mL de résine par moule, selon la taille de l'échantillon à enrober.
5. Bien mélanger à l'aide d'une baguette en verre pendant environ une minute.
6. Verser doucement dans les moules en recouvrant bien les échantillons.
7. Essuyer la baguette en verre à l'aide d'un chiffon dès que la manipulation est terminée : il sera très difficile de la nettoyer une fois la résine sèche.
8. Il faut environ 12 heures pour que la résine durcisse (en particulier, pour le démoulage des échantillons en moule téflon). Ensuite, démouler, numéroter et identifier les échantillons.
9. Pour le polissage, attendre le durcissement complet de la résine (24 heures pour la résine MA2).

Il est important de polir les échantillons après durcissement complet de la résine pour avoir une surface plane.

Références

- [1] Elisabeth LEMAIRE, procédure technique « *Enrobage et polissage d'échantillons de grille d'accumulateur plomb-acide en vue d'une analyse optique* », AQ/PRT/GENEC 10, 2002

Annexe 3 : Diffraction aux rayons X

Cette annexe décrit brièvement la préparation des échantillons le principe de la diffraction pour la diffraction aux rayons X et la préparation des échantillons pour une analyse de poudre.

I Principe de la méthode

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de $0,15 \text{ \AA} - 15 \text{ \AA}$ (soit $0,15 \cdot 10^{-10}$ à $15 \cdot 10^{-10}$ m) et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n : ordre de la diffraction λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,
 d : distance de deux plans réticulaires,
 θ : angle d'incidence des rayons X.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interplanaire ou interréticulaire d . Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal.

La diffraction aux rayons X permet ainsi d'identifier les différents atomes qui composent un solide grâce à la différence entre leurs caractéristiques cristallographiques.

Le diffractomètre est relié à un logiciel de commande qui permet de choisir les angles d'incidence et la fréquence d'acquisition et du balayage du rayon incident. Le logiciel de traitement d'images permet ensuite d'analyser le diffractogramme obtenu pour identifier les

qualitativement les différents constituants et même parfois quantitativement le pourcentage de chaque constituant dans l'échantillon testé.

II Préparation des échantillons

Matériel : acétate d'éthyle, mélange acétate d'éthyle + colle, lame de verre, spatule

Préparation :

- Nettoyer la lame de verre avec de l'alcool
- Ecrire référence échantillons
- Secouer le mélange acétate d'éthyle + colle, s'il n'est pas bien liquide ajouter de l'acétate d'éthyle
- Arroser la lame avec de l'acétate d'éthyle
- Mettre la poudre
- Ré-arroser la lame l'acétate d'éthyle pour bien humidifier
- Mettre une grosse goutte de colle et bien l'étaler
- Laisser sécher pendant 10 min environ

On utilise un porte-échantillons pour placer l'échantillon dans le diffractomètre et on doit s'assurer que la surface est bien plane.

III Exemple de résultats

La Figure 1 représente un exemple de diffractogramme observé pour de la matière active positive avec un taux de charge de 120 %. Les pics correspondants aux formes α et β du dioxyde de plomb et au sulfate de plomb y sont présentés.

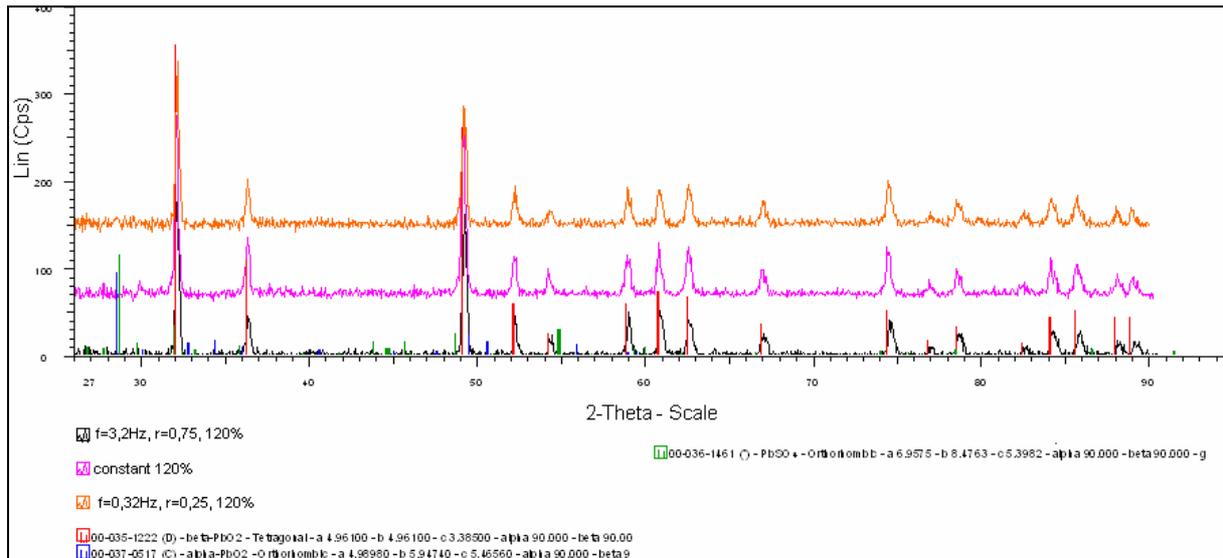


Figure 1 : exemple d'analyse par diffraction aux rayons X d'échantillons de matière active positive, diffractogrammes correspondant à trois cellules chargées à 120%, les autres paramètres de la recharge sont : courant constant ---, courant pulsé à 3,2 Hz et $r=0,75$: ---, courant pulsé à 0,32 Hz et $r=0,25$ ---, | : pics liés à α PbO_2 , | : pics liés β PbO_2

En particulier, l'intégration des pics des deux formes allotropiques du sulfate de plomb permet d'avoir une idée sur la quantité correspondante à chacune. Le rapport des surfaces nettes obtenues permet d'obtenir le rapport de ces quantités en se passant de la différence de quantité des échantillons observés. Cette valeur de surface est donnée directement par le logiciel d'analyse.

Annexe 4 : Suivi de la sulfatation avec la technique des traceurs radioactifs [1]

L'objectif de cette méthode est de suivre l'évolution de la sulfatation résiduelle à l'état chargé au cours de la durée de vie de l'accumulateur. L'avantage est qu'il s'agit d'une méthode non destructive.

I Principe

- L'électrolyte de l'accumulateur est marqué au soufre ^{35}S (émetteur β) :
$$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}^{35}\text{SO}_4^- \rightarrow 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- Cyclage de cellules expérimentales avec cet électrolyte en appliquant la stratégie de charge optimisée et d'autres cellules témoins chargées à courant constant
- Retrait de l'électrode positive à chaque fois à l'état chargé pour caractérisation et suivi de sulfate de plomb restant dessus après recharge
- Caractérisation optique de l'électrode positive (à l'aide d'écrans photostimulables)

II Utilisation de l'écran photostimulable

- Films composés de cristaux de BaFBrEu^{2+} contenus dans une matrice organique
 - Oxydation de Eu^{2+} en Eu^{3+} sous l'effet de l'énergie de rayonnement β
 - Emission d'un photon après réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} lorsque le film est exposé au rayonnement laser
- Résolution de l'écran 25 désintégrations par mm^2

La figure ci-dessous présente le principe de fonctionnement de ces écrans

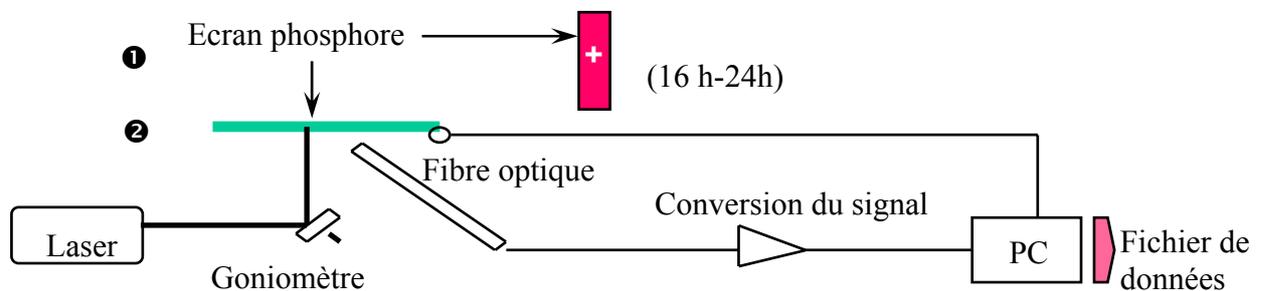


Figure 1 : Principe de fonctionnement du dispositif

[1] F. Mattera, "Etude des modes de vieillissement des accumulateurs au plomb utilisés dans les systèmes photovoltaïques", thèse INPG, 1999

OPTIMISATION DES STRATEGIES DE GESTION DES BATTERIES AU PLOMB UTILISEES DANS LES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES

Résumé

Les batteries à usage photovoltaïque subissent des conditions opératoires pénalisantes liées à la non maîtrise de l'énergie disponible. Les effets peuvent en être minimisées par une stratégie de gestion optimisée.

Cette étude concerne la recharge à courant pulsé des batteries au plomb, les plus utilisées dans ces systèmes. Les effets de cette recharge sont mis en évidence sur des cellules de laboratoire et sur des batteries commerciales. L'influence des paramètres fréquence, rapport cyclique et taux de charge sur les profils de tension est étudiée de manière précise.

Dans une seconde approche, un modèle simplifié de la batterie au plomb a été développé et validé après analyse de sa sensibilité aux paramètres ajustables. Il décrit les phénomènes de transport dans l'électrolyte de manière globale par un temps caractéristique fonction de l'état de charge, et rend bien compte des réponses en tension de la batterie après introduction des termes de non idéalité dans les tensions interfaciales.

Mots clés : batterie au plomb, système photovoltaïque (PV), courant pulsé, modélisation, vieillissement

OPTIMISATION OF MANAGEMENT STRATEGIES OF LEAD ACID BATTERIES USED IN PV SYSTEMS

Abstract

Batteries used in photovoltaic systems are subjected to penalizing operating conditions due to the intermittency of the solar resource. Their effects may be reduced by the optimisation of energy management strategies.

This study deals with the pulse charge of lead acid batteries, the most used ones for this application. The effects of this charge mode are shown both on experimental cells and commercial batteries. The influence of the parameters, frequency, duty cycle and charge factor, on the voltage profiles is precisely studied.

In a second approach, a simplified model of the lead-acid battery is developed and experimentally validated after the analysis of its sensitivity to the adjustable parameters. It shows that transport phenomena in the electrolyte may be well described by a global characteristic time depending only on the state of charge. It accounts for the voltage response of the battery after adding the terms describing the non ideal behavior of the interfacial voltages.

Keywords: lead acid batteries, photovoltaic systems (PV), pulse current, modelling, ageing