



HAL
open science

Développement de méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries utilisées dans les systèmes photovoltaïques.

Arnaud Delaille

► **To cite this version:**

Arnaud Delaille. Développement de méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries utilisées dans les systèmes photovoltaïques.. Autre. Université Paris VI, 2006. Français. NNT : 2006PAO66251 . tel-01496145

HAL Id: tel-01496145

<https://theses.hal.science/tel-01496145v1>

Submitted on 27 Mar 2017

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.

Thèse de doctorat

Université Pierre et Marie Curie - Paris VI

Ecole Doctorale 388 - Paris Centre - Chimie Physique et Chimie Analytique

Spécialité : ELECTROCHIMIE

Présentée par

M. Arnaud DELAILLE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE de PARIS VI

Développement de méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries utilisées dans les systèmes photovoltaïques

Soutenue le

26 octobre 2006

Devant le jury composé de

M. Jean ALZIEU

M. Didier DEVILLIERS

M. Christian GLAIZE

M. François HUET

M. Detchko PAVLOV

M. Eric PEIRANO

Mlle Marion PERRIN

Chef de Projet à EDF (Fontainebleau)

Professeur à l'Université de Paris VI

Professeur à l'Université de Montpellier II

Professeur à l'Université de Paris VI

Professeur au CLEPS (Sofia, Bulgarie)

Ingénieur à l'ADEME (Sophia Antipolis)

Chef de Projet au CEA (INES, Chambéry)

Examineur

Président du jury

Rapporteur

Directeur de thèse

Rapporteur

Invité

Examineur



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

André GIDE

REMERCIEMENTS

Tout projet – et la thèse en est un à part entière – n'est jamais le fruit d'une seule personne, mais le résultat d'une somme de contributions et de collaborations nombreuses. Aussi je tiens à remercier ici tous ceux qui m'ont soutenu, à tous les niveaux et à tous les stades de ce travail.

Un très grand merci tout d'abord à *Marion PERRIN*, sans qui cette thèse n'aurait tout simplement pas vu le jour. Merci pour ton soutien sans relâche, depuis le dépôt de ma candidature pour cette thèse, jusqu'à l'aboutissement de ce rapport. Merci pour la confiance que tu m'as maintes fois témoignée, pour la grande liberté que tu m'as accordée pour faire évoluer ce travail, et pour ta passion communicative pour la recherche.

Un très grand merci également à *François HUET*, grâce à qui cette thèse aura pu se concrétiser. Merci à la fois pour ton savoir et ta pédagogie, qui vont si rarement de paire et dont tu es en quelque sorte l'exception qui confirme la règle. En Afrique, on dit qu'un homme est riche lorsqu'il partage ses biens ; on pourrait en dire autant d'un grand chercheur. Merci donc pour ta disponibilité, ta patience, et ton implication dans ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant au professeur *Christian GLAIZE* et au professeur *Detchko PAVLOV* d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Votre présence en cette fin de thèse s'apparente pour moi à une très grande récompense. Mes remerciements les plus respectueux également à *Jean ALZIEU* pour avoir accepté d'examiner ce travail, et au professeur *Didier DEVILLIERS* pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements les plus sincères à l'ADEME, pour son soutien financier d'une part, mais aussi pour toutes les nobles actions entreprises par l'Agence et qui contribuent à donner un sens supplémentaire aux travaux des doctorants ADEME. Je tiens ici à remercier en particulier *André CLAVERIE*, qui a suivi la progression de ce travail à travers mes différents rapports pour l'ADEME, et m'a donné l'occasion de présenter l'avancement de ces travaux lors du séminaire photovoltaïque en novembre 2005.

Je tiens par ailleurs à remercier tout spécialement *Mark VERVAART*, sans qui le développement d'une jauge prototype, résultat tangible de cette thèse diront certains, n'aurait pas pu voir le jour. Merci pour ton précieux soutien dans ce travail, pour nos nombreuses discussions en mode binaire et pour toutes les autres, non moins nombreuses et beaucoup plus terre à terre. Petit clin d'œil à toi, j'ai choisi d'appeler cette jauge BFG, comme Battery Fuel Gauge mais aussi comme trois accords de musique... Merci l'artiste !

Je profite de cette occasion pour remercier également tout particulièrement *Jean-Pierre BERLANDIS*, pour m'avoir apporté tout son savoir-faire dans la finalisation de cette jauge. Saches que ton départ de l'équipe aura laissé derrière toi un grand vide.

Je tiens également à adresser un remerciement particulier à *Jean-Luc MARTIN*, pour son aide précieuse dans la gestion des bancs de cyclage, et à *Marc JUNG*, pour son sérieux coup de pouce dans l'étude du coup de fouet. Merci à tous les deux pour votre disponibilité et votre bonne humeur permanente !

Merci à l'ensemble des collègues du GENEC, du LSEC, du LIS, du L2S... Au-delà de tous ces sigles que le laboratoire a revêtu au cours de ces trois années, on en oublierait presque que l'essentiel sont les personnes qui le constituent. Un grand merci donc, pour votre soutien quotidien, à *Denis BLANQUET*, *Hervé COLIN*, *Yves DELESSE*, *Antoine GUERIN DE MONTGUAREUIL*, *Yvan LAUSENAZ*, *Elisabeth LEMAIRE*, *Dominique LHOMME*, *Philippe MALBRANCHE*, et *Frédéric MEZZASALMA*. Un remerciement particulier à ce niveau à *Florence MATTERA*, pour ton

investissement personnel dans la pérennité et la sérénité du laboratoire, et tes qualités humaines particulièrement appréciables et appréciées. Un grand merci également à celles et ceux qui ont rejoint l'équipe dernièrement et qui n'ont pas manqué de m'apporter leur soutien à maintes reprises. Merci ainsi à *Sylvie GENIES*, *Antoine LABRUNIE*, *Jens MERTEN*, et *Laetitia POLETTO*.

Merci également à mes compagnons intermittents du laboratoire avec qui j'ai pu passer de bons moments autour de bons cafés, et de moins bons parfois, s'agissant bien entendu du café puisque toujours malgré tout dans la bonne humeur. Merci ainsi à *Pierre AVRILLEAU*, *Emmanuel AMY DE LA BRETEQUE*, *Mathieu BERVAS*, *Nicolas DEREIMS*, *Nicolas DUHAMEL*, *Damien FOURMENTEL*, *Marianne GUILMARD*, *Mathieu JACQUOT*, *Fathia KAROUI*, *Angel KIRCHEV*, *Kelli MAMADOU*, *Julien POURRIERE*, *Christophe PAUTREL*, *Yves-Marie SAINT-DRENAN*, et *Julien TATON*. Un remerciement tout particulier ici à *Laurence HERNOUT* pour avoir accepté de faire son stage de DESS à mes côtés, et m'avoir ainsi apporté un soutien privilégié, ainsi qu'à *Rémy MINGANT*, en thèse au CEA de Grenoble sur un sujet très proche de celui-ci et avec qui j'ai ainsi eu l'occasion de partager quelques échanges très instructifs. Bonne continuation à chacun d'entre vous.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui m'ont apporté une aide précieuse et de qualité au niveau de la caractérisation de mes divers échantillons. Un très grand merci ainsi à *Nicole SIMON* et *Serge TRAMBAUD* pour les mesures de surface spécifique par adsorption gazeuse, à *Hervé DENIS* pour les mesures de porosimétrie au mercure, à *Yvette DEXTRE*, *Cyril CAYRON* et *Alexandre MONTANI* pour la formation reçue et la liberté d'utilisation du Microscope Electronique à Balayage, à *Claude CHABROL* pour la Diffraction de Rayons X, et à *Georges GOUSSEAU* pour nos échanges sur le suivi des sulfates de plomb à l'aide de traceurs radioactifs, quand bien même cette technique n'a finalement pas été retenue dans le cadre de cette étude. Un remerciement enfin au soutien technique apporté depuis l'Allemagne, toujours aussi surprenant de rapidité et d'efficacité, de la part de *Birger FRICKE*, *Dirk Uwe SAUER* et *René GROISS*.

Je tiens également à remercier *Pierre MAHLER* et *Stéphanie SITLLER* pour la mise en place d'une base de données bibliographique qui m'a permis d'optimiser mes recherches, ainsi qu'à l'ensemble du service de la Bibliothèque du CEA de Cadarache.

Je tiens par ailleurs à remercier ici mes anciens professeurs, et plus particulièrement l'ensemble de mes professeurs de DESS, pour m'avoir donné le goût du travail de recherche, conduit à me lancer dans cette aventure, et permis de le faire en m'accordant une équivalence au DEA.

Je tiens pour finir à adresser une pensée très chaleureuse à toute la joyeuse bande de collègues de Marseille à Aubagne, ainsi qu'à toute la bande bretonne, non moins joyeuse... Une pensée particulière à tous ceux que je n'ai pas eu l'occasion de voir depuis plus ou moins de temps, trop longtemps dans tous les cas, mais que je n'oublie pas pour autant ! Mention spéciale aux Borderliners et autres musicos, Ftef, Jano et Olive, avec qui j'espère pouvoir continuer très longtemps à partager de très bonnes vibrations.

Enfin, le dernier remerciement mais non le moindre (ça sonnait mieux en anglais !) est adressé à mes parents que j'adore, à mes deux frangins que j'adore, à ma famille et belle-famille que j'adore, et à mon adorable adorée. Un très grand merci à vous pour me supporter, dans tous les sens du terme, chaque jour au quotidien...

MERCI A VOUS TOUS !

AVANT-PROPOS

« Quand on examine de plus près “ce que font les scientifiques”, on constate avec étonnement que la recherche comporte en fait deux aspects qu’un bon auteur a appelé *science de jour* et *science de nuit*. La science de jour met en jeu des raisonnements qui s’articulent comme des engrenages, des résultats qui ont la force de la certitude. On en admire la majestueuse ordonnance comme celle d’un tableau de Vinci ou d’une fugue de Bach. On s’y promène comme dans un jardin à la française. Consciente de sa démarche, fière de son passé, sûre de son avenir, la science de jour avance dans la lumière et la gloire.

La science de nuit, au contraire, erre à l’aveugle. Elle hésite, trébuche, recule, transpire, se réveille en sursaut. Doutant de tout, elle se cherche, s’interroge, se reprend sans cesse. C’est une sorte d’atelier du possible où s’élabore ce qui deviendra le matériau de la science. Où les hypothèses restent sous forme de pressentiments vagues, de sensations brumeuses. Où les phénomènes ne sont encore qu’évènements solitaires sans lien entre eux. Où les projets d’expérience ont à peine pris corps. Où la pensée chemine à travers des voies sinueuses, des ruelles tortueuses, le plus souvent sans issue. A la merci du hasard, l’esprit s’agite dans un labyrinthe, sous un déluge de messages, en quête d’un signe, d’un clin d’œil, d’un rapprochement imprévu. Comme un prisonnier dans sa cellule, il tourne en rond, cherche une issue, une lueur. Sans s’arrêter, il passe de l’espoir à la déconvenue, de l’exaltation à la mélancolie. Rien ne permet de dire que la science de nuit passera jamais au stade de jour. Que le prisonnier sortira de l’ombre. Si cela survient, c’est de manière fortuite, comme un caprice. A l’improviste, comme une génération spontanée. N’importe où, n’importe quand, comme la foudre. Ce qui guide l’esprit alors, ce n’est pas la logique. C’est l’instinct, l’intuition. C’est le besoin d’y voir clair. C’est l’acharnement à vivre. Dans l’interminable dialogue intérieur, parmi les innombrables suppositions, rapprochements, combinaisons, associations qui sans cesse traversent l’esprit, un trait de feu parfois déchire l’obscurité. Eclaire soudain le paysage d’une lumière aveuglante, terrifiante, plus forte que mille soleils. Après le premier choc commence un dur combat avec les habitudes de pensée. Un conflit avec l’univers de concepts qui règle nos raisonnements. Rien encore n’autorise à dire si l’hypothèse nouvelle dépassera sa forme première d’ébauche grossière pour s’affiner, se perfectionner. Si elle soutiendra l’épreuve de la logique. Si elle sera admise dans la science de jour.

Lorsqu’il en vient à écrire un article pour publier le résultat de son travail, le scientifique, consciemment ou non, oublie la science de nuit pour ne plus parler que de science de jour. Il s’agit de mettre en ordre une masse de données récoltées au fil des mois et des années. De leur donner une forme dont on peut tirer une histoire qui deviendra alors le compte rendu officiel de la recherche. Une histoire possédant assez de force et de persuasion pour convaincre les collègues. Pour les pousser à adopter votre point de vue et même pour éclairer leur propre recherche.

Etrange exercice en vérité. La science, c’est avant tout un monde d’idées en mouvement. Ecrire pour rendre compte d’une recherche, c’est immobiliser ces idées ; les figer ; comme si l’on dépeignait une course de chevaux par un instantané. C’est aussi transformer la nature même de cette recherche ; la formaliser. Remplacer par un défilé bien ordonné de concepts et d’expériences un fouillis d’efforts désordonnés. De tentatives nées d’un acharnement à voir plus clair. Mais aussi de visions, de rêves, de rapprochements imprévus, de simplifications souvent enfantines, de coups de sonde au petit bonheur, dans toutes les directions, sans bien savoir où l’on va déboucher. Bref, le désordre et l’agitation qui animent la vie d’un laboratoire. Pourtant, à mesure que la partie s’avance, comment ne pas chercher à s’avouer quelles ont été la part du hasard et celle de l’inspiration ? Mais, pour que soit accepté un travail, admise une nouvelle façon de penser, il faut épurer la recherche de toute scorie affective ou irrationnelle. La débarrasser de tout relent personnel, de toute odeur humaine. Parcourir la voie royale qui mène d’une jeunesse balbutiante à une maturité épanouie. Remplacer l’ordre réel des évènements, des découvertes par ce qui apparaît comme l’ordre logique, celui qui aurait dû être suivi si, au début, la conclusion avait été connue. Il y a un rite dans la manière

de présenter les résultats scientifiques. Un peu comme si l'on écrivait l'histoire d'une guerre d'après les seuls communiqués d'état-major ».

Extrait puisé dans la référence [1, Jacob, 2000].

Au terme de ces trois années de recherche et à la rédaction de ce mémoire sensé mettre, non pas un point final, du moins je le souhaite, mais un point d'orgue à ces travaux, « science de jour » et « science de nuit » prennent une consistance tangible à la mesure des propos lumineux de François JACOB. Il est en effet question de présenter ici les principaux résultats de ce travail de recherche, de la façon la plus ordonnée qu'il soit, ceci à partir d'une multitude de tentatives, d'entreprises, d'expertises et de contre-expertises, de mises en évidence et de remises en question, de faire converger en une droite unique cet ensemble de lignes entremêlées, d'enterrer la science de nuit à jamais et de mettre la science de jour en lumière.

Comme le souligne fort bien et à juste titre François JACOB, il s'agit là d'un exercice bien délicat que celui de coucher le produit d'un travail de recherche sur le papier, un tel travail étant par nature en perpétuelle évolution. J'ai eu l'occasion de m'habituer peu à peu à jouer à ce drôle d'exercice durant ces trois années de doctorat, tous les six mois environ afin de rendre compte de son avancement à l'ADEME. Il est d'ailleurs amusant à l'heure d'écrire ce manuscrit de reprendre aujourd'hui chacun de ces instantanés semestriels. Ainsi, dans le premier rapport, c'en était fait de la méthode dite ampère-heure-métrique, rejetée au banc des méthodes peu prometteuses. Puis, pas plus tard que dans le second rapport, cette même méthode faisait un retour triomphal avec l'ébauche du développement d'une jauge... ampère-heure-métrique. Ces rapports semestriels se sont ainsi succédés, amenant leur lot d'hypothèses, de contre hypothèses, et restauration d'hypothèses un peu plus tôt rejetées.

Mon intention est ainsi d'attirer l'attention du lecteur sur le fait que rien de ce que contient ce mémoire ne peut et ne doit être pris comme définitivement acquis, au risque de semer le doute sur la pertinence des résultats rapportés, car rien ne peut et ne doit être figé, tout doit pouvoir être remis en question, en mouvement, à tout moment, pour laisser place à la recherche, à d'autres vérités, pour que la recherche continue d'avancer et nous éclairer chaque jour davantage. « La science est l'asymptote de la vérité ; elle approche sans cesse et ne touche jamais », disait Victor Hugo. Quoi qu'il en soit, il nous reste ces mots réconfortants affirmant qu' « il y a plus de plaisir à poursuivre la vérité qu'à la posséder ».

Sur ces quelques mots, qui, je l'espère, ne feront pas d'ombre à la science de jour exposée dans ce manuscrit, ni défaut à l'intérêt des conclusions rapportées, si éphémères soient-elles, bonne lecture, et bonne recherche : que ce mémoire puisse servir à esquisser de nouveaux travaux de recherche en serait l'aboutissement le plus heureux.

RESUME

DEVELOPPEMENT DE METHODES D'EVALUATION DE L'ETAT DE CHARGE ET DE L'ETAT DE SANTE DES BATTERIES UTILISEES DANS LES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES

Résumé:

Le stockage électrochimique constitue un élément indispensable au sein des systèmes photovoltaïques autonomes, en permettant notamment d'ajuster la production électrique, intermittente, à la demande. Si les batteries plomb-acide restent les batteries les plus utilisées au sein de ces systèmes, de par leur robustesse, leur disponibilité, et surtout leur faible coût lors de l'investissement, leur coût de possession élevé en font néanmoins l'un des éléments les plus coûteux de ces systèmes. Dans le but de contribuer au développement de l'énergie photovoltaïque, il est donc primordial de chercher à réduire les coûts relatifs au stockage.

Les objectifs de cette thèse visent plus particulièrement au développement de méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries. L'amélioration de la gestion des batteries, qui passe inévitablement par la connaissance de ces deux paramètres, constitue en effet l'une des voies les plus prometteuses pour accroître la durée de vie des batteries, et réduire ainsi leur coût de possession. Par ailleurs, la mise en place d'indicateurs précis de l'état des batteries envers l'utilisateur doit également permettre d'améliorer à la fois la fiabilité et la convivialité du système.

Pour cela, trois voies de recherche ont été étudiées au cours de ce travail. La première est consacrée au développement d'une jauge de type ampère-heure métrique. La seconde est consacrée au suivi de paramètres mesurés par spectroscopie d'impédance, essentiellement en haute fréquence. Enfin, la dernière voie est consacrée à l'étude d'un phénomène connu sous le nom de "coup de fouet", relatif à la tension mesurée aux bornes des batteries plomb-acide.

Mots clés:

Système photovoltaïque ; stockage électrochimique ; batterie plomb-acide ; état de charge ; état de santé.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF NEW STATE-OF-CHARGE AND STATE-OF-HEALTH CRITERIA FOR BATTERIES USED IN PHOTOVOLTAIC SYSTEMS

Abstract:

The energy-storage is of major importance in stand alone photovoltaic (PV) systems, to adapt the energy need to its furniture. For that, the lead-acid battery (LAB) is the most often used technology because of its low investment cost, robustness, and maturity. However, its low service life compared with that of the other components of PV systems, and consequently its high life-cycle cost, makes the LAB a critical point of these systems.

The evaluation of the state-of-charge (SOC) and state-of-health (SOH) of LABs appears then as a necessary step to increase their lifespan with an improved management, and finally to reduce the energy-storage cost. Unfortunately, this evaluation is an ambitious task with regard to the complexity of LABs.

Three approaches are presented and discussed in this manuscript. The first one is based on the development of a novel ampere-hour algorithm. The second one consists in the measurement of impedance parameters, especially at high frequencies. Finally, the third one consists in the study of a phenomenon proper to LABs and known in the literature as the "coup de fouet".

Keywords:

Photovoltaic system ; electrochemical storage system ; lead-acid battery ; state-of-charge ; state-of-health.

TABLE DES MATIERES

| | |
|------------------------------|----|
| REMERCIEMENTS | 4 |
| AVANT-PROPOS | 6 |
| RESUME..... | 8 |
| ABSTRACT..... | 9 |
| TABLE DES MATIERES..... | 10 |
| TABLE DES ILLUSTRATIONS..... | 14 |

□□□

| | |
|----------------------------|----|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 21 |
|----------------------------|----|

□□□

CHAPITRE 1. CONTEXTE GENERAL

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION..... | 23 |
| 1. LE CONTEXTE ENERGETIQUE ACTUEL | 24 |
| 1.1. L'ENERGIE COMME FACTEUR DE DEVELOPPEMENT | 24 |
| 1.2. LES IMPACTS D'UNE DEMANDE D'ENERGIE CROISSANTE | 24 |
| 1.3. LE DEVELOPPEMENT DURABLE ET LES ENERGIES RENOUVELABLES..... | 26 |
| 2. L'ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE..... | 28 |
| 2.1. L'ENERGIE AU CŒUR DU SOLEIL | 28 |
| 2.2. LES TROIS VOIES DE L'ENERGIE SOLAIRE | 28 |
| 2.3. LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE..... | 29 |
| 3. LE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE | 32 |
| 3.1. LES ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES | 32 |
| 3.1.1. <i>Description générale</i> | 32 |
| 3.1.2. <i>Phénomènes statiques</i> | 33 |
| 3.1.3. <i>Phénomènes dynamiques</i> | 35 |
| 3.1.4. <i>Différentes technologies d'accumulateurs</i> | 38 |
| 3.2. LA TECHNOLOGIE PLOMB-ACIDE..... | 40 |
| 3.2.1. <i>Description générale</i> | 40 |
| 3.2.2. <i>Texture et structure de la matière active positive</i> | 43 |
| 3.3. LES MECANISMES DE FONCTIONNEMENT ET D'USURE DES BATTERIES AU PLOMB..... | 47 |
| 3.3.1. <i>Réactions de charge / décharge</i> | 47 |
| 3.3.2. <i>Réactions parasites</i> | 48 |
| 3.3.3. <i>Mécanismes de dégradation</i> | 50 |
| 3.4. LES BATTERIES PLOMB-ACIDE AU SEIN DES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES | 52 |
| 3.4.1. <i>Enjeux du stockage au sein des systèmes photovoltaïques autonomes</i> | 52 |
| 3.4.2. <i>Contraintes d'utilisation liées à l'application photovoltaïque</i> | 53 |
| 3.4.3. <i>Gestion des batteries</i> | 54 |
| CONCLUSION | 57 |

□□□

CHAPITRE 2. METHODES D'EVALUATION DE L'ETAT DE CHARGE ET DE L'ETAT DE SANTE DES BATTERIES : DEFINITIONS USUELLES, REVUE BIBLIOGRAPHIQUE ET REDEFINITIONS PERSONNELLES

| | |
|---------------------------------------|----|
| INTRODUCTION..... | 59 |
| 1. LES DEFINITIONS USUELLES..... | 60 |
| 1.1. LA CAPACITE D'UNE BATTERIE | 60 |

| | |
|---|------------|
| 1.1.1. Capacité théorique..... | 60 |
| 1.1.2. Capacité effective..... | 62 |
| 1.2. L'ETAT D'UNE BATTERIE | 68 |
| 1.2.1. Etat de charge..... | 68 |
| 1.2.2. Etat de santé..... | 70 |
| 2. LES METHODES D'EVALUATION DE L'ETAT DES BATTERIES | 72 |
| 2.1. LA MESURE DE PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES..... | 72 |
| 2.1.1. Propriétés de l'électrolyte..... | 72 |
| 2.1.2. Propriétés des électrodes..... | 74 |
| 2.1.3. Propriétés de l'espace libre | 77 |
| 2.1.4. Ensemble des paramètres physico-chimiques..... | 78 |
| 2.2. LA MESURE DE PARAMETRES ELECTRIQUES..... | 78 |
| 2.2.1. Mesures de courant..... | 78 |
| 2.2.2. Mesures de tension | 85 |
| 2.2.3. Mesures d'impédance..... | 88 |
| 2.3. LA MODELISATION DES BATTERIES..... | 92 |
| 2.3.1. Modèles basés sur les processus physico-chimiques..... | 93 |
| 2.3.2. Modèles basés sur des circuits électriques équivalents..... | 93 |
| 2.3.3. Modèles empiriques..... | 94 |
| 2.3.4. Modèles basés sur la logique floue et les réseaux de neurones..... | 94 |
| 2.4. RECAPITULATIF..... | 95 |
| 3. DES DEFINITIONS PERSONNELLES..... | 96 |
| 3.1. LA CAPACITE DISPONIBLE ET LA MATIERE ACTIVE DISPONIBLE..... | 96 |
| 3.2. LES INTERETS ET LES MOYENS D'EVALUATION DE CES DEUX GRANDEURS | 99 |
| CONCLUSION | 101 |
| □□□ | |
| CHAPITRE 3. EVALUATION DE L'ETAT DE CHARGE ET DE L'ETAT DE SANTE DES BATTERIES EN TANT QUE CAPACITE DISPONIBLE | |
| INTRODUCTION..... | 103 |
| 1. LE DEVELOPPEMENT D'UNE JAUGE AMPERE-HEURE-METRIQUE..... | 104 |
| 1.1. L'ARCHITECTURE GENERALE DU DISPOSITIF DE DEVELOPPEMENT | 104 |
| 1.2. LE PRINCIPE DE L'ALGORITHME DEVELOPPE | 105 |
| 1.2.1. Détermination des coefficients d'équivalence en décharge..... | 105 |
| 1.2.2. Détermination des coefficients d'équivalence en charge..... | 113 |
| 1.2.3. Points de calibrage..... | 116 |
| 1.3. FINALISATION DE DEUX PROTOTYPES | 119 |
| 2. LE DEVELOPPEMENT DU CIRCUIT IMPRIME (PARTIE « HARDWARE »)..... | 120 |
| 2.1. LES PRINCIPAUX ORGANES DU CIRCUIT | 120 |
| 2.1.1. Microcontrôleur..... | 120 |
| 2.1.2. Alimentation..... | 121 |
| 2.1.3. Horloge..... | 121 |
| 2.1.4. Transmission de l'information | 121 |
| 2.2. LES MESURES EFFECTUEES PAR LA JAUGE | 122 |
| 2.2.1. Mesure de la tension..... | 122 |
| 2.2.2. Mesure du courant..... | 125 |
| 2.2.3. Mesure de la température..... | 127 |
| 2.3. LE COUT ET LA CONSOMMATION DE LA JAUGE | 127 |
| 3. LE DEVELOPPEMENT DU LOGICIEL (PARTIE « SOFTWARE »)..... | 129 |
| 3.1. LA GESTION DE L'AFFICHAGE | 129 |
| 3.1.1. Menu principal..... | 129 |
| 3.1.2. Initialisation des paramètres d'entrée..... | 130 |
| 3.1.3. Affichage de l'état de charge et de l'état de santé | 130 |

| | |
|---|------------|
| 3.1.4. Estimation de la réserve de temps de décharge restant..... | 131 |
| 3.2. LA GESTION DE L'ALGORITHME..... | 131 |
| 3.2.1. Fréquence d'échantillonnage..... | 131 |
| 3.2.2. Filtrage et moyenne des valeurs mesurées..... | 132 |
| 4. LA VALIDATION DU FONCTIONNEMENT DE LA JAUGE | 134 |
| 4.1. LES PREMIERS RESULTATS OBTENUS | 134 |
| 4.2. LES PERSPECTIVES..... | 136 |
| CONCLUSION | 137 |

□□□

CHAPITRE 4. EVALUATION DE L'ETAT DE CHARGE ET DE L'ETAT DE SANTE DES BATTERIES EN TANT QUE QUANTITE DE MATIERE ACTIVE DISPONIBLE

| | |
|---|------------|
| INTRODUCTION..... | 139 |
| 1. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES..... | 140 |
| 1.1. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE..... | 140 |
| 1.2. LA MESURE CONTINUE DE LA RESISTANCE HAUTE FREQUENCE | 143 |
| 1.3. LES MESURES DE POROSITE | 147 |
| 2. LE SUIVI DE L'ETAT DES BATTERIES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE | 150 |
| INTRODUCTION | 150 |
| 2.1. ETUDE EXPERIMENTALE DE CELLULES..... | 150 |
| 2.1.1. <i>Matières premières, appareillages et protocoles expérimentaux</i> | 150 |
| 2.1.2. <i>Mesures à deux électrodes</i> | 152 |
| 2.1.3. <i>Mesures à trois électrodes</i> | 158 |
| 2.1.4. <i>Discussion à propos de la fréquence de transition</i> | 163 |
| 2.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE BATTERIES | 166 |
| 2.2.1. <i>Matières premières, appareillages et protocoles expérimentaux</i> | 166 |
| 2.2.2. <i>Mesures des paramètres haute fréquence en fonction du courant de décharge</i> | 167 |
| 2.2.3. <i>Mesures des paramètres haute fréquence après un vieillissement accéléré</i> | 171 |
| 2.2.4. <i>Discussion à propos de l'effet mémoire</i> | 174 |
| CONCLUSION DU PARAGRAPHE 2..... | 179 |
| 3. LE SUIVI DE L'ETAT DES BATTERIES A PARTIR DU COUP DE FOUET | 180 |
| INTRODUCTION | 180 |
| 3.1. PRESENTATION DES PHENOMENES ETUDIES ET DE LA TERMINOLOGIE EMPLOYEE | 181 |
| 3.2. HYPOTHESES ACTUELLES SUR L'ORIGINE DE CES PHENOMENES..... | 183 |
| 3.2.1. <i>Coup de fouet en décharge</i> | 183 |
| 3.2.2. <i>Double coup de fouet en décharge</i> | 185 |
| 3.2.3. <i>Coup de fouet en charge</i> | 186 |
| 3.2.4. <i>Double coup de fouet en charge</i> | 186 |
| 3.2.5. <i>Discussion</i> | 187 |
| 3.3. ETUDE EXPERIMENTALE | 187 |
| 3.3.1. <i>Matières premières et appareillages utilisés</i> | 188 |
| 3.3.2. <i>Phénomènes physico-chimiques et non stochastiques</i> | 188 |
| 3.3.3. <i>Contribution de chaque électrode</i> | 190 |
| 3.3.4. <i>Influence de l'état de charge</i> | 193 |
| 3.3.5. <i>Influence de la période de relaxation</i> | 208 |
| 3.3.6. <i>Observations du double coup de fouet</i> | 210 |
| 3.3.7. <i>Influence de la concentration de l'électrolyte</i> | 219 |
| 3.3.8. <i>Contribution ohmique</i> | 222 |
| CONCLUSION DU PARAGRAPHE 3..... | 236 |
| CONCLUSION | 239 |
| □□□ | |
| CONCLUSION GENERALE | 241 |

☐☐☐

ANNEXES

| | |
|---|-----|
| ANNEXE 1 : REGULATEURS ET ANALYSEURS DE BATTERIE EXISTANTS..... | 245 |
| ANNEXE 2 : EVOLUTION DE LA MASSE ET DU VOLUME DES ELECTRODES PB ET PBO ₂ AU COURS D'UNE DECHARGE | 247 |
| ANNEXE 3 : SCHEMA ELECTRIQUE DE LA JAUGE | 248 |
| ANNEXE 4 : BROCHAGE DU MICROCONTROLEUR | 249 |
| ANNEXE 5 : VARIABLES DU PROGRAMME DE LA JAUGE | 250 |
| ANNEXE 6 : PROGRAMME DE LA JAUGE | 251 |
| ANNEXE 7 : PROTOCOLE DE FABRICATION DES CELLULES EXPERIMENTALES PLOMB-ACIDE..... | 282 |
| ANNEXE 8 : CALCUL DES QUANTITES D'ACIDE SULFURIQUE EN FONCTION DE LA DENSITE..... | 284 |
| ANNEXE 9 : PROCEDURE DE VERIFICATION D'UNE ELECTRODE DE REFERENCE (ESS)..... | 285 |
| ANNEXE 10 : NORME DE CYCLAGE CEI 61427 | 286 |
| ANNEXE 11 : ACRONYMES ET SIGLES UTILISES..... | 288 |
| ANNEXE 12 : GLOSSAIRE | 290 |

☐☐☐

| | |
|-----------------|-----|
| REFERENCES..... | 297 |
|-----------------|-----|

☐☐☐

TABLE DES ILLUSTRATIONS

| | |
|---|-----|
| Figure 1. (a) Evolution de l'approvisionnement mondial en <i>énergie primaire*</i> depuis 1971 ; (b) situation en 2003..... | 25 |
| Figure 2. De la cellule au champ photovoltaïque..... | 31 |
| Figure 3. Caractéristique courant-tension d'un module en fonction de l'éclairement..... | 31 |
| Figure 4. Vue en coupe d'un élément de batterie..... | 40 |
| Figure 5. Grille d'une plaque plane (a) ; épine d'une plaque tubulaire (b) ; plaque tubulaire et gaine (c)..... | 41 |
| Figure 6. Schéma de la texture de la matière active positive..... | 43 |
| Figure 7. Schéma de l'électrode positive vue en coupe : deux échelles de grains..... | 44 |
| Figure 8. Observations au MEB de la surface de la matière active positive à l'état de pleine charge ; (a) image des agrégats ; (b) image des agglomérats..... | 44 |
| Figure 9. Schéma de l'électrode positive vue en coupe : deux échelles de pores..... | 45 |
| Figure 10. Arrangement des octaèdres du α -PbO ₂ et du β -PbO ₂ | 46 |
| Figure 11. Courbe intensité - potentiel d'une batterie plomb-acide..... | 50 |
| Figure 12. Classification des systèmes photovoltaïques..... | 52 |
| Figure 13. Schéma d'un système photovoltaïque autonome..... | 53 |
| Figure 14. Coût relatif aux différents composants d'un système photovoltaïque autonome avec stockage.... | 53 |
| Figure 15. Profils de la tension et du courant en fonction des différents modes de gestion de la charge..... | 55 |
| Figure 16. Profils de la tension en gestion de type on/off (coupure franche)..... | 56 |
| Figure 17. Perte d'énergie massique dans une batterie plomb-acide ouverte..... | 61 |
| Figure 18. Capacité d'une batterie plomb-acide à différents courants de décharge et différentes températures..... | 68 |
| Figure 19. Schéma récapitulatif des différentes définitions de capacité et d'état de charge d'une batterie, d'après [3, Sauer et al., 1999]. Il est ici sous-entendu que les mêmes conditions de décharge sont utilisées dans l'évaluation des différentes capacités effectives (C_n , C_0 , C_m et C_p)...... | 70 |
| Figure 20. Densité en fonction de l'état de charge..... | 74 |
| Figure 21. Mesures de la masse des plaques d'une cellule en cours de cyclage..... | 76 |
| Figure 22. Croquis de la mesure du flux gazeux, d'après la référence..... | 77 |
| Figure 23. Evolution de la capacité restante (SOC) et réactualisation de la capacité totale (SOH) dans le temps..... | 81 |
| Figure 24. Tension d'une batterie plomb-acide en charge et en décharge à différents régimes de courant en fonction de l'état de charge..... | 85 |
| Figure 25. Tension d'équilibre d'une batterie au plomb en fonction de son état de charge..... | 86 |
| Figure 26. Région du coup de fouet lors de la décharge d'une batterie plomb-acide pleinement chargée..... | 87 |
| Figure 27. Relation linéaire entre la tension de pic et de plateau du coup de fouet et la capacité d'une batterie..... | 88 |
| Figure 28. Principe du calcul de la résistance interne au sein d'un appareil Albercorp..... | 89 |
| Figure 29. Circuits équivalents utilisés..... | 90 |
| Figure 30. (a) Dispositif expérimental de développement de la jauge ; (b) Insertion de la jauge au sein d'un système photovoltaïque donné..... | 104 |
| Figure 31. Courbes expérimentales obtenues sur une batterie plomb-acide (Fulmen Solar Bloc, 12 V, 1 OpzS 50 LA, $C_n = 50$ Ah) : tension en fonction du temps de décharge (a et b) ; tension en fonction de la capacité déchargée (c)..... | 106 |
| Figure 32. (a) Calcul de l'exposant de Peukert à partir des données du fabricant ; (b) Calculs de l'exposant de Peukert à partir de données expérimentales sur 4 batteries plomb-acide du même type..... | 107 |
| Figure 33. Calculs de l'exposant de Peukert sur 2 batteries plomb-acide du même type en cours de cyclage (mesures (1) et (2)) et après une phase de vieillissement accéléré (mesures (3))...... | 108 |
| Figure 34. Calculs de l'exposant de Peukert à 20 °C puis à 40 °C..... | 108 |
| Figure 35. Calcul de l'exposant à partir de trois régimes de courant : C/5, C/10 et C/100 (courbe rose), puis à partir de chacun des deux régimes de part et d'autre de C/10 : C/5 et C/10 (courbe rouge) et enfin C/10 et C/100 (courbe bleue)..... | 110 |
| Figure 36. Calcul de l'exposant de Peukert pour différentes batteries plomb-acide..... | 110 |
| Figure 37. Calcul de la capacité à partir de la loi de Peukert pour différentes valeurs d'exposant de Peukert ($n = 1,1, 1,15$ et $1,2$) et pour une capacité de référence de 50 Ah à $C_{10}/10$ | 111 |
| Figure 38. Calcul de la capacité à partir de la loi de Peukert pour différentes valeurs d'exposant de Peukert ($n = 1,1, 1,15$ et $1,2$) et pour une capacité de référence de 100 Ah à $C_{100}/100$ | 112 |
| Figure 39. Influence de la température sur la capacité mesurée..... | 113 |

| | |
|--|-----|
| Figure 40. Efficacité de charge en fonction de l'état de charge des batteries plomb-acide | 114 |
| Figure 41. Illustration de la fin de décharge, (A) se produisant avant (B) (a) ou (B) se produisant avant (A) (b)..... | 117 |
| Figure 42. Interface PC de la jauge en cours de fonctionnement. | 122 |
| Figure 43. Mesures avec une diode Zener comme protection en entrée du CAN dédié à la mesure de la tension (a) et mesures sans protection (b). | 123 |
| Figure 44. Mesures avec une diode comme protection en entrée du CAN dédié à la mesure de la tension. | 124 |
| Figure 45. Mesures de tension au cours d'un cycle de décharge / charge, altérées par la chute ohmique des câbles (a), puis après la prise en compte de cette résistance (b)..... | 125 |
| Figure 46. Mesures avec une diode Zener comme protection en entrée du CAN dédié à la mesure du courant (a) et mesures sans protection (b)..... | 126 |
| Figure 47. Mesures du courant au cours d'un cycle de décharge / charge, sur la voie CH03 du BaSyTeC (a), puis sur la voie CH01 (b)..... | 126 |
| Figure 48. Correspondance théorique entre la tension mesurée en entrée du CAN et la température ambiante..... | 127 |
| Figure 49. Suivi de l'erreur sur la capacité de référence fixe (et donc sur l'état de charge) au cours de 10 cycles de charge / décharge complets et réalisés à C/10. | 135 |
| Figure 50. Suivi de la capacité mesurée sur le banc de test au cours de ces 10 cycles..... | 135 |
| Figure 51. Dispositif expérimental de la SIE, le système électrochimique correspondant ici au cas d'une batterie. | 140 |
| Figure 52. Spectres d'impédance complexe d'une batterie plomb-acide dans le plan de Nyquist (a) et dans les plans de Bode (b) (mesures expérimentales effectuées avec l'EISMeter sur une batterie Fulmen-12V-80Ah à SOC = 1)..... | 142 |
| Figure 53. Circuit équivalent d'une batterie (a), schéma simplifié ou circuit de Randles (b)..... | 142 |
| Figure 54. Schéma du dispositif expérimental. | 144 |
| Figure 55. Dispositif expérimental permettant de mesurer $\langle U_{RHF} \rangle$ proportionnelle à R_{HF} en mode galvanostatique. | 146 |
| Figure 56. Exemple de courbe de calibrage du dispositif de mesure continue de R_{HF} | 147 |
| Figure 57. Schéma d'un grain poreux..... | 147 |
| Figure 58. Logiciel développé sous MATLAB pour déterminer R_{HF} et f_{HF} (le repère n'est ici pas orthonormé). | 151 |
| Figure 59. Evolution de R_{HF} , du module de Z à 10 Hz et à 10 mHz, et de f_{HF} , en fonction de la quantité d'ampères-heures déchargés à un régime de l'ordre de C/20..... | 153 |
| Figure 60. Evolution des paramètres d'impédance (R_{HF} et f_{HF} dans le graphique a ; R_{HF} , f_{HF} , $ Z _{10\text{ Hz}}$ et $ Z _{0,01\text{ Hz}}$ dans le graphique b), en fonction de la quantité d'ampères-heures déchargés ($Ah < 0$) puis rechargés ($Ah > 0$). Sur ces graphiques, on peut observer chronologiquement les mesures à : i : SOC = 1, cycle (n-1) ; j : SOC = 0, cycle (n) ; k : SOC = 0 + deux minutes de charge ; l : SOC = 1, cycle (n) ; m : SOC = 1 + deux heures de repos. | 155 |
| Figure 61. Etude de l'influence d'une période de repos (fixée ici à 40 minutes) sur les mesures de R_{HF} et de f_{HF} en cours de cyclage..... | 156 |
| Figure 62. Période de relaxation suite à l'arrêt du courant de décharge et avant la première série de mesure d'impédance réalisée au cours de l'expérience discutée dans ce paragraphe. | 157 |
| Figure 63. Evolution de la résistance haute fréquence au cours de décharges à trois régimes de courant, en fonction du temps de décharge (a) et en fonction de l'état de charge normalisé donné par la capacité déchargée (b)..... | 158 |
| Figure 64. Evolution de la fréquence de transition au cours de décharges à trois régimes de courant, en fonction du temps de décharge (a) et en fonction de l'état de charge normalisé donné par la capacité déchargée (b)..... | 158 |
| Figure 65. (a) Spectres d'impédance à SOC = 1 aux bornes de la cellule (Z_{tot} en noir), au niveau de l'électrode positive (Z_{pos} en rouge) et au niveau de l'électrode négative (Z_{neg} en bleu). (b) Différence entre $ Z_{tot} $ et ($ Z_{pos} + Z_{neg} $) à chaque fréquence..... | 159 |
| Figure 66. Spectres d'impédance à SOC = 0 aux bornes de la cellule (Z_{tot} en noir), au niveau de l'électrode positive (Z_{pos} en rouge) et au niveau de l'électrode négative (Z_{neg} en bleu). | 160 |
| Figure 67. (a) Spectres d'impédance de l'électrode positive à l'état de pleine charge (<i>en rouge</i>) puis en cours de décharge à chaque Ah déchargé jusqu'à environ 80 % de profondeur de décharge (<i>en noir</i>). (b) Zoom de la figure (a) en haute fréquence..... | 160 |
| Figure 68. (a) Mesures d'impédances de l'électrode positive durant la phase de recharge ; (b) zoom de la figure (a) en haute fréquence..... | 161 |

| | |
|---|-----|
| Figure 69. Observation d'une boucle en haute fréquence dans les diagrammes de Nyquist obtenus au niveau d'une électrode positive à partir d'un montage à trois électrodes et disposant d'une électrode de référence au sulfate d'argent. | 162 |
| Figure 70. Schéma correspondant au mécanisme de charge de l'électrode positive proposé dans la référence [22, Pavlov, 2004] | 163 |
| Figure 71. Circuit équivalent d'une batterie..... | 164 |
| Figure 72. Tension et résistance haute fréquence mesurées sur deux batteries plomb-acide similaires au cours de trois décharges, respectivement à 10 A (a), à 5 A (b) et à 0,5 A (c); zoom de la relaxation à la suite de la décharge à 0,5 A (d)..... | 168 |
| Figure 73. Tension et fréquence de transition mesurées sur deux batteries plomb-acide similaires au cours de trois décharges, respectivement à 10 A (a), à 5 A (b) et à 0,5 A (c); zoom de la relaxation à la suite de la décharge à 0,5 A (d)..... | 169 |
| Figure 74. Evolution de la tension au cours de trois décharges réalisées à trois régimes de courant différents jusqu'à une tension de fin de décharge de 10,8 V. | 170 |
| Figure 75. Evolution de la résistance haute fréquence au cours des trois décharges présentées dans la figure précédente (courbes normalisées en fonction de l'état de charge donné par la capacité déchargée).. | 171 |
| Figure 76. Evolution de la fréquence de transition au cours des trois décharges présentées dans la figure précédente (courbes normalisées en fonction de l'état de charge donné par la capacité déchargée).. | 171 |
| Figure 77. Tests de capacité effectués avant et après la phase de vieillissement accélérée selon la norme CEI 61427, réalisés à 5 A +/- 1 mA et 20 °C +/- 1 °C. | 172 |
| Figure 78. Tension et résistance haute fréquence, avant et après une phase de vieillissement accéléré, mesurées au cours de décharges à 10 A (a), à 5 A (b) et à 0,5 A (c), sur deux batteries plomb-acide similaires ; zoom de la relaxation à la suite de la décharge à 0,5 A (d)..... | 173 |
| Figure 79. Tension et fréquence de transition, avant et après une phase de vieillissement accéléré, mesurées en cours de décharges à 10 A (a), à 5 A (b) et à 0,5 A (c) sur deux batteries plomb-acide similaires ; zoom de la relaxation à la suite de la décharge à 0,5 A (d)..... | 173 |
| Figure 80. Tests de capacité effectués avant et après la phase de vieillissement accélérée selon la norme CEI 61427, puis à la suite d'une décharge à 0,5 A. Tous ces tests ont été réalisés à 5 A +/- 1 mA et 20 °C +/- 1 °C. | 175 |
| Figure 81. Courbes de tension de la batterie 08 obtenues lors de différents tests de capacité présentés dans la figure précédente (j correspond au test de capacité #2 de la figure 80, k au test #3, l au test #5 et m au test #7). | 175 |
| Figure 82. Tests de capacité effectués avant et après la phase de vieillissement accélérée selon la norme CEI 61427, à la suite d'une première décharge à 0,5 A puis d'une seconde décharge à 0,5 A. Tous ces tests ont été réalisés à 5 A +/- 1 mA et 20 °C +/- 1 °C..... | 176 |
| Figure 83. Courbes de tension de la batterie 08 obtenues lors de différents tests de capacité effectués à 5 A +/- 1 mA et 20 °C +/- 1 °C (j correspond au test de capacité #2 de la figure 80, k au test #3 et l au test #6)..... | 177 |
| Figure 84. Evolution de la résistance haute fréquence au cours des tests de capacité illustrés par la figure 83. | 177 |
| Figure 85. Evolution de la fréquence de transition au cours des tests de capacité illustrés par la figure 83. | 177 |
| Figure 86. Figure similaire à la figure 84 avec simplement la courbe de tension obtenue après ajout d'eau en supplément (j correspond au test de capacité #2 de la figure 80, k au test #3, l au test #6 et m au test #8)..... | 178 |
| Figure 87. Evolution de la résistance haute fréquence au cours des tests de capacité illustrés par la figure 86. | 178 |
| Figure 88. Evolution de la fréquence de transition au cours des tests de capacité illustrés par la figure 86. | 178 |
| Figure 89. (a) Coup de fouet observé en début de décharge d'une batterie plomb-acide ; (b) zoom de la partie encadrée dans la figure (a) (courbe expérimentale obtenue sur une batterie Fulmen 12 V / 80 Ah)..... | 180 |
| Figure 90. (a) Coup de fouet observé en début de décharge et en début de recharge d'une batterie plomb-acide ; (b) zoom du phénomène observé en début de recharge (courbe expérimentale obtenue sur une batterie Fulmen 12 V / 80 Ah). | 181 |
| Figure 91. (a) Coup de fouet en décharge ; (b) coup de fouet en charge ; (c) double coup de fouet en décharge ; (d) double coup de fouet en charge (courbes expérimentales obtenues sur une batterie Fulmen 12 V / 80 Ah)..... | 182 |
| Figure 92. Illustration des deux hypothèses actuelles quant à l'origine du coup de fouet en décharge (a) et en charge (b). | 187 |
| Figure 93. Capacité d'une batterie plomb-acide en fonction de la tension de pic (a) et de la tension de plateau (b)..... | 188 |

| | |
|---|-----|
| Figure 94. Evolution de la tension de pic (a) et de la tension de plateau (b) du coup de fouet en décharge au cours de différents tests de capacité effectués sur trois batteries ayant subi le même historique électrique. | 189 |
| Figure 95. Evolution de la tension de pic (a) et de la tension de plateau (b) du coup de fouet en charge au cours de différents tests de capacité effectués sur trois batteries ayant subi le même historique électrique. | 190 |
| Figure 96. Courbes de décharge d'une cellule de capacité limitée par l'électrode positive (a) et d'une autre de capacité limitée par l'électrode négative (b)..... | 191 |
| Figure 97. Contribution de chaque électrode au coup de fouet en décharge dans le cas d'une cellule dont la capacité est limitée par l'électrode positive (a) et dans le cas où celle-ci est limitée par l'électrode négative (b)..... | 191 |
| Figure 98. Contribution de chaque électrode au coup de fouet en charge dans le cas d'une cellule dont la capacité est limitée par l'électrode positive (a) et dans le cas où celle-ci est limitée par l'électrode négative (b)..... | 192 |
| Figure 99. Zoom de la figure 98a sur l'évolution du potentiel de l'électrode négative. | 192 |
| Figure 100. Evolution de la tension de la cellule (a et a'), du potentiel de l'électrode positive (b et b') et du potentiel de l'électrode négative (c et c'), au cours d'une heure de décharge (respectivement de charge) à C/20, à différents états de charge et après une relaxation d'une heure. Figurent en rouge les décharges (respectivement les charges) après une pleine charge (respectivement une pleine décharge). | 194 |
| Figure 101. Evolution du coup de fouet en décharge lorsque le niveau de pleine charge augmente (a) ou diminue (b). Evolution de l'amplitude ΔU du phénomène. | 195 |
| Figure 102. Spectres DRX de matière active positive à SOC = 1 (a) et à SOC = 0 (b) ;..... | 196 |
| Figure 103. Observations au MEB de cristaux de sulfate de plomb résiduels à la surface d'une électrode positive en fin de charge (SOC = 1). | 197 |
| Figure 104. Observations de sulfate de plomb à la surface d'une électrode positive (a et b) et d'une électrode négative (c et d), à l'état de pleine charge (a et c) puis à la suite de 2000 secondes de décharge à C/10 (b et d), sur une cellule de capacité limitée par l'électrode négative. | 198 |
| Figure 105. Evolution de la tension et du potentiel de chaque électrode au cours d'une première phase de décharge (à partir de SOC = 1), faisant suite aux observations (a) et (c) et précédant les observations (b) et (d) de la figure 104..... | 199 |
| Figure 106. Evolution du coup de fouet en charge lorsque DOD augmente (a) ou diminue (b). Evolution de l'amplitude ΔU du phénomène. | 200 |
| Figure 107. Cristaux de sulfate de plomb à la surface d'une électrode positive en fin de décharge (SOC = 0) (cellule dont la capacité est limitée par l'électrode positive). | 200 |
| Figure 108. Aucun coup de fouet en début de charge après la première pleine décharge d'une nouvelle cellule plomb-acide (a); évolution du coup de fouet en début de charge au cours des premiers cycles d'une autre cellule neuve (b)..... | 201 |
| Figure 109. Profil de concentration du sulfate de plomb obtenu par microsonde à rayons X, selon l'épaisseur de l'électrode positive, et selon différents régimes de courant de décharge [156, Baert et al., 1999]. ... | 205 |
| Figure 110. Observation du coup de fouet en charge en fonction du régime du courant de la décharge précédente..... | 207 |
| Figure 111. Evolution du coup de fouet en décharge lorsque le temps de relaxation précédant la décharge galvanostatique augmente (a) ou diminue (b). Evolution de l'amplitude ΔU (c) et du temps t_{pic} (d). | 209 |
| Figure 112. Evolution du coup de fouet en charge lorsque le temps de relaxation précédant la recharge galvanostatique augmente (a) ou diminue (b). Evolution de l'amplitude ΔU (c) et du temps t_{pic} (d). | 210 |
| Figure 113. Simple et double coup de fouet observés aux bornes d'une cellule (a) et au niveau de l'électrode positive (b) ; simples coups de fouet observés au niveau de l'électrode négative (c) (<i>cellule dont la capacité est ici limitée par l'électrode positive</i>). | 212 |
| Figure 114. Simple et double coup de fouet observés aux bornes d'une cellule (a) et au niveau de l'électrode positive (b) ; simples coups de fouet observés au niveau de l'électrode négative (c) (<i>cellule dont la capacité est ici limitée par l'électrode négative</i>). | 212 |
| Figure 115. Test de capacité (a) et identification de DOD = 10 % sur la courbe en tension (b) de la cellule à électrode négative limitante. | 213 |
| Figure 116. Test de capacité (a) et identification de DOD = 10 % sur la courbe en tension (b) de la cellule à électrode positive limitante. | 213 |
| Figure 117. Tests de capacité sur une batterie réalisés à trois régimes différents (a) et identification de DOD = 10 % sur les différentes courbes en tension (b). | 214 |

| | |
|--|-----|
| Figure 118. Observation d'un double coup de fouet à la suite d'un cycle de décharge/ charge complet, suivi d'une phase de repos de 2 mois et d'une nouvelle charge. | 215 |
| Figure 119. Observation d'un double coup de fouet en charge au cours des premiers cycles d'une cellule (a) et au cours des premiers cycles d'une batterie (b)..... | 216 |
| Figure 120. Observation d'un double coup de fouet en charge à la suite d'une décharge effectuée selon deux régimes de courant. | 217 |
| Figure 121. Distribution de la taille des pores des 2 échantillons de matière active positive étudiés. | 219 |
| Figure 122. Comparaison du coup de fouet observé en décharge selon différentes concentrations d'électrolyte. | 221 |
| Figure 123. Comparaison de l'amplitude (a) et du temps de pic (b) des coups de fouet observés sur chaque cellule..... | 221 |
| Figure 124. Diagrammes de Nyquist des deux batteries testées, à SOC = 1..... | 223 |
| Figure 125. Evolution de U, de $Re(Z)_{420Hz}$ et de $-Im(Z)_{420Hz}$ au cours du protocole spécifié précédemment, pour la batterie 07 (a) et pour la batterie 09 (b)..... | 224 |
| Figure 126. Zoom de la figure précédente sur la partie relative au coup de fouet, respectivement pour la batterie 07 (a) et pour la batterie 09 (b)..... | 224 |
| Figure 127. Evolution de U et de R_{HF} en décharge puis au repos (a) ; zoom sur la partie relative au coup de fouet (b). Résultats obtenus sur la batterie 07..... | 226 |
| Figure 128. Evolution de U et de f_{HF} en décharge puis au repos (a) ; zoom sur la partie relative au coup de fouet (b). Résultats obtenus sur la batterie 07..... | 226 |
| Figure 129. Evolution de la tension mesurée simultanément par l'EISMeter et par le BaSyTeC (a) ; zoom sur la partie relative au coup de fouet (b). | 227 |
| Figure 130. Evolution de U, de R_{HF} et de f_{HF} au cours du coup de fouet avec des points extrapolés..... | 227 |
| Figure 131. Evolution de U et de R_{HF} au cours du coup de fouet en charge..... | 228 |
| Figure 132. Evolution de U et de f_{HF} au cours du coup de fouet en charge (a) ; zoom sur la partie relative au coup de fouet (b). | 229 |
| Figure 133. Mesures d'impédance réalisées avant la première phase de décharge (suivie d'un coup de fouet) et avant la seconde phase de décharge (absence du coup de fouet). | 230 |
| Figure 134. Suivi de $\langle U_{RHF} \rangle$ durant le coup de fouet (a), retranscrit en R_{HF} (b)..... | 231 |
| Figure 135. Zoom de la figure 134b..... | 231 |
| Figure 136. Suivi de R_{HF} en début de décharge en l'absence de coup de fouet..... | 232 |
| Figure 137. Suivi de R_{HF} en début de décharge en présence puis en l'absence de coup de fouet..... | 232 |
| Figure 138. Mesures d'impédance réalisées avant le premier coup de fouet puis avant le second..... | 233 |
| Figure 139. Suivi de R_{HF} en début de décharge en présence du coup de fouet puis au cours de la période de repos suivante (a) ; zoom sur la première phase du coup de fouet (b). | 233 |
| Figure 140. Mesures d'impédance effectuées aux bornes de la cellule et du côté de l'électrode positive. | 234 |
| Figure 141. Mesures de tension aux bornes de la cellule et du potentiel des électrodes positive et négative par rapport à une électrode de référence Hg/HgSO ₄ , au cours du coup de fouet suivi par une phase de repos (a) ; zoom du potentiel de l'électrode négative (b)..... | 235 |
| Figure 142. Suivi de R_{HF} côté électrode positive au cours du coup de fouet et de la phase de repos suivante. | 236 |
| Figure 143. Schéma électrique de la jauge ; encadré en pointillé : premier schéma avec Zeners remplacées par la suite par l'utilisation de diodes..... | 248 |
| Figure 144. Schéma électrique du boîtier de liaison RS232..... | 248 |
| Figure 145. Microcontrôleur P89LPC935..... | 249 |
| Figure 146. Schéma du protocole de cyclage selon la Norme CEI 61427. | 286 |
| Figure 147. Illustration de la double couche électrochimique..... | 290 |
| Figure 148. Schéma d'une photopile..... | 294 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 1. Contribution des énergies renouvelables en Europe : situation en 1995 et projection à l'horizon 2010..... | 27 |
| Tableau 2. Comparaison des caractéristiques des principaux accumulateurs électrochimiques. | 40 |
| Tableau 3. Changements physico-chimiques impliqués dans le fonctionnement des batteries plomb-acide.. | 78 |
| Tableau 4. Tableau récapitulatif des différentes méthodes de diagnostic du SOC et du SOH..... | 95 |
| Tableau 5. Comparatif entre un réservoir d'hydrocarbure et un réservoir électrochimique..... | 98 |
| Tableau 6. Présentation de deux axes de recherche suscités par la distinction entre la BAC et la BAAM. .. | 100 |
| Tableau 7. Détermination de $\alpha_1(k)$ sur la base d'un coefficient de Peukert égal à 1,2..... | 109 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 8. Rendement des accumulateurs au plomb à différents états de charge à 20 °C. | 114 |
| Tableau 9. Estimation de β_1 (SOC) dans le cas des batteries plomb-acide. | 114 |
| Tableau 10. Consommation de la jauge mesurée dans différentes conditions d'utilisation de la jauge..... | 128 |
| Tableau 11. Menu de la jauge. | 129 |
| Tableau 12. Affichage du SOC et du SOH à l'écran..... | 130 |
| Tableau 13. Amplitude de la variation de chacune des grandeurs étudiées. | 153 |
| Tableau 14. Amplitude de la variation de R_{HF} et de f_{HF} en cours de décharge à différents régimes..... | 170 |
| Tableau 15. Observations au MEB réalisées à la surface et au cœur d'échantillons de matière active positive limitante, à SOC = 0 et à la suite de différents cycles..... | 203 |
| Tableau 16. Observations au MEB réalisées à la surface et au cœur d'échantillons de matière active positive limitante, à SOC = 0 et à la suite de décharges réalisées à différents régimes de courant..... | 206 |
| Tableau 17. Surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET sur divers échantillons de PAM1 et de PAM2. | 218 |
| Tableau 18. Surfaces spécifiques de PAM1 et PAM2 par méthode BET et par porosimétrie au mercure. ... | 218 |
| Tableau 19. Densité de l'électrolyte des différentes cellules (<i>les données spécifiées en italique correspondent aux valeurs indiquées dans les tables</i>). | 220 |
| Tableau 20. Valeurs de R_{HF} et de f_{HF} tirées des mesures précédentes..... | 223 |
| Tableau 21. Brochage du microcontrôleur. | 249 |
| Tableau 22. Principales variables du programme..... | 250 |
| Tableau 23. Les différents types de variables..... | 250 |
| Tableau 24. Description des différents drapeaux utilisés..... | 250 |

| | |
|--|-----|
| Photos 1. Centrale héliothermique en Californie (a) ; chauffe-eau solaire en Provence (b) ; centrale photovoltaïque à Chambéry (c)..... | 29 |
| Photo 2. Montage expérimental réalisé pour suivre la masse d'une cellule au cours de son cyclage..... | 76 |
| Photos 3. Photos du premier prototype : vue de dessus (a) ; intérieur (b) ; arrière (c). | 119 |
| Photos 4. Photos du second prototype : vue de dessus (a) ; intérieur face avant (b) ; intérieur face arrière (c). | 119 |
| Photos 5. Photos de la jauge en cours de développement, avec un émulateur (a) puis un microcontrôleur (b). | 120 |
| Photo 6. Emulateur utilisé pour développer et graver le programme de la jauge. | 129 |
| Photo 7. Dispositif expérimental..... | 144 |
| Photo 8. Système d'application de la polarisation et de la perturbation. | 144 |
| Photo 9. Système de traitement du signal..... | 144 |
| Photo 10. Cellules plomb-acide au sein d'un bain thermostaté..... | 150 |
| Photo 11. Dispositif expérimental : faces arrière et PC (a) ; faces avant et cellules (b). | 151 |
| Photo 12. Batteries plomb-acide au sein d'un bain thermostaté. | 167 |
| Photo 13. EISMeter..... | 167 |
| Photo 14. Electrode positive et séparateur. | 282 |
| Photo 15. Electrode négative et séparateur..... | 282 |
| Photo 16. Brossage des queues de plaque. | 282 |
| Photo 17. Connectique: allonge de Pb + fil électrique + cosse faston + embase femelle..... | 283 |
| Photo 18. Soudure de la connectique sur l'électrode centrale. | 283 |
| Photo 19. Soudure de la connectique sur les électrodes externes. | 283 |
| Photo 20. Assemblage final d'une cellule..... | 283 |
| Photo 21. 3 cellules dans un bac de batterie. | 283 |

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'invention de l'accumulateur au plomb par Gaston Planté en 1859, les batteries ne cessent de s'imposer par leurs usages. Du véhicule thermique au véhicule électrique, de l'électronique portable aux systèmes de secours stationnaires en passant par le stockage des énergies renouvelables intermittentes, les diverses applications des batteries sont autant de marchés colossaux, en forte croissance, ou à très fort potentiel de croissance. Pourtant, si dans chacune de ces applications les batteries occupent un rôle essentiel, elles en constituent également presque toujours un maillon faible de par leur durée de vie limitée, la difficulté de prévoir leur fin de vie et celle d'estimer de façon fiable leur réserve énergétique disponible à chaque instant.

Il en résulte une défiance de l'utilisateur vis à vis de cette "boîte noire", boîte noire dont on ne sait rien et sur laquelle il est donc facile de faire porter les moindres défaillances d'un système. Aussi la détermination de l'état de charge et de l'état de santé des batteries devient-elle une préoccupation de plus en plus importante dans la majorité des applications comprenant une batterie. Si cette problématique dépasse ainsi largement le cadre d'un seul type d'accumulateur électrochimique ou d'une seule application, le cadre de ce travail vise à répondre aux besoins suscités par les systèmes photovoltaïques, et dont la partie stockage est jusqu'à ce jour essentiellement assurée par les batteries plomb-acide.

De par la volonté affichée des pays développés de réduire leurs émissions de gaz à effet de serre et d'établir de façon plus générale une politique de développement durable, le recours aux énergies renouvelables devrait s'intensifier dans les années à venir. Le développement de la filière photovoltaïque devra néanmoins passer par une amélioration du coût et de la fiabilité de chacun de ses composants, ce qui est particulièrement vrai pour la partie stockage. Dans les systèmes photovoltaïques, le stockage permet en effet non seulement de prolonger les heures de service électrique aux périodes nocturnes et de donner au système une autonomie de plusieurs jours sans production photovoltaïque, mais également de répondre à des besoins de puissance nettement supérieurs à ce que pourrait fournir instantanément le générateur photovoltaïque. Or, si la batterie plomb-acide est à la fois la technologie la plus mature et la plus attractive d'un point de vue économique pour répondre à ce besoin de stockage, sa durée de service limitée et particulièrement réduite dans ce type d'application en fait malgré tout l'élément le plus faible et le plus coûteux du système.

Deux façons existent pour accroître la durée de service de ces batteries. La première consiste à s'attacher à fabriquer des batteries mieux adaptées aux contraintes rencontrées dans les applications photovoltaïques. Beaucoup d'avancées ont d'ailleurs été faites dans ce sens, en terme de conception et choix des matériaux. Pourtant, disposer de "bonnes" batteries ne suffit pas, puisqu'une "bonne" batterie mal utilisée a au final une durée de vie comparable à celle d'une "moins bonne" batterie. Aussi la seconde façon d'améliorer les performances des batteries consiste-t-elle à améliorer leur stratégie de gestion au sein du système. C'est très certainement dans cette seconde voie que les plus gros progrès restent à faire. Si les stratégies de gestion des flux d'énergie utilisaient autrefois des limites en tension uniquement pour protéger la batterie des surcharges et des décharges profondes, la régulation de la batterie s'oriente dorénavant vers ce qu'il conviendrait mieux d'appeler du "management" plutôt qu'une simple protection. Or, pour assurer une réelle optimisation de leur gestion, l'état de charge et l'état de santé des batteries constituent les deux paramètres capitaux et jusqu'à présent toujours aussi obscurs.

Une meilleure estimation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries utilisées dans les systèmes photovoltaïques doit ainsi pouvoir se traduire par une meilleure utilisation de ces batteries, dont l'effet immédiat sera l'augmentation de leur durée de service, et par-là même la diminution de leur coût au sein de ces systèmes. Par ailleurs, l'optimisation des performances des batteries doit pouvoir s'accompagner de bénéfices en terme de fiabilité et de sécurité, ainsi que d'un point de vue

environnemental en limitant le renouvellement des parcs de batteries. Enfin, la communication de l'état de charge à l'utilisateur est elle-même primordiale, puisqu'elle conditionne la confiance que l'utilisateur a en son système. Aussi la mise en place d'indicateurs précis sur l'état des batteries doit-elle pouvoir se traduire pour l'utilisateur par une utilisation à la fois plus conforme, plus fiable et plus conviviale de son système, cassant l'image de "boîte noire" de la batterie et contribuant à sa satisfaction vis-à-vis de l'électrification photovoltaïque. La détermination de ces paramètres devrait ainsi permettre de participer à terme au développement du marché du photovoltaïque parmi les sources d'énergie électrique non polluantes associées au développement durable.

Le premier chapitre de cette thèse vise à resituer ce travail dans son contexte, c'est-à-dire restituer le contexte énergétique actuel, décrire les systèmes photovoltaïques ainsi que les systèmes de stockage électrochimiques. Une attention particulière est ici accordée aux batteries plomb-acide et aux connaissances requises pour appréhender la détermination de leur état de charge et de leur état de santé. Le second chapitre dresse ensuite un état de l'art en matière de diagnostic d'état de charge et d'état de santé des batteries. Un certain nombre de définitions y sont rappelées. Une approche plus personnelle du sujet y est également proposée en fin de chapitre et en ouverture des deux voies de recherche suivies au cours de ce travail, traitées respectivement dans les deux chapitres suivants. Le troisième chapitre présente ainsi les avancées réalisées à travers une première approche du sujet, à savoir le diagnostic de l'état de charge et de l'état de santé en tant que capacité disponible. Il est ici question de la mise en œuvre d'un nouvel algorithme ampère-heure métrique et de son implémentation au sein d'une jauge. Enfin, le quatrième et dernier chapitre présente les différents résultats obtenus à travers une seconde approche du sujet, à savoir le diagnostic d'état de charge et d'état de santé en tant que quantité de matière active disponible. Ici, il est question de l'étude des batteries plomb-acide par spectroscopie d'impédance d'une part, et de l'étude d'un phénomène connu sous le nom de « coup de fouet » d'autre part, phénomène propre à l'évolution de la tension des batteries plomb-acide.

Chapitre 1.

Contexte général

INTRODUCTION

Ce premier chapitre a pour objectif de replacer cette étude dans son contexte général, celui de l'énergie, de la conversion photovoltaïque, et du stockage de l'électricité au sein des accumulateurs électrochimiques.

L'énergie fait désormais partie intégrante des préoccupations quotidiennes de tout un chacun, à travers notamment les envolées du prix des carburants, ou encore le réchauffement climatique annoncé et dont certains effets sont d'ores et déjà visibles. Cette thèse, réalisée qui plus est au sein de deux organismes particulièrement impliqués dans ces questions énergétiques que sont le CEA et l'ADEME, s'imbrique parfaitement dans cette actualité, d'où la volonté de consacrer les premières pages de ce rapport à la retranscription du contexte énergétique actuel. Bien que non expert du domaine très vaste qu'est celui de l'énergie, ma position de doctorant ADEME / CEA m'a en outre permis de côtoyer de nombreux experts, comme au cours des Doctoriales « Energies et Recherches » où se retrouvent chercheurs, mais aussi économistes ou encore climatologues, et dont je souhaite restituer ici quelques-unes des positions.

Ce chapitre est ensuite l'occasion de présenter la conversion photovoltaïque, à l'origine de ce travail de recherche. Si celui-ci se focalise sur la problématique du stockage de l'électricité, il participe néanmoins de la volonté de contribuer au développement des systèmes photovoltaïques. De plus, l'étude du comportement des batteries ne peut être totalement dissociée de l'application visée, puisque celle-ci détermine les conditions de fonctionnement et de vieillissement des batteries, ainsi que les difficultés relatives au diagnostic de leur état de charge et de leur état de santé dans le cadre de ce travail.

Enfin, ce chapitre permet d'introduire et de décrire plus longuement les accumulateurs électrochimiques, et en particulier les accumulateurs au plomb, qui constituent l'objet central de ce travail. Après le rappel de quelques généralités, nous nous sommes attachés à établir ici une revue bibliographique plus spécifique sur la matière active des électrodes positives des batteries plomb-acide. Celle-ci a notamment été suscitée par notre intérêt au cours de ce travail pour l'étude d'un phénomène connu sous le nom de « coup de fouet », et pouvant être essentiellement attribué au comportement des électrodes positives. Ce chapitre est par ailleurs l'occasion de rappeler un certain nombre d'éléments relatifs aux mécanismes de fonctionnement et de dégradation des batteries plomb-acide, soit autant de connaissances essentielles dans le but d'appréhender par la suite l'état de charge et l'état de santé de ces batteries. Enfin, un point est fait sur l'insertion de ces batteries au sein des systèmes photovoltaïques, occasion de souligner d'une part les contraintes particulières liées à ce type d'applications, et d'autre part les raisons d'étudier les batteries au sein de ces applications.

1. LE CONTEXTE ENERGETIQUE ACTUEL

1.1. L'ENERGIE COMME FACTEUR DE DEVELOPPEMENT

La consommation d'énergie, sous diverses formes qu'elle soit, est indéniablement synonyme de progrès, et pour écarter toute polémique éventuelle relative à ce mot, synonyme d'amélioration du niveau de vie. Si nous pourrions en effet être tentés de décrier hâtivement les bienfaits de l'énergie dans le contexte préoccupant d'aujourd'hui, en énumérant chacun des maux qui en découle et en établissant un constat alarmant – ce que nous ne manquerons pas de faire par ailleurs au paragraphe suivant – ne nous y trompons pas : le problème énergétique, annoncé à juste titre comme « l'un des défis majeurs de notre siècle », repose bien sur un problème de maîtrise de la consommation d'énergie, et non sur la consommation d'énergie elle-même.

Ainsi, tout comme la maîtrise du feu a révolutionné la vie des premiers hommes, la maîtrise de l'énergie sous ses multiples formes permet aujourd'hui à l'homme de mieux se soigner, de s'éclairer, ou encore de réduire les distances grâce à des moyens de locomotion et de communication de plus en plus performants. La liste des améliorations apportées par l'énergie est longue, aussi pouvons-nous la résumer ici par un constat simple et sans équivoque, celui permettant d'associer la consommation énergétique d'un pays à son niveau de vie, évalué à partir de données aussi significatives que l'espérance de vie, le taux de mortalité infantile, ou encore le PIB (Produit Intérieur Brut) par habitant. A ce sujet, des données statistiques peuvent notamment être trouvées dans les références [2], [3], ou encore dans la référence [4] particulièrement didactique.

Si la consommation d'énergie reflète aussi bien le développement des pays, elle en reflète également les inégalités, à travers lesquelles le constat précédent prend du reste un sens aussi acerbe qu'exacerbé. Ainsi, selon les chiffres présentés dans la référence [5], la puissance moyenne consommée par les Américains dépasse actuellement les 10 kW, celle des Européens les 5 kW, celle des Chinois est proche de 1 kW, et moindre encore est celle des Africains. Pour se focaliser enfin plus particulièrement sur l'énergie électrique qui constitue la préoccupation sous-jacente de ce travail, on soulignera ici que 2 milliards d'individus, soit près d'un tiers de la population mondiale, n'ont aujourd'hui toujours pas accès à cette forme d'énergie !

Ce constat général ayant été établi, il est toutefois utile de ne pas en rester là et d'ajouter ici un élément supplémentaire important : PIB et CIB (Consommation Intérieure Brute) ne sont pas liés par une relation intrinsèque. Ceci renvoie directement à la notion d'*intensité énergétique*, définie comme le rapport entre CIB et PIB. Ainsi, s'il ne fait aucun doute que l'énergie est bel et bien un facteur de développement considérable, l'étude de ces diverses grandeurs montre qu'il est tout à fait possible pour les pays développés de continuer à produire de la richesse tout en consommant moins. Dit autrement, cela signifie que la Consommation Intérieure Brute ne reflète pas seulement le niveau de vie des pays développés, mais également leur niveau de gaspillage et leur impact sur l'environnement, d'où la situation alarmante que nous connaissons aujourd'hui et que nous allons à présent décrire.

1.2. LES IMPACTS D'UNE DEMANDE D'ENERGIE CROISSANTE

L'industrie est le premier secteur à avoir véritablement révolutionné le domaine de l'énergie, puisque c'est avec l'avènement de la machine à vapeur et la révolution industrielle au 18^{ème} siècle que l'Homme s'est mis à consommer de l'énergie en grande quantité, en l'occurrence du charbon. La production d'énergie mondiale atteint aujourd'hui 10 milliards de tonnes équivalent pétrole (tep) chaque année, assurée essentiellement par du pétrole, du charbon et du gaz :

1. Le contexte énergétique actuel

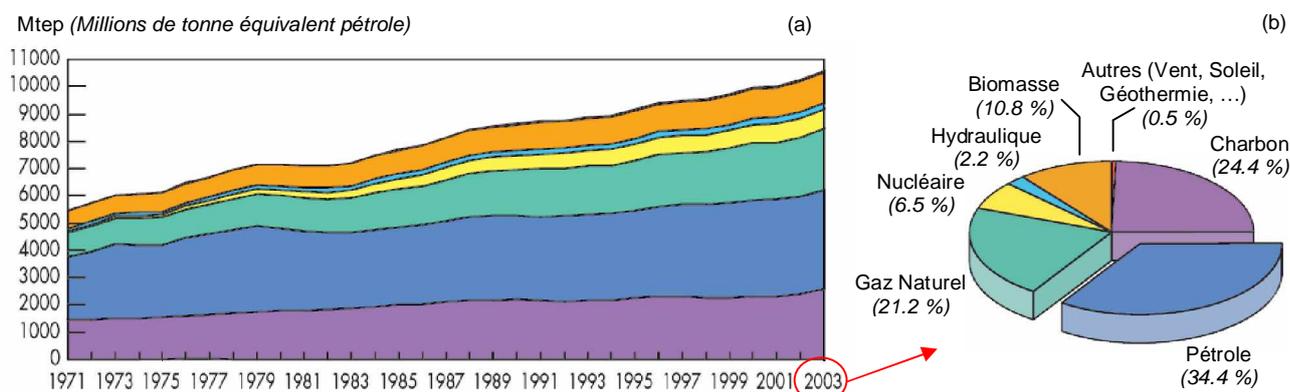


Figure 1. (a) Evolution de l'approvisionnement mondial en *énergie primaire**¹ depuis 1971 ; (b) situation en 2003 [6].

La demande énergétique mondiale s'accroît aujourd'hui proportionnellement :

§ *au développement des pays sous développés ou en voie de développement* : leur besoin énergétique croissant, légitime puisque nécessaire à leur propre développement, implique une croissance du besoin énergétique mondial, et ce malgré l'engagement pris par les pays développés – et considéré tenu – de faire des économies d'énergie. L'exemple actuel le plus manifeste est celui de l'augmentation des besoins suscités par le « réveil de la Chine », qui compte à elle seule plus d'1,2 milliards d'habitants, soit près d'un cinquième de la population mondiale, sans oublier la Malaisie, la Thaïlande et surtout l'Inde, devenus eux-mêmes de très gros consommateurs ;

§ *à la croissance démographique* : après avoir atteint 6 milliards d'habitants en 1999, la population mondiale a franchit le seuil des 6,5 milliards en 2005. Si le rythme actuel devait se maintenir, la population mondiale dépasserait largement les 10 milliards en 2050. Les Nations unies prévoient cependant qu'elle soit « seulement » de 9 milliards en 2050, et son hypothèse centrale est une stabilisation aux alentours de 10 milliards à la fin du siècle [7]. Si les Hommes sont donc en voie de maîtriser la croissance de leur population, leur survie et celle de tout un écosystème dépendront néanmoins autant, sinon plus, de la façon dont ils vivront que de leur nombre. Dans cette perspective, la maîtrise de nos consommations d'énergie est une donnée primordiale.

L'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit ainsi une augmentation de 60 % de la demande mondiale en *énergie primaire** d'ici 2030, et de 100% d'ici 2050 [8]. Mais, sans devoir attendre ces échéances, la forte consommation d'énergie des pays développés a d'ores et déjà de très lourdes conséquences :

§ *le dérèglement climatique* : depuis l'ère industrielle, l'utilisation massive par les pays développés des ressources énergétiques traditionnelles *fossiles** que sont le charbon, le pétrole et le gaz naturel, a conduit à des émissions massives de dioxyde de carbone et d'autres gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, responsables d'un changement climatique de grande ampleur. Selon les climatologues, la température moyenne à la surface de la Terre pourrait s'élever de 1,5 à 6 degrés d'ici la fin du siècle, ce qui à l'échelle de la planète est synonyme d'un bouleversement considérable, dont toutes les conséquences sont d'ailleurs difficilement prévisibles [9], [10]. Ainsi, les scientifiques s'interrogent aujourd'hui sur la possibilité de réversibilité de l'énorme pouvoir d'absorption et de stockage de GES par les fonds marins, susceptibles de constituer alors une véritable « bombe à retardement » dans ce contexte de réchauffement climatique [11] ;

§ *la raréfaction des ressources d'énergie* : l'utilisation accrue des ressources fossiles conduit inexorablement à l'appauvrissement de leur réserve, avec des échéances d'épuisement dorénavant très proches : les réserves de charbon par rapport à la consommation actuelle sont estimées à 220 / 260 ans environ, celles des gisements gaziers à 40 / 70 ans, et celles du pétrole limitées à 30 / 50

* Mots dont la définition est rappelée dans le glossaire.

ans [12]. Nous avons choisi d'indiquer ici des fourchettes de temps pour souligner à la fois la convergence des estimations et le fait qu'elles puissent varier en fonction des modèles plus ou moins optimistes, puisqu'elles sont en effet à pondérer par un certain nombre d'inconnues telles que l'évolution de la demande, de la mise à jour de nouveaux gisements, ou encore de la part que prendront demain les énergies nouvelles dans le panel énergétique. Comme la ligne d'horizon, il est d'ailleurs à prévoir que ces dates butoirs reculent au fil du temps, et les spécialistes s'accordent à dire qu'il n'y aura pas d'épuisement brutal des réserves comme ces chiffres pourraient le faire penser. En revanche, ces échéances tendent à annoncer une envolée du prix de ces ressources en rapport avec leur raréfaction, et les bouleversements d'ordre économique que cela suppose. Ainsi, aussi approximatives et limitées dans le temps soient-elles, ces estimations ont le mérite de nous faire prendre conscience de la limite de ces réserves, et du caractère à la fois urgent et impératif de changer nos modes de vie ;

§ *les tensions intergouvernementales* : si on ne s'attarde généralement peu ou pas du tout sur ce dernier point, l'indépendance énergétique convoitée par chaque pays d'une part, et l'inégalité de la répartition des ressources énergétiques sur la planète d'autre part, s'accompagnent inévitablement d'enjeux stratégiques importants. Ainsi, pour se limiter au seul exemple du pétrole dont les gisements sont répartis de façon particulièrement inhomogène dans le monde, ses réserves sont indéniablement, aujourd'hui plus que jamais, au cœur de stratégies géopolitiques, pour ne pas dire d'engagements militaires, nous renvoyant ainsi à certains égards à la préhistoire de Rosny Aîné dans son célèbre roman "*La Guerre du feu*".

1.3. LE DEVELOPPEMENT DURABLE ET LES ENERGIES RENOUVELABLES

A l'aube du nouveau millénaire, l'humanité a enfin commencé à prendre conscience des lourdes conséquences sur l'écosystème planétaire de ses propres modes de consommation. Initiée notamment par le Club de Rome, association fondée en 1968 et organisée autour d'un groupe d'experts internationaux, cette prise de conscience a émergé graduellement jusqu'à ce qu'en 1987, la Commission des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement explicite et propage au travers du Rapport Brundtland le concept de *développement durable*. Celui-ci y est défini comme « *un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs* ». Il s'agit ainsi de concilier le progrès économique et social et la préservation de l'environnement, considérant ce dernier comme un patrimoine à transmettre aux générations futures.

Etape emblématique de cet élan en faveur du développement durable, la conférence des Nations Unies sur le changement climatique global qui s'est tenue au Japon en décembre 1997 a permis d'aboutir au *Protocole de Kyoto*. Ce traité international propose un calendrier de réduction des émissions de gaz à effet de serre, considérées comme la cause principale du réchauffement planétaire. Ainsi a-t-il été pris l'engagement par les pays industrialisés de *réduire de 5.2 % à l'horizon 2010 leurs émissions de gaz à effet de serre par rapport à ce qu'elles étaient en 1990*. L'importance de ce traité réside dans le fait qu'il est le premier pas vers une régulation écologique internationale. Il aura néanmoins fallu attendre juin 2001 pour que le Conseil européen adopte à Göteborg une stratégie en faveur du développement durable, et le protocole de Kyoto n'est officiellement entré en vigueur qu'en février 2005, avec à déplorer le fait que les Etats-Unis, signataires du traité en 1997 et plus gros émetteurs avec près d'un quart des émissions de gaz à effet de serre de la planète, n'aient toujours pas accepté de ratifier le traité à ce jour !

La situation actuelle nécessite pourtant des décisions politiques, économiques et techniques, à la fois radicales et urgentes. La marche à suivre peut ici être résumée en deux grandes lignes d'action :

§ *au niveau de la consommation d'énergie* : l'énergie la moins chère et la moins polluante est de toute évidence celle que l'on ne consomme pas ! Aussi la voie promise à un résultat immédiat

1. Le contexte énergétique actuel

consiste-t-elle à la mise en place d'une politique volontariste de maîtrise de la demande en énergie. La dissociation de la croissance de l'activité économique et de la consommation énergétique, évoquée dans le premier paragraphe à travers l'introduction du terme d'*intensité énergétique*, constitue ainsi un axe fort du développement durable. La réalisation d'économies d'énergie, retranscrite parfois à travers le terme de *négaWatt* qui représente l'énergie non consommée, peut se faire grâce à un usage plus sobre et plus efficace de l'énergie. Il est ainsi possible de réduire la frénésie de consommation des pays développés devenus énergétivores, sans pour cela entamer leur niveau de vie ;

§ *au niveau de la production d'énergie* : le développement de nouvelles sources d'énergie est aujourd'hui incontournable, et ce malgré les résultats qui pourront être obtenus grâce à la maîtrise de la demande. Ici, la voie la plus assurée consiste à développer autant que possible la production à partir des *énergies renouvelables** puisque, contrairement à toutes les autres, elles sont intrinsèquement inépuisables.

Comme le souligne l'auteur dans le *Livre Blanc** [13], c'est une conscience publique et une direction politique, plutôt que la technologie ou l'économie, qui sont aujourd'hui nécessaires pour permettre une pénétration importante des énergies renouvelables dans nos sociétés. On ne peut évidemment pas changer du tout au tout du jour au lendemain, comme l'atteste du reste la figure 1. Néanmoins, face aux menaces combinées du dérèglement climatique et de la raréfaction des ressources fossiles, les énergies renouvelables connaissent dès à présent un essor considérable, promis à s'intensifier encore dans les prochaines années.

La Commission européenne a indiqué dans son Livre Blanc sur les énergies renouvelables [14] qu'elle souhaite porter à 12 % (contre 6 % en 1997), la part des énergies renouvelables dans la production primaire d'énergie de l'Union européenne à l'horizon 2010. Une directive européenne de 2001 fixe par ailleurs à 22 % la part d'électricité devant être produite à partir d'Énergies Renouvelables à l'horizon 2010. En France, où la prééminence du nucléaire est évidente (recouvrant près de 90% de la production électrique en 2004), ces objectifs se traduisent par une augmentation de la part d'origine renouvelable (actuellement essentiellement d'origine hydraulique et qui est du reste tombée à 9 % en 2004), à 21 % en 2010.

Le *Tableau 1* récapitule les objectifs à l'horizon 2010, très ambitieux à l'image de la part des différentes filières renouvelables en 1995, et néanmoins réalistes puisque établis selon des critères mesurés [14].

Tableau 1. Contribution des énergies renouvelables en Europe : situation en 1995 et projection à l'horizon 2010 [14].

| TYPE D'ÉNERGIE | PART DANS L'UNION EN 1995 | PROJECTION À L'HORIZON 2010 |
|--|---------------------------|-----------------------------|
| 1. Éolienne | 2,5 GW | 40 GW |
| 2. Hydroélectrique | 92 GW | 105 GW |
| 2.1 Grandes installations | (82,5 GW) | (91 GW) |
| 2.2. Petites installations | (9,5 GW) | (14 GW) |
| 3. Photovoltaïque | 0,03 GWp | 3 GWp |
| 4. Biomasse | 44,8 Mio tep | 135 Mio tep |
| 5. Géothermique | | |
| 5.a Électricité | 0,5 GW | 1 GW |
| 5.b Chaleur (y compris pompes à chaleur) | 1,3 GWth | 5 GWth |
| 6. Capteurs solaires thermiques | 0,5 Mio m ² | 100 Mio m ² |
| 7. Solaire passive | | 35 Mio tep |

2. L'ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAIQUE

2.1. L'ENERGIE AU CŒUR DU SOLEIL

Le Soleil est une petite étoile parmi les quelques 200 milliards d'étoiles qui composent notre Galaxie, la Voie Lactée, et ce malgré un diamètre de près d'un million et demi de kilomètres équivalent à près de 110 fois celui de la Terre. Des chiffres à donner le vertige, tout comme l'énergie dégagée au cœur du Soleil : une température de l'ordre de 15 millions de kelvins et une pression de l'ordre de 150 milliards de fois la pression atmosphérique terrestre y permettent la fusion thermonucléaire de noyaux d'hydrogène en hélium, libérant une puissance de près de 400 yottaWatts² ! Ajoutons à cela que l'âge du Soleil est estimé à 5 milliards d'années et qu'il en serait à la moitié de sa vie active, de sorte que cette puissance sera dégagée pour près de 5 milliards d'années encore ! Les amoureux des chiffres pourront ainsi faire le calcul de la réserve d'énergie que cela représente, au risque d'y perdre la raison tant ces ordres de grandeur dépassent notre capacité à les concevoir.

Seule une infime partie de l'énergie rayonnée par le Soleil atteint finalement la Terre. Hors atmosphère, le rayonnement reçu est un flux d'énergie quasi constant, appelée *constante solaire*, dont la puissance est de l'ordre de 1400 W.m⁻². Au sol, l'intensité du rayonnement dépend de son affaiblissement subit lors de la traversée de l'atmosphère. On retiendra qu'elle est de l'ordre de 1000 W.m⁻² pour une surface exposée perpendiculairement aux rayons du Soleil, ce qui correspond à la grandeur utilisée dans la définition du Watt-crête qui caractérise les performances des modules photovoltaïques (§ 2.3).

Enfin, notons ici que la distribution spectrale (ou distribution des longueurs d'onde) de l'énergie solaire reçue sur Terre s'étend de 0,3 µm à 3,0 µm, l'énergie contenue dans ce rayonnement étant à 55 % dans l'infrarouge³, à 42 % dans le visible³ et à 3 % dans l'ultraviolet³ [15]. Ainsi le rayonnement auquel nos yeux sont sensibles ne représente-t-il qu'une petite portion du rayonnement que nous recevons du Soleil.

Ces divers rayonnements assurent les conditions thermiques indispensables à la vie sur Terre. Ils sont également à l'origine de la formation des réserves d'énergies fossiles, ainsi que des flux d'énergies renouvelables (hydraulique, bois et vent), de sorte que ces dernières sont parfois présentées comme des dérivés de l'énergie solaire [16]. Il reste que la forme sous laquelle nous recevons cette énergie n'est pas nécessairement celle sous laquelle cette énergie est utilisable. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser des procédés de conversion de l'énergie solaire, procédés que nous allons à présent décrire.

2.2. LES TROIS VOIES DE L'ENERGIE SOLAIRE

Sans compter le fait que, comme il vient d'être souligné, la majorité des énergies sont d'origine solaire, ou encore que l'énergie solaire peut être utilisée de façon directe, utilisation dite passive (chaleur / luminosité), l'énergie solaire se décline selon trois grandes voies d'utilisation [17] :

§ *la conversion thermodynamique ou héliothermique (Photo 1a)* : cette utilisation consiste à concentrer le rayonnement solaire à l'aide de capteurs sur un foyer, en permettant ainsi le réchauffement de fluides caloporteurs. Ces fluides viennent alors chauffer de la vapeur d'eau qui entraîne un turboalternateur, comme dans les centrales thermiques conventionnelles. Des unités de l'ordre de quelques dizaines de kilowatts à une centaine de mégawatts ont été construites à travers le monde au cours de ces deux dernières décennies ;

² Soit 4.10²⁶ W.

³ 10 nm < λ (ultraviolet) < 0.4 µm ; 0.4 µm < λ (visible) < 0.7 µm ; 0.7 µm < λ (infrarouge) < 1 mm.

§ *l'utilisation thermique (Photo 1b)* : on distingue ici deux types d'applications : le chauffage de l'eau chaude sanitaire et le chauffage des locaux. Puisqu'il suffit d'exposer un corps absorbant au rayonnement solaire pour obtenir de la chaleur, les capteurs solaires thermiques sont assez rudimentaires. Ils sont constitués par un vitrage placé devant un absorbeur dans lequel circule l'eau ou l'air chargé de transporter la chaleur. Une isolation thermique de la face arrière complète le dispositif. La qualité des matériaux et la finition des produits ont connu de nombreuses améliorations au cours de ces dernières années qui les rendent aujourd'hui compétitifs par rapport au chauffage électrique de l'eau en ce qui concerne les coûts ;

§ *la conversion photovoltaïque (Photo 1c)*, que nous allons maintenant décrire.



Photos 1. Centrale héliothermique en Californie (a) ; chauffe-eau solaire en Provence (b) ; centrale photovoltaïque à Chambéry (c).

2.3. LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

La conversion photovoltaïque (PV) fut découverte en 1839 par Antoine Becquerel, grand-père du non moins célèbre Henri Becquerel, découvreur de la radioactivité naturelle. Comme son nom l'indique, la conversion PV correspond à une conversion directe de l'énergie rayonnante du Soleil portée par les photons, en électricité.

Elle permet ainsi la production d'électricité en l'absence de tout mouvement mécanique ou circulation de fluide, ce qui lui confère une très grande fiabilité sans aucun besoin de maintenance. Ainsi les modules les plus vendus à base de silicium cristallin font-ils l'objet de garanties de l'ordre de 20 ans, pour des durées de vie escomptées largement supérieures. Ils offrent par ailleurs un bilan énergétique tout à fait favorable, puisqu'un module PV restitue l'énergie nécessaire à sa production en 2 à 4 ans d'exposition au Soleil, selon sa technologie de fabrication.

Il aura néanmoins fallu attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent cette énergie. L'utilisation des cellules solaires, dites également photopiles, débute ainsi dans les années 50 dans le domaine spatial. Si les recherches d'après guerre ont permis d'en améliorer les performances et la taille, il faudra attendre de nouveau la crise énergétique des années 70 pour que les gouvernements et les industries investissent dans la technologie PV et ses applications terrestres.

Aussi les modules PV actuels ont-ils d'ores et déjà amplement prouvé leur efficacité et leur fiabilité, avec un champ d'application qui n'a cessé de s'élargir, au-delà des applications électroniques de poche et des satellites. On sépare généralement ces applications en deux grandes classes :

§ *les systèmes PV autonomes ou sites isolés* : ils comprennent les systèmes de pompage, d'éclairage, balises en mer, relais de télécommunication et autres systèmes d'alimentation ininterrompue (ou UPS pour Uninterruptible Power Supply), ainsi que les maisons en sites isolés ou Systèmes d'Electrification Individuelle (SEI) (dits encore Solar Home System).

Pendant les années 90, la stratégie française de développement de l'électricité solaire PV était essentiellement tournée vers l'électrification des habitations n'ayant pas accès au réseau électrique, en France continentale mais aussi et surtout dans les Départements et Territoires d'Outre Mer (DOM-

TOM), ainsi que dans les pays en voie de développement. En l'absence de tout réseau électrique, et dans le cadre d'habitats dispersés, ces systèmes sont en effet particulièrement bien adaptés pour satisfaire les premiers besoins en énergie, nécessitant une faible puissance installée (de l'ordre d'une cinquantaine de watt-crêtes). Dans la majorité de ces systèmes, les batteries assurent alors un rôle essentiel en permettant d'ajuster la production d'électricité à la demande ;

§ *les systèmes PV connectés au réseau* : ils comprennent à la fois les systèmes de particuliers et les centrales PV. L'énergie est dans ce cas en partie ou en totalité injectée sur le réseau électrique existant, devant permettre à terme de réaliser des économies significatives de combustibles fossiles ou nucléaires utilisés pour le maintien du réseau. Ces systèmes sont alors le plus souvent dépourvus de batteries, éliminant ainsi le maillon le plus faible et le plus cher des systèmes autonomes (§ 3.5.1). Depuis le début des années 2000, c'est dans cette direction que se tourne principalement la stratégie de développement de l'énergie PV. Des avancées récentes ont ainsi été réalisées dans cette voie, dont le développement de nouveaux produits d'intégration du PV au bâtiment, ou encore la mise en place de spécifications techniques et légales pour le raccordement au réseau des systèmes PV, dont une obligation de rachat de l'électricité produite⁴. Il est du reste prévu d'atteindre l'objectif pour l'Europe de 3 GWc à l'horizon 2010 (*Tableau 1*) principalement au moyen du PV Raccordé au réseau et Intégré au Bâti (PRIB) et d'un certain nombre de centrales PV d'envergure (0,1 à 10 MWc et plus).

Aujourd'hui, les laboratoires de recherche et les industries travaillent en collaboration pour développer de nouveaux concepts de cellules PV et de nouveaux procédés de fabrication, susceptibles d'améliorer les performances électriques et de réduire les coûts. Car, si l'électricité PV est compétitive dans le cas des sites isolés dans lesquels elle permet d'éviter alors les coûts prohibitifs de l'extension du réseau de distribution inhérents aux solutions conventionnelles, elle reste l'électricité la plus chère, tout autre moyen de production confondu. De nouveaux progrès technologiques attendus, mais aussi un déploiement massif des technologies actuelles grâce à une politique volontariste, doivent permettre de rendre l'électricité PV plus compétitive, avec un objectif de 1€/W en 2010 contre 3€/W aujourd'hui⁵.

Les cellules PV les plus répandues à l'heure actuelle sont les cellules à base de silicium⁶ (Si), bien qu'il en existe d'autres. A titre d'exemple, on citera ici les cellules à base d'arséniure de gallium, qui présentent les meilleurs rendements (26 %) mais qui sont également les plus chères (facteur 15 par rapport au Si et donc réservées à l'aérospatial), ou encore les cellules organiques qui suscitent un fort intérêt notamment de par leur faible coût (facteur 3 attendu par rapport au Si) mais dont le rendement actuel est encore beaucoup trop faible (< 5 %). On peut par ailleurs distinguer ici trois types de cellules faites à partir de trois formes du silicium, et dont les coûts vont également de pair avec leur rendement :

§ *les cellules mono-cristallines* : rendement de l'ordre de 15 %, jusqu'à 24 % en laboratoire ;

§ *les cellules poly-cristallines* : rendement de l'ordre de 13 %, jusqu'à 20 % en laboratoire. Il s'agit du type de cellules le plus répandu aujourd'hui ;

§ *les cellules amorphes* : rendement de l'ordre de 6 %, jusqu'à 14 % en laboratoire.

Une *cellule PV* ne permet pas d'alimenter directement un équipement électrique dont les tensions de fonctionnement sont normalisées (12, 24, 48V). Une cellule à base de silicium présente en effet une tension voisine de 0,6 V, tension qui n'est pas fonction de la surface de la cellule mais de la nature des deux types de *semi-conducteurs** qui la constituent. Pour obtenir des niveaux de tension plus élevés, il faut donc relier des cellules en série, généralement au nombre de 36, et former

⁴ Depuis mai 2006, le tarif de rachat est de 0,30 €/kWh dans le cas général, et de 0,55 €/kWh lorsque les modules sont intégrés à l'architecture, devant permettre pour un particulier de rentabiliser son installation en moins de 10 ans (voire *Coût et productivité d'un système PV* dans le glossaire).

⁵ Ces chiffres ne tiennent pas compte du coût lié au stockage dans les systèmes autonomes (§ 3.5.1).

⁶ Voir *Principe de fonctionnement des cellules PV au silicium* dans le glossaire.

ainsi ce qu'on appelle un *module PV*. Plusieurs modules PV peuvent alors être montés en série⁷ ou en parallèle⁸ pour obtenir respectivement le voltage et la puissance en adéquation avec l'application : on obtient alors un *champ de modules PV*.

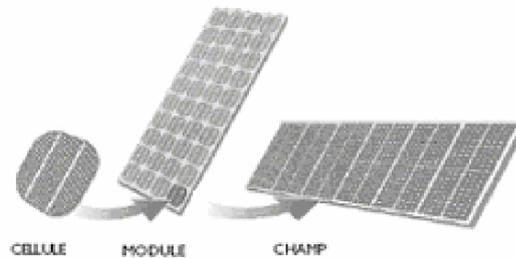


Figure 2. De la cellule au champ photovoltaïque.

Les performances d'un module sont données par les principales caractéristiques suivantes :

§ *la puissance-crête* : exprimée en Wattcrête (Wc) (ou Wattpeak (Wp) en anglais), elle correspond à la puissance électrique maximale que peut fournir le module dans des conditions standard de test, c'est-à-dire à 25 °C, sous une irradiation de 1000 W.m⁻² et un rayon incident à 90 °. La puissance-crête d'un module varie généralement de 30 à 150 Wc selon la technologie ;

§ *la caractéristique I/U* : courbe représentant le courant débité par le module en fonction de la tension aux bornes de celui-ci. Elle permet de renseigner la tension à vide du module (ou V_{OC} pour Open Circuit), son courant de court-circuit (ou I_{SC} pour Short-Circuit) et enfin son point de puissance maximale (ou MPP pour Maximum Power Point) pour lequel la puissance est maximale.

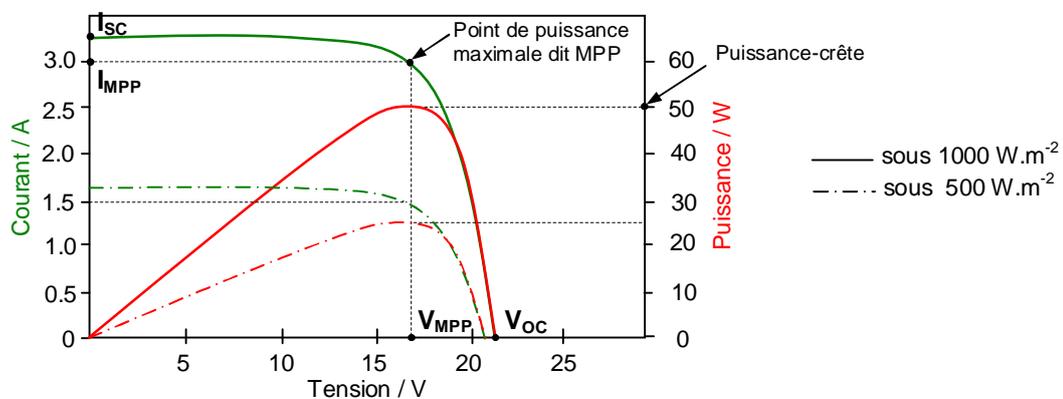


Figure 3. Caractéristique courant-tension d'un module en fonction de l'éclairement.

⁷ Addition des tensions.

⁸ Addition des intensités.

3. LE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE

3.1. LES ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES

3.1.1. Description générale

Un *accumulateur électrochimique* permet d'emmagasiner de l'énergie électrique sous forme chimique, pour la restituer, à volonté, à nouveau sous forme de courant. Comme dans le cas des modules PV qui correspondent à un assemblage de cellules en série, les *batteries* sont constituées d'accumulateurs en série dans le but d'obtenir la tension souhaitée. Une batterie plomb-acide est ainsi généralement constituée de 6 éléments en série pour obtenir une tension voisine de 12 V. Enfin, le terme de *parc de batteries* est généralement utilisé pour désigner la mise en série ou en parallèle de batteries.

Cette terminologie ayant été rappelée, nous ne manquerons pas pour autant d'utiliser par abus de langage le terme *batterie* pour désigner un *accumulateur*, et vice versa.

La conversion de l'énergie chimique en énergie électrique s'effectue par l'intermédiaire de réactions d'*oxydoréduction** ou réactions électrochimiques, d'où le terme de générateurs électrochimiques. Chaque demi-réaction, respectivement d'oxydation et de réduction, se déroule sur chacune des deux électrodes, séparées par un électrolyte qui assure la conductivité ionique et l'isolation électronique entre elles. On peut par ailleurs souligner ici que cette conversion est réversible dans le cas des batteries (ou *batteries secondaires*), ce qui les distingue d'un second type de générateurs électrochimiques, les piles (ou *batteries primaires*), pour lesquelles la transformation de l'énergie est irréversible.

La réversibilité des processus dans le cas des batteries implique donc deux modes de fonctionnement :

§ au cours de la décharge, l'électrode négative est le siège d'une réaction d'oxydation, soit une libération d'électrons, acheminés par l'intermédiaire d'un collecteur puis du circuit extérieur jusqu'à l'électrode positive, siège d'une réaction de réduction ou gain d'électrons ;

§ en recharge, les réactions inverses se produisent : l'électrode négative devient le siège d'une réaction de réduction et l'électrode positive devient le siège d'une réaction d'oxydation.

S'il est d'usage de nommer l'électrode négative « *anode* » et l'électrode positive « *cathode* », on peut souligner ici que ceci n'est donc uniquement valable dans le cas de la décharge.

Les matériaux utilisés comme électrode positive sont choisis pour leur aptitude à libérer des électrons : il s'agit de métaux à fort pouvoir réducteur tels que le plomb, le cadmium, le lithium, etc. A l'inverse, les matériaux de l'électrode négative doivent être de forts oxydants, c'est-à-dire capables de fixer les électrons. On utilise pour cela des composés de l'oxygène, du soufre ou des halogènes avec d'autres éléments à valence multiple, comme les éléments de transition. Certains accumulateurs utilisent par ailleurs des électrodes positives dites à insertion : le matériau utilisé est dans ce cas un composé chimique dont la structure cristalline permet d'insérer et de désinsérer les porteurs de charges suivant la charge et la décharge. Il arrive que l'électrode négative soit elle-même un composé d'insertion, couramment le graphite. Enfin l'électrolyte, qui doit être un bon conducteur ionique, se compose le plus souvent d'un sel dissous dans un solvant stable vis à vis des électrodes, au moins cinétiquement, et dont les propriétés sont choisies pour solubiliser et ioniser ce sel. Il peut être liquide, solide (polymère), voire sous une forme mixte (gel).

Pour clore cette description sommaire, le fonctionnement des batteries s'accompagne de dégradations multiples, autant de processus le plus souvent irréversibles qui expliquent pourquoi il n'est pas possible de les recharger indéfiniment. Selon les usages et la technologie utilisée, les

cycles successifs de charge-décharge peuvent tout de même se répéter quelques centaines à quelques milliers de fois.

Les accumulateurs électrochimiques répondent ainsi à de nombreux besoins, au sein d'applications stationnaires (relais de télécommunication, production d'électricité à partir de sources d'énergie intermittente...), mobiles (véhicules thermiques, électriques ou hybrides...) ou encore portables (micro-ordinateurs, cellulaires, caméscopes, jouets, outillage...).

Nous allons à présent approfondir la description des phénomènes impliqués dans le fonctionnement des accumulateurs électrochimiques.

3.1.2. Phénomènes statiques

3.1.2.1. Potentiel d'une électrode

Lorsqu'on introduit un métal en solution, on modifie les propriétés des deux phases. Un équilibre s'installe entre le métal M et la solution, entre une réaction d'oxydation et une réaction de réduction :



Il se crée à l'interface métal / électrode un condensateur d'une épaisseur voisine de quelques dixièmes de nanomètres⁹. Par ailleurs, la réaction (1) est caractérisée par le potentiel d'oxydoréduction (dit aussi potentiel redox) noté E , une grandeur empirique exprimée en volt et qui permet de prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard noté E° est mesuré par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) dont le potentiel a été choisi comme origine des potentiels, à une pression de 1 bar, une activité égale à 1 et une température quelconque. Aussi la valeur de la température doit-elle être précisée pour chaque potentiel standard, bien qu'ils soient le plus souvent donnés à 298 K. Enfin, on notera ici que les réactions d'oxydoréduction étant réversibles, le signe du potentiel d'un couple redox donné pourrait poser problème ; aussi a-t-il été choisi par convention d'associer le potentiel redox aux réactions de réduction.

Dans le cas des batteries plomb acide qui nous intéresse plus particulièrement ici, les potentiels standard de chaque électrode sont :

$$E^{\circ}(Pb^{IV}O_2 / Pb^{II}SO_4) \approx 1,63 \text{ V} / \text{ENH}^{10} \quad (2)$$

$$E^{\circ}(Pb^{II}SO_4 / Pb^0) \approx -0,30 \text{ V} / \text{ENH}^{10} \quad (3)$$

3.1.2.2. Force électromotrice

La *force électromotrice* ΔE est la différence entre le potentiel redox de chacune des deux électrodes d'une cellule électrochimique :

$$\Delta E = E_2 - E_1, \text{ avec } E_2 > E_1 \text{ par convention} \quad (4)$$

⁹ Voir également la définition de la double couche électrochimique rappelée dans le glossaire.

¹⁰ Valeurs obtenues en négligeant la seconde dissociation de l'acide sulfurique en milieu aqueux (§ 3.3.1).

3. Le stockage électrochimique

Dans les conditions standard, la force électromotrice mesurée est appelée force électromotrice standard et est notée ΔE° .

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

$$\Delta G = -n.F.\Delta E \quad (5)$$

avec :

ΔG : l'enthalpie libre en joule [J] ;

n : le nombre de moles d'électrons échangés ;

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

ΔE : la force électromotrice en volt [$V \equiv \text{J.C}^{-1}$].

Soit encore, dans des conditions standard :

$$\Delta G^\circ = -n.F.\Delta E^\circ \quad (6)$$

3.1.2.3. Loi de Nernst

Si la force électromotrice d'une cellule électrochimique vient d'être défini pour des conditions standard, ceci est néanmoins peu réaliste ou du moins très limité pour une réaction chimique au cours de laquelle les concentrations des réactifs et des produits évoluent. Aussi l'équation de Nernst permet-elle d'exprimer le potentiel en fonction des concentrations des espèces, ainsi que de la température. Cette équation peut être retrouvée en appliquant la loi d'action de masse (loi des équilibres) à une réaction d'oxydoréduction, par exemple :



La constante d'équilibre est alors donnée par la relation :

$$K = \frac{a(red_1)^c . a(ox_2)^d}{a(ox_1)^a . a(red_2)^b} \quad (8)$$

où $a(i)$ sont les activités respectives des espèces i , ou produit de la concentration par un coefficient d'activité. Bien que rigoureusement vrai uniquement pour des solutions infiniment diluées, il est d'usage d'assimiler les activités aux valeurs de concentration molaire désignées alors par des crochets :

$$K = \frac{[red_1]^c . [ox_2]^d}{[ox_1]^a . [red_2]^b} \quad (9)$$

D'après les lois de la thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT . \ln K \quad (10)$$

Et on obtient ainsi d'après les relations (5) et (10) l'équation de Nernst :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} . \ln K \quad (11)$$

avec :

E° : le potentiel standard en volt [V] ;

R : la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$) ;

T : la température absolue en kelvin [K] ;

n_e : le nombre d'électrons échangés ;

3. Le stockage électrochimique

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

Enfin, pour $T = 298\text{K}$ ($T = 25^\circ\text{C}$) et après transformation du logarithme népérien en logarithme décimal, on obtient l'expression usuelle suivante :

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n_e} \cdot \log K \quad (12)$$

En utilisant la loi de Nernst dans le cas des batteries plomb-acide qui nous intéresse ici¹¹, le potentiel d'équilibre ou potentiel thermodynamique de l'électrode positive est :

$$E(+)=E^\circ(Pb^{IV}O_2/Pb^{II}SO_4)-\frac{0,06}{2}\log\frac{1}{[HSO_4^-][H^+]^3} \quad (13)$$

$$\Leftrightarrow E(+)=1,63-0,09\text{pH}+0,03\log[HSO_4^-] \quad (14)$$

De même, le potentiel de l'électrode négative est :

$$E(-)=E^\circ(Pb^{II}SO_4/Pb^0)-\frac{0,06}{2}\log\frac{[HSO_4^-]}{[H^+]} \quad (15)$$

$$\Leftrightarrow E(-)=-0,30-0,03\text{pH}-0,03\log[HSO_4^-] \quad (16)$$

Finalement, la force électromotrice de l'accumulateur au plomb s'écrit, avec les conditions définies précédemment ou en appliquant la loi de Nernst à la réaction globale :

$$\Delta E = 1,93 - 0,06 \text{pH} + 0,06 \log[HSO_4^-] \quad (17)$$

La force électromotrice, ou tension d'équilibre (c'est-à-dire sous courant nul) d'un accumulateur plomb-acide ne dépend donc, à température constante, que de la concentration d'acide sulfurique.

3.1.3. Phénomènes dynamiques

Jusqu'ici, potentiel et force électromotrice ont été considérés à l'équilibre, ce qui ne représente une fois encore qu'un cas extrêmement limité pour des réactions électrochimiques. Hors équilibre, c'est-à-dire dès lors que l'une des deux demi-réactions d'oxydoréduction d'un couple redox devient prépondérante, ce qui implique du reste qu'elle soit couplée avec une seconde demi-réaction pour des raisons d'équilibre électronique, des surtensions de polarisation doivent alors être prises en compte. Ces surtensions, notées généralement η , se définissent ainsi comme la différence de potentiel entre le potentiel E d'une électrode à l'équilibre (c'est-à-dire à courant nul) et son potentiel E_i lorsqu'elle est traversée par un courant :

$$\eta = E_i - E \quad (18)$$

Au cours d'une réaction électrochimique, deux étapes sont à considérer :

§ le transport de matière, ou transport des ions au sein de la solution vers ou depuis l'interface électrolyte / électrode ;

§ le transfert de charge à travers l'interface, c'est-à-dire l'échange d'électrons entre l'électrode et les particules situées dans le *plan interne d'Helmholtz*¹².

¹¹ Se rapporter ici aux réactions de charge / décharge données au § 3.3.1 de ce chapitre.

¹² Voir également la définition de la double couche électrochimique rappelée dans le glossaire.

L'étape la plus lente va du reste déterminer la cinétique de la réaction, et par suite la nature et la valeur de la surtension.

Avant de donner l'expression résultante de la tension d'électrode, nous décrivons ici l'origine des trois surtensions les plus courantes.

3.1.3.1. Surtension ohmique

La surtension ohmique peut être considérée à part, en ce sens qu'elle est indépendante de la réaction d'oxydoréduction à proprement parler. Elle correspond à la résistance au passage du courant I :

$$\eta_{\Omega} = R_{\Omega} \cdot I \quad (19)$$

avec :

R_{Ω} : la résistance ohmique, dite encore résistance interne ou résistance haute fréquence R_{HF} (chapitre 2 § 2.2.3 et chapitre 4 § 2).

Cette résistance est la somme d'un certain nombre de contributions :

$$R_{\Omega} = \underbrace{R_{\text{électrolyte}}}_{\text{composante ionique}} + \underbrace{R_{\text{électrodes}}}_{\text{composante électronique}} + R_{\text{connectique}} \quad (20)$$

La résistivité ionique étant généralement grande devant la résistivité électronique, la résistance ohmique est ainsi généralement associée à la résistance de l'électrolyte. Pour autant, la contribution de la composante électronique peut elle-même être significative dans certains cas. Pour les batteries plomb-acide¹³, c'est par exemple le cas lorsqu'une couche de corrosion se forme à l'interface collecteur / matière active positive, lorsque la matière active se désolidarise, ou bien encore en raison de la formation de cristaux de PbSO_4 isolants.

3.1.3.2. Surtension de transfert de charge et loi de Butler-Volmer

Soit i la densité de courant (valeur du courant rapportée à la surface de l'électrode), i_{ox} la densité de courant liée à la demi-réaction d'oxydation et i_{red} la densité de courant liée à la demi-réaction de réduction.

On peut rappeler au passage que, par convention, $i_{ox} > 0$ et $i_{red} < 0$.

A l'équilibre :

$$i = 0 = i_{ox} + i_{red} \quad (21)$$

ce qui revient bien à écrire :

$$i_{ox} = -i_{red} \quad (22)$$

Hors équilibre et dans le cas où la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert de charge, la densité de courant est alors donnée par l'équation de Butler-Volmer :

¹³ Pour information, la conductivité du plomb est de l'ordre de $5 \cdot 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$, celle de l'oxyde de plomb d'environ 250 S.cm^{-1} , et celle de l'acide sulfurique à 25°C et 30 % est inférieure à 1 S.cm^{-1} .

3. Le stockage électrochimique

$$i = i_{ox} + i_{red} = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n_e F \eta_{tc}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n_e F \eta_{tc}}{RT}\right) \right) \quad (23)$$

$$\Leftrightarrow i = i_0 \left(10^{\left(\frac{\alpha n_e F \eta_{tc}}{2,3RT}\right)} - 10^{\left(\frac{-\beta n_e F \eta_{tc}}{2,3RT}\right)} \right) = i_0 \left(10^{\left(\frac{\eta_{tc}}{BA}\right)} - 10^{\left(\frac{-\eta_{tc}}{BC}\right)} \right) \quad (24)$$

avec :

i_0 : le courant d'échange ;

α et β : les coefficients de transfert ou d'échange respectivement de la réaction d'oxydation et de la réaction de réduction ;

η_{tc} : la surtension de transfert de charge ;

$BA = \frac{2,3RT}{\alpha n_e F}$: la pente anodique de Tafel et $BC = \frac{2,3RT}{\beta n_e F}$: la pente cathodique de Tafel (relatives respectivement à la réaction d'oxydation et à la réaction de réduction).

On distingue alors généralement les deux cas de figure suivants :

§ $|\eta_{tc}| < 5$ mV (proche de l'équilibre), la relation (24) devient :

$$i \approx i_0 \left(1 + \frac{2,3\eta_{tc}}{BA} - 1 + \frac{2,3\eta_{tc}}{BC} \right) \quad (25)$$

d'où :

$$\eta_{tc} = \frac{i}{2,3i_0} \left(\frac{BA \cdot BC}{BC + BA} \right) = \frac{RT}{n_e F i_0 (\alpha + \beta)} i \quad (26)$$

§ $|\eta_{tc}| > 100$ mV (loin de l'équilibre) : l'une des deux demi-réactions est dans ce cas négligeable, selon le signe de η , et on obtient ainsi d'après l'équation de Butler-Volmer une relation linéaire entre η_{tc} et $\log i$ (droite de Tafel).

3.1.3.3. Surtension de transport de matière

Les flux de matière au sein de l'électrolyte sont dus à trois mécanismes distincts :

- § la diffusion, ou flux de matière dû à un gradient de concentration ;
- § la migration, ou flux de particules chargées dû à un gradient de potentiel ;
- § la convection, ou flux de matière dû à un gradient de température (convection naturelle), ou encore à une circulation artificielle d'origine mécanique (convection forcée).

La surtension de transport de matière, dite aussi surtension de concentration, est associée à ces différents gradients et principalement à la diffusion. Dans ce cas, l'étape déterminant la vitesse est le transport des ions par diffusion au sein de l'électrolyte vers ou depuis l'interface électrode / électrolyte. Il se forme alors une couche de diffusion et dans le cas où celle-ci a une épaisseur finie, le courant atteint une valeur limite i_L :

$$i_L = \frac{-n_e F D C^o}{\delta} \quad (27)$$

avec :

n_e : le nombre d'électrons échangés ;

F : la constante de Faraday ($F = 96\,485$ C.mol⁻¹) ;

3. Le stockage électrochimique

D : le coefficient de diffusion de l'espèce considérée, exprimée généralement en $[\text{cm}^2.\text{s}^{-1}]$, de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à $10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ dans les phases liquides et de $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à $10^{-20} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ dans les phases solides ;

C° : la concentration de l'espèce en solution, en $[\text{mol}.\text{cm}^{-3}]$;

δ : l'épaisseur de la couche de diffusion, en $[\text{cm}]$.

Dans le cas des batteries plomb-acide, il est courant de considérer la surtension de transport de matière comme étant à l'origine de la fin de décharge.

3.1.3.4. Tension de service

La surtension peut finalement être considérée comme la somme des contributions introduites précédemment :

$$\eta(I) = \eta_\Omega + \eta_{tc}(I) + \eta_d(I) \quad (28)$$

avec :

η_Ω : la surtension ohmique ;

η_{tc} : la surtension de transfert de charge (dite aussi surtension d'activation) ;

η_d : la surtension du transport de matière, ici limité à la diffusion (dite aussi surtension de concentration).

Le potentiel d'une électrode s'écrit ainsi :

$$E_i = E \pm \eta(I), \text{ le signe étant fonction du sens de la réaction} \quad (29)$$

avec E : le potentiel de l'électrode à l'équilibre et E_i son potentiel lorsqu'elle est traversée par un courant.

Soit η^+ et η^- les surtensions respectivement de l'électrode positive et de l'électrode négative, la tension de service U d'un accumulateur électrochimique est alors donnée par la relation :

$$U = U_{eq} + \eta^+ - \eta^- \quad (30)$$

avec U_{eq} la tension de l'accumulateur à l'équilibre, c'est-à-dire sa force électromotrice.

Rappelons ici que par convention, $\eta_{ox} > 0$ et $\eta_{red} < 0$ (venant de la convention rappelée précédemment $i_{ox} > 0$ et $i_{red} < 0$). η^+ est ainsi négative en décharge et positive en charge, et η^- est positive en décharge et négative en charge, si bien que U est diminuée en décharge et augmentée en charge par rapport à la tension d'équilibre sous l'effet du courant.

3.1.4. Différentes technologies d'accumulateurs

Malgré un principe de fonctionnement commun, il existe différentes technologies d'accumulateurs en fonction des matériaux utilisés. Nous énumérerons ici de manière non exhaustive les accumulateurs les plus développés, dont le nom est précisément fonction de la nature de leurs éléments.

Il est dans l'ordre des choses de commencer cette liste par la batterie *plomb-acide* qui, rappelons-le, a ouvert la voie aux accumulateurs dès 1859, et demeure aujourd'hui encore présent dans chacun de nos véhicules thermiques. Sans nous étendre sur la description de cette technologie

puisque celle-ci fait l'objet d'une description minutieuse dans le prochain paragraphe, nous nous contenterons d'en souligner ici les principaux avantages et inconvénients. Le principal avantage de ces accumulateurs est leur maturité : leur fabrication est bien maîtrisée et leur coût par conséquent limité. A leur désavantage, les batteries plomb-acide pèsent lourd, ne supportent pas les décharges profondes, sont peu énergétiques, et leur puissance décroît avec l'état de charge.

On mentionnera ensuite les batteries *nickel-cadmium* (Ni-Cd), apparues sur le marché au milieu des années 60. L'électrode négative est en cadmium, l'électrode positive est un oxyde de nickel, et l'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium. Ces accumulateurs ont notamment été utilisés dans divers prototypes de véhicules électriques, pour des systèmes stationnaires, ainsi que pour des applications portables. Ils donnent des éléments robustes, qui supportent les décharges profondes et répétées. De plus, ils fournissent une puissance qui dépend peu de l'état de charge. Malgré ces caractéristiques avantageuses, la rareté et la toxicité du cadmium réduisent considérablement l'intérêt de ce type de batterie. Comme le plomb, le cadmium est en effet un métal lourd, sous-produit du zinc, et difficilement recyclable malgré les promesses de grands groupes de le retraiter à 99 %. Or l'évolution des législations internationales fait qu'une restriction d'utilisation des métaux lourds est à envisager. Enfin, la quantité limitée de cadmium fait qu'il est de toute façon impossible d'envisager une fabrication à très grande échelle.

Cette technologie a ensuite connu un renouveau à travers la technologie *nickel-métal hydrure* (Ni-MH). Introduite en 1990, cette technologie a permis de sauvegarder une partie des connaissances acquises avec le nickel-cadmium, en conservant le même type d'électrolyte et d'électrode positive et par suite une partie des investissements réalisés pour l'industrialisation du nickel-cadmium. Mais, si le nickel-métal hydrure permet un gain de 25 à 30 % en énergie par rapport au Ni-Cd, ce procédé apparaît lui-même comme une étape vers une solution plus performante : l'accumulateur au lithium.

La technologie au lithium la plus répandue à l'heure actuelle est la technologie *lithium-ion*. Comme son nom l'indique, le lithium est alors utilisé sous forme ionique, en insertion dans une structure hôte. Une seconde technologie émerge actuellement, la technologie *lithium-polymère*, en référence à l'électrolyte polymère utilisé dans ce cas et permettant une utilisation du lithium métallique comme électrode négative. Les avantages du lithium sont multiples ce qui explique pourquoi les générateurs au lithium se développent actuellement de façon importante :

§ le lithium est l'élément le plus réducteur de la classification périodique ($E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04 \text{ V}$). Couplé avec un matériau d'électrode positive, la différence de potentiel du générateur peut ainsi atteindre 3 ou 4V ; puissance et énergie sont alors tout à fait remarquables. En contrepartie, le potentiel très bas du couple Li^+/Li a pour corollaire une très grande réactivité chimique vis-à-vis de l'électrolyte (qu'il soit solide ou liquide) avec lequel il est nécessairement en contact. Les progrès réalisés ces dernières années sur les électrolytes ont néanmoins permis de surmonter (en partie) cette difficulté ;

§ le lithium est le troisième élément le plus léger après l'hydrogène et l'hélium ($6,9 \text{ g.mol}^{-1}$). Ceci explique que la capacité massique théorique du lithium soit de loin la plus importante de tous les couples utilisés en électrochimie. A titre de comparaison : $C_{\text{théorique}}(\text{Li}^+/\text{Li}) = 3\,828 \text{ Ah.kg}^{-1}$; $C_{\text{théorique}}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 258 \text{ Ah.kg}^{-1}$;

§ enfin, l'ion Li^+ occupe un faible volume, ce qui lui permet, dans la plupart des cas, de diffuser rapidement dans un solide (électrolyte solide ou matériau d'électrode positive).

Le prix de ces batteries reste néanmoins un obstacle. Ceci tient essentiellement au fait que le lithium est très réactif : le lithium se passive et peut même dans certaines conditions s'enflammer au seul contact de l'air humide, de sorte que les procédés de R&D et d'industrialisation doivent se faire sous atmosphères inertes. La matière première étant néanmoins inépuisable et par suite bon marché, le coût des infrastructures constitue un investissement pouvant rapidement être rentabilisé si la technologie se développe, ce qui devrait tendre à rendre cette technologie de plus en plus compétitive.

Voici pour clore ce paragraphe un tableau présentant quelques-unes des caractéristiques des différents accumulateurs énumérés :

Tableau 2. Comparaison des caractéristiques des principaux accumulateurs électrochimiques.

| Caractéristiques | Pb-acide | Ni-Cd | Ni-MH | Li-ion | Li-polymère |
|--|----------|----------|---------|----------|-------------|
| Tension d'un élément (V) | 2 | 1,2 | 1,2 | 3,6 | 3,6 |
| Energie massique pratique (Wh.kg ⁻¹) | 30-50 | 30-80 | 50-120 | 100-160 | 100-130 |
| Puissance massique (W.kg ⁻¹) | 75-130 | 150-200 | 120-250 | ~ 140 | ~ 130 |
| Autodécharge à T ambiante (% / mois) | 5 | 20 | 30 | 5 | < 0,3 |
| Durée de vie (nbre de cycles complets) | 400 | 500-2000 | 300-600 | 500-1000 | 500 |
| Coût relatif par rapport au Pb-acide | 1 | 3 | 3.3 | 4 | 4 |

3.2. LA TECHNOLOGIE PLOMB-ACIDE

3.2.1. Description générale

Les batteries plomb-acide sont constituées par la mise en série de 6 éléments (ou plus dans certain cas) permettant d'obtenir une tension voisine de 12 V (voire 24 V ou encore 48 V). Chaque élément est lui-même constitué par la mise en parallèle respective de plaques positives (dioxyde de plomb) et de plaques négatives (plomb), permettant d'accroître ainsi la surface active et donc la capacité de la batterie. Les deux faisceaux d'électrodes ainsi constitués sont alors disposés de façon à avoir une alternance entre plaques positives et plaques négatives, des séparateurs microporeux permettant d'assurer une bonne circulation des ions et de garantir l'isolation électrique entre les électrodes. Enfin, l'ensemble est placé dans un bac en polypropylène et immergé dans de l'acide sulfurique dilué (composé typiquement d'une concentration massique d'acide sulfurique voisine de 35 %, équivalent à une densité de 1,28 ou encore à une concentration molaire d'acide proche de 5 mol.L⁻¹).

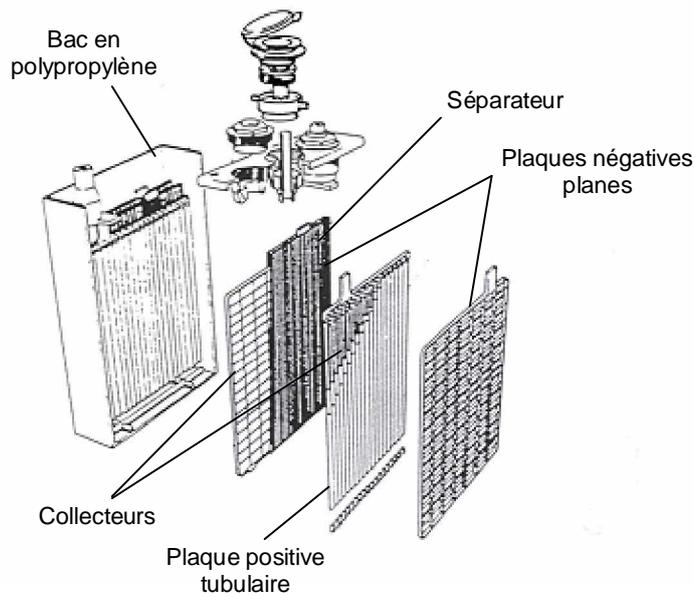


Figure 4. Vue en coupe d'un élément de batterie [18, Desmettre et al., 2002].

Contrairement aux électrodes négatives, il existe deux types d'électrode positive :

§ *les plaques planes* : elles sont constituées d'une grille de plomb allié (*Figure 5a*) sur laquelle on vient "empâter" la matière active poreuse qui prend ainsi la forme des alvéoles. L'importante surface de contact entre la plaque et l'acide, due à la géométrie de la grille et à la porosité de la pâte, permet d'atteindre de fortes puissances. On notera ici que toutes les électrodes négatives sont de ce type ;

§ *les plaques tubulaires* : le collecteur de courant est dans ce cas constitué par une rangée d'épines de plomb reliées entre elles à l'une de leurs extrémités par une barrette de plomb (*Figure 5b*) ; ces épines sont entourées de matière active maintenue par des gaines textiles cylindriques (*Figure 5c*). Cette technologie procure ainsi une meilleure tenue mécanique de la matière active au cours du temps. De plus, elle permet d'utiliser d'importantes quantités de matière active par épine et donc de stocker de plus grandes quantités d'énergie, bien qu'une épaisseur importante de matière active réduise alors la puissance disponible. Cette technologie est particulièrement bien adaptée pour les batteries à usage solaire, mais à un prix de revient plus important en raison d'un processus de fabrication alourdi.

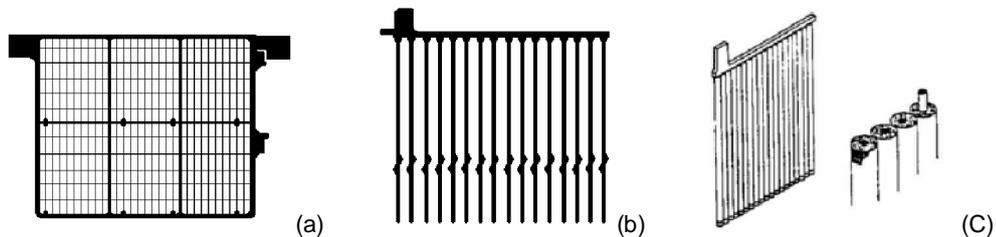


Figure 5. Grille d'une plaque plane (a) ; épine d'une plaque tubulaire (b) ; plaque tubulaire et gaine (c) [18, Desmettre et al., 2002].

Un certain nombre d'additifs est fréquemment utilisé pour améliorer les performances des batteries plomb-acide, tel que :

§ *le carbone (environ 2% en masse)* : cet additif est utilisé pour accroître la conductivité des collecteurs ;

§ *l'antimoine (environ 6% en masse dans les batteries de traction aux deux électrodes, environ 3% pour les batteries stationnaires à usage solaire, et 0% dans les batteries étanches)* : cet additif est utilisé pour les améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage (diminution de la température de fusion du matériau, augmentation de la coulabilité et de la dureté du plomb) ainsi que l'accrochage de la matière active. Néanmoins, les ions d'antimoine relâchés en solution au cours du processus de corrosion de la grille positive favorisent alors le dégagement d'hydrogène (on parle alors d'empoisonnement de l'électrode négative par l'antimoine). Les tendances actuelles vont donc vers une réduction de la présence d'antimoine pour diminuer le besoin de maintenance (mise à niveau d'électrolyte) ;

§ *le calcium (environ 0.1% de calcium en masse)* : l'alliage plomb-calcium présente des propriétés mécaniques analogues à l'alliage plomb-antimoine (coulabilité et dureté) et limite le phénomène d'autodécharge lié au dégagement d'hydrogène ainsi que le dégagement d'hydrogène en fin de charge, en augmentant la surtension de formation d'hydrogène. Cependant, cet alliage favorise la passivation de l'électrode positive, entre le collecteur et la matière active, entraînant une perte de capacité rapide en cyclage et une faible acceptation de charge pour les batteries profondément déchargées. Pour pallier ces inconvénients, de l'étain est parfois incorporé en plus du calcium, ce qui permet le dopage de la couche de passivation ;

§ *le sulfate de calcium ou de baryum* : de réseau identique à celui du sulfate de plomb, ce type d'additifs permet de constituer des sites de germination permanents ;

§ on notera enfin que *des extraits de bois* sont couramment ajoutés à la matière active négative pour jouer le rôle d'expandeur, tel que le faisait le bois utilisé autrefois comme séparateur, permettant de garder une structure poreuse et assurer un maintien dans le temps de la capacité.

On distingue par ailleurs deux types de technologies de batteries plomb-acide :

§ *les batteries ouvertes dites classiques*¹⁴ : dans ce cas, chaque élément est accessible par un évent qui permet la remise à niveau de l'électrolyte, rendue nécessaire par la perte d'eau occasionnée par le dégagement gazeux qui se produit lors de l'électrolyse de l'eau en fin de charge (§ 3.3.2) ;

§ *les batteries étanches à recombinaison de gaz, également appelées batteries « sans entretien »*¹⁵ : elles sont le résultat de la volonté de pallier les pertes d'eau par électrolyse pour des besoins de confort, de fiabilité et de sécurité. Pour cela, l'électrolyte est immobilisé : il peut être absorbé par un séparateur de fibre de verre de type AGM (pour Absorbed Glass Material) ou de fibre plastique possédant des propriétés capillaires, ou encore être immobilisé sous forme de gel par addition de particules de silice à haute surface spécifique. Dans les deux cas, l'oxygène produit à l'électrode positive est alors dirigé à travers le séparateur et l'électrolyte vers l'électrode négative, où il est réduit. Ce processus est rapporté sous le terme du « cycle de l'oxygène ». Si l'hydrogène dégagé à l'électrode négative par électrolyse n'est pas ré-oxydé à l'électrode positive, tout au moins à des vitesses significatives, les transformations de l'oxygène sur l'électrode négative retardent l'évolution du potentiel de cette électrode vers le potentiel propice à la formation d'hydrogène. Par ailleurs, la limitation du dégagement d'hydrogène peut également être obtenue par l'utilisation d'un alliage plomb-calcium, dont les propriétés ont été rappelées précédemment. La recombinaison de l'oxygène et l'inhibition du dégagement d'hydrogène limitent ainsi fortement les pertes d'eau.

La recombinaison n'a pas un rendement unitaire en pratique. Les normes pour les batteries stationnaires en régime de floating imposent un rendement supérieur ou égal à 95 %, rendement largement atteint en pratique puisque celui-ci est dans ces conditions de l'ordre de 98 %. Notons cependant à ce niveau qu'en régime de charge non contrôlé, ce rendement peut alors prendre toutes les valeurs possibles. Des valves sont du reste utilisées pour évacuer les gaz qui ne sont pas recombinaisonnés et éviter toute surpression interne.

Enfin, nous terminerons cette description sommaire des batteries plomb-acide en soulignant que l'accumulateur au plomb couvre un large domaine d'applications, ce qui amène à distinguer de manière générale plusieurs types de batteries en fonction de leur utilisation, adaptés aux spécificités de chacune de ces applications :

§ *les batteries de démarrage dites SLI (Start, Light and Ignition)* : batteries d'énergie spécifique moyenne utilisées pour le démarrage de moteurs à combustion (moteurs de voiture par exemple) et assurer l'éclairage. Avec le développement de l'électronique embarqué à bord des véhicules, les spécificités de ces batteries devraient néanmoins se rapprocher de plus en plus de celles des batteries de traction ;

§ *les batteries de traction* : batteries utilisées pour les véhicules électriques, principalement des chariots élévateurs, des voitures de golf, etc. Elles nécessitent de fournir la puissance au moteur mais exigent également une énergie suffisante pour procurer une certaine autonomie ;

§ *les batteries stationnaires* : utilisées pour les réseaux de communication, le marquage lumineux d'urgence, etc. Elles permettent de répondre à des besoins ponctuels et de fournir ainsi une puissance importante sur un temps limité ;

§ *les batteries à usage solaire* : ces batteries ont été développées spécialement pour mieux répondre aux profils de cyclage des systèmes solaires de type SEI, c'est-à-dire à des besoins en terme d'énergie plutôt que de puissance. Ceci étant, par soucis de coût et/ou de disponibilité, des

¹⁴ « Flooded », « open », ou encore « vented batteries » en anglais.

¹⁵ « Sealed batteries » ou encore « Valve Regulated Lead-Acid (VRLA) batteries » en anglais.

batteries de type démarrage sont parfois utilisées en pratique, ce qui se traduit alors par des durées de vie particulièrement limitées (§ 3.4.2).

3.2.2. Texture et structure de la matière active positive

Il convient en premier lieu de spécifier ce que nous entendons par « *texture* » et par « *structure* », la terminologie utilisée en anglais étant généralement beaucoup moins précise que celle utilisée en français, ce qui tend au final à apporter la même imprécision en français qu'en anglais. Aussi, pour reprendre la terminologie définie dans la référence [19, Rouquérol et al., 2003], la « *texture* » (dite encore parfois *structure morphologique*) regroupe la géométrie des particules et celle des pores dans un matériau, et la « *structure* » (dite encore parfois *structure cristallographique*) concerne l'arrangement géométrique des atomes (ou des ions) qui constituent le réseau cristallin.

La seconde explication à apporter à ce niveau est le choix, a priori arbitraire, de décrire la matière active positive (ou PAM pour Positive Active Mass en anglais) et non la matière active négative (ou NAM en anglais). Le premier élément de réponse est que ce travail bibliographique a été réalisé en vue de mieux comprendre le phénomène de « coup de fouet » (*chapitre 4 § 3*), principalement observé au niveau de l'électrode positive. Le second élément de réponse est que l'électrode positive est généralement celle qui limite la durée de vie des batteries plomb-acide, d'où un intérêt globalement supérieur pour la PAM que pour la NAM, la PAM occupant du reste une place beaucoup plus importante dans la littérature. Pour autant, et comme il est souligné dans la référence [20, D'Alkaine et al., 2000] dans laquelle l'électrode négative est étudiée, un travail du même ordre de la NAM mériterait d'être réalisé.

Une description détaillée de la texture de la PAM est notamment proposée dans la référence [21, Dimitrov et al., 2001], ou encore dans la référence [22, Pavlov, 2004] qui récapitule un certain nombre de travaux. La PAM y est ainsi présentée comme un assemblage de particules élémentaires¹⁶ de PbO₂, particules regroupées en agglomérats, eux-mêmes regroupés en agrégats et dont l'interconnexion constitue le squelette :

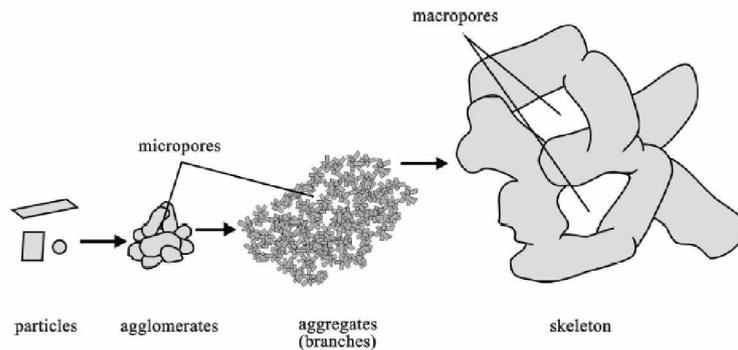


Figure 6. Schéma de la texture de la matière active positive [21, Dimitrov et al., 2001].

Dans le but de décrire ultérieurement un modèle visant à expliciter l'origine des phénomènes de coup de fouet (*chapitre 4 § 3*), nous adopterons ici la vue schématique de la matière active positive proposée dans la référence [23, Caumont et al., 2000], elle-même inspirée du modèle de Winsel ou modèle AOS (*Aggregate-Of-Spheres*) [24, Winsel et al., 1990]. Elle diffère de la présentation

¹⁶ De 50 nm à 150 nm d'après [22, Pavlov, 2004].

précédente uniquement en ce sens que le terme d'« agrégat » y est réservé pour le squelette, associant ainsi les agrégats représentés dans la figure 6 aux agglomérats.

On peut noter ici que selon la terminologie recommandée par l'IUPAC [25, Rouquerol et al., 1994], les *agglomérats* correspondent à un assemblage de particules liées entre elles de façon rigide, et les *agrégats* à un assemblage de particules liées entre elles de façon non rigide. En ce sens, la figure 7 tend à respecter cette terminologie.

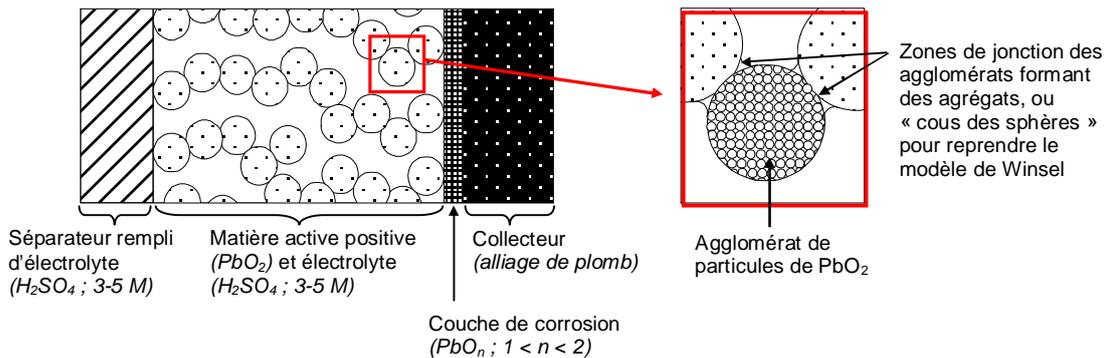


Figure 7. Schéma de l'électrode positive vue en coupe : deux échelles de grains.

Ce schéma simplifié permet finalement de gagner en clarté, en soulignant notamment les deux niveaux de structure de la matière active présentés comme tels dans de nombreux papiers [26, Pavlov et al., 1984], [27, Pavlov et al., 1986], [28, Pavlov et al., 1987], [29, Pavlov et al., 2000] :

- § la *microstructure* constituée par les agglomérats ;
- § la *macrostructure* constituée par les chaînes d'agglomérats.

Nous pouvons souligner ici que cette vue schématique est fidèle à la fois à la description précédente, ainsi qu'aux observations au MEB que nous avons pu faire à partir de divers prélèvements effectués sur nos cellules expérimentales :

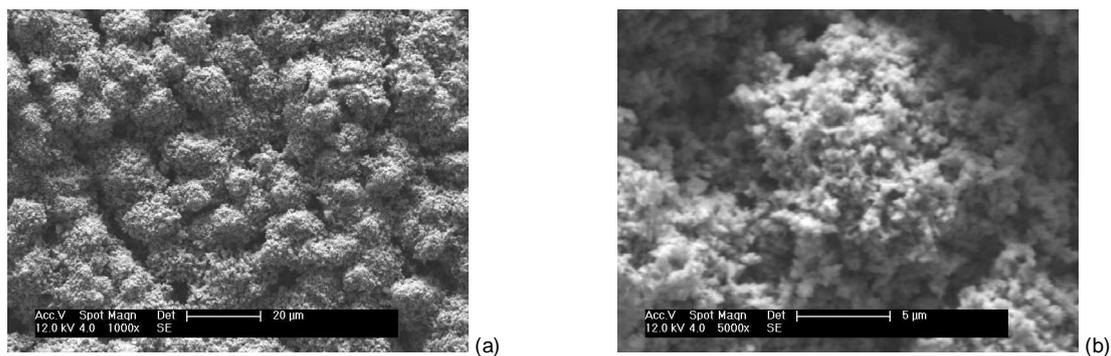


Figure 8. Observations au MEB de la surface de la matière active positive à l'état de pleine charge ; (a) image des agrégats ; (b) image des agglomérats.

Il est alors important de souligner que cette structure à deux échelles de la matière active entraîne deux types de porosité bien distincts. La porosité, généralement comprise entre 40 % et 60 % selon les fabricants et les applications [30, Ferg et al., 2005], est ainsi constituée :

- § de *mésopores*¹⁷ et de *petits macropores*¹⁸ au cœur des agglomérats de particules de PbO₂ ;
- § de *gros macropores* entre les agrégats ou chaînes d'agglomérats.

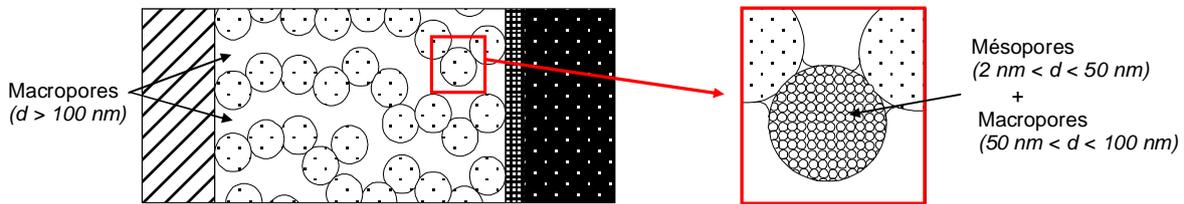


Figure 9. Schéma de l'électrode positive vue en coupe : deux échelles de pores.

On peut noter au passage que le terme de « *micropores* » est utilisé dans la figure 9 pour désigner les pores situés au cœur des agglomérats, comme il l'est du reste fait très largement dans la littérature sur le sujet. Toutefois, il s'agit là uniquement d'un problème de nomenclature. Dans ce cas, les auteurs choisissent en effet de souligner la distinction entre les deux catégories de pores qui constituent la PAM, distinction alors faite par rapport au rayon de 100 nm. Si ce choix ne correspond pas à la convention établie par l'IUPAC [25, Rouquerol et al., 1994] (*chapitre 4 § 1.3*), il se justifie en permettant de simplifier ainsi la description de la PAM. Les spécialistes du domaine de la texture préfèrent néanmoins s'en remettre à la nomenclature en vigueur, exemple donné dans la référence [30, Ferg et al., 2005], dans laquelle les auteurs soulignent ainsi que la PAM ne présente pratiquement pas de micropores, c'est à dire de pores ayant une ouverture inférieure à 2 nm selon la définition de l'IUPAC. C'est la terminologie que nous avons choisie d'adopter dans ce rapport.

A ce stade de la description de la matière active positive, il est intéressant de souligner les faits suivants, très largement acceptés dans la littérature [31, Bode, 1977, p 190-191], [26, Pavlov et al., 1984], [27, Pavlov et al., 1986], [32, Lam et al., 1994, p 263], [30, Ferg et al., 2005] :

§ les *mésopores* constituent la majeure partie de la *surface active* (environ 85 % de celle-ci d'après la référence [27, Pavlov et al., 1986]¹⁹), c'est à dire de la surface sur laquelle se déroulent les *réactions électrochimiques* ;

§ les *macropores* constituent la majeure partie du *volume poreux* (environ 70 % de celui-ci d'après la référence [27, Pavlov et al., 1986]²⁰), assurant ainsi les *flux d'espèces* entre le volume (côté séparateur) et l'intérieur des plaques, et par suite la conductivité ionique ;

§ le *squelette d'agréats* assure quant à lui la *tenue mécanique* de la matière active, et par suite la conductivité électronique.

Soulignons qu'il ne s'agit là évidemment que de tendances, et qu'il n'apparaît pas possible d'établir de relation univoque entre la porosité, la distribution de taille des pores et celle des particules, et la surface spécifique (§ 1.2). On peut du reste rappeler ici que la matière active positive

¹⁷ Pores ayant une ouverture comprise entre 2 nm et 50 nm, selon la terminologie recommandée par l'IUPAC [25, Rouquerol et al., 1994].

¹⁸ Pores ayant une ouverture supérieure à 50 nm, selon cette même terminologie.

¹⁹ Dans cette Référence, la distinction est faite entre micropores et macropores avec pour délimitation un rayon de 0.1 μm . Les auteurs ont montré que près de 95 % de la surface active est alors due aux micropores. En prenant compte de la terminologie de l'IUPAC et des résultats donnés dans cette Référence, nous obtenons que près de 85 % de la surface active est constituée par les mésopores.

²⁰ Les auteurs ont montré que près de 60 % du volume poreux est due aux micropores. Suite à la remarque faite précédemment, nous obtenons ici que près de 70% du volume poreux est constitué par les macropores.

n'est pas uniquement constituée de PbO_2 , mais qu'elle présente également des cristaux de PbSO_4 dont la contribution viendrait ainsi s'ajouter à la complexité dans la volonté de relier ces différents paramètres, point notamment discuté dans la référence [33, Beketaeva et al., 1990] pour le cas de l'électrode négative.

Pour en revenir à la description de la matière active, il est intéressant de noter ici que certains auteurs en ont rapporté une composition en deux phases distinctes [22, Pavlov, 2004] :

§ une phase de PbO_2 cristalline, semi-conducteur électronique dont la bande interdite serait d'environ 1,4 eV [34, Mindt, 1969] ;

§ une phase de PbO_2 amorphe, ou dioxyde de plomb hydraté $\text{PbO}(\text{OH})_2$ ($\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})_2$), dite encore structure « gel » [35, Pavlov et al., 1989], [36, Pavlov, 1992]. Cette phase se formerait en fin de charge en raison du dégagement d'oxygène à l'électrode positive, pourrait atteindre 30% du PbO_2 et jouerait, selon divers auteurs [22, Pavlov, 2004], [37, Fitas et al., 2000], un rôle important dans les performances électrochimiques des batteries plomb-acide, en tant que charnière entre agrégats et conducteur protonique.

Il est enfin à noter que la phase cristalline se présente elle-même sous deux formes allotropiques :

§ une forme orthorhombique, dénommée $\alpha\text{-PbO}_2$, présentant un arrangement d'octaèdres en zigzag (Figure 10). Cette variété est produite lors de l'étape de formation de la matière active, à des pH peu acides, sa concentration étant ainsi plus élevée au cœur des plaques (là où la diffusion d'acide est rendue difficile), et tend à décroître au profit de l'espèce $\beta\text{-PbO}_2$ au cours des cycles, référence [38, Brissaud et al., 1997] ;

§ une forme rutile, dénommée $\beta\text{-PbO}_2$, présentant un arrangement linéaire d'octaèdres (Figure 10), et offrant une plus grande mobilité électronique que la variété $\alpha\text{-PbO}_2$ ²¹.

Notons ici que la différence de conductivité électronique entre les deux phases pourrait être expliquée par la présence de défauts de structure en espèce cationique Pb^{2+} , plus nombreux pour la forme $\alpha\text{-PbO}_2$ que pour la forme $\beta\text{-PbO}_2$ [39, Rüetschi, 1992].

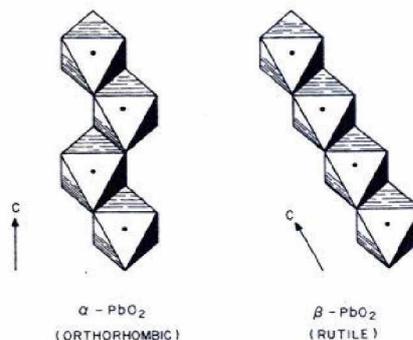


Figure 10. Arrangement des octaèdres du $\alpha\text{-PbO}_2$ et du $\beta\text{-PbO}_2$ [34, Mindt, 1969].

Si la forme $\alpha\text{-PbO}_2$ est souvent associée à la tenue mécanique de la matière active positive et à la durée de vie des batteries plomb-acide, tandis que la forme $\beta\text{-PbO}_2$ est souvent associée à leurs performances électrochimiques et donc à leur capacité [40, Lambert et al., 2000], l'influence du rapport α/β fait néanmoins l'objet de résultats très controversés dans la littérature [39, Rüetschi, 1992], [22, Pavlov, 2004].

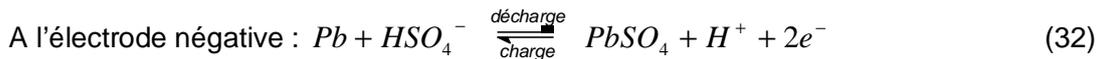
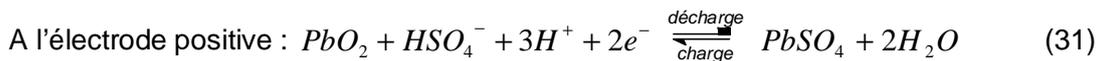
²¹ L'ordre de grandeur de la conductivité du $\alpha\text{-PbO}_2$ est de 10^3 S.cm^{-1} , celle du $\beta\text{-PbO}_2$ de 10^4 S.cm^{-1} , selon la Référence [34, Mindt, 1969].

3.3. LES MECANISMES DE FONCTIONNEMENT ET D'USURE DES BATTERIES AU PLOMB

3.3.1. Réactions de charge / décharge

L'acide sulfurique est un diacide qui se dissocie en milieu aqueux en deux étapes. Avec une constante d'équilibre forte ($K_1 \approx 10^3$ [41, Young, 1949]), la première dissociation²² est totale. L'acide sulfurique est un acide fort qui se dissocie ainsi même pour de fortes concentrations. La deuxième dissociation²³ a une constante d'équilibre beaucoup plus faible ($K_2 \approx 10^{-2}$ [42, Covington, 1965]). Etant donnée la gamme de concentration d'acide sulfurique utilisée pour la batterie au plomb (entre 3 et 5 mol.L⁻¹), il a été montré qu'il est possible d'admettre que l'électrolyte est ainsi constitué essentiellement d'ions H_3O^+ (ou H^+ pour simplifier) et HSO_4^- .

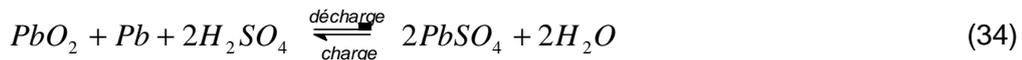
Le fonctionnement des batteries plomb-acide s'accompagne d'une réaction d'oxydoréduction* qui peut être décomposée en deux demi-réactions, chacune ayant lieu à une électrode :



La réaction globale dite de "double sulfatation" de la pile est donc la suivante :



Encore écrite par simplification :



Si le mécanisme de formation du sulfate de plomb généralement retenu correspond à un mécanisme de précipitation-dissolution, références [43, Beck et al., 1954] ou [44, Takehara, 2000], ce processus est parfois remis en question et l'intérêt porté à l'électrode positive a notamment suscité l'élaboration d'autres modèles de décharge pour cette électrode. On citera parmi ceux-ci :

§ un modèle s'appuyant sur l'existence d'un dihydroxyde de plomb ($Pb^{II}(OH)_2$) intermédiaire, exemples donnés dans les références [27, Pavlov et al., 1986], [36, Pavlov, 1992], [45, Pavlov et al., 2002] ;

§ un modèle s'appuyant sur un intermédiaire solide d'oxyde de plomb ($Pb^{II}O$), exemples donnés dans les références [46, D'Alkaine et al., 1997], [47, D'Alkaine et al., 2003], [48, D'Alkaine et al., 2003].

On peut par ailleurs souligner ici qu'en plus d'assurer la conductivité ionique et l'isolation électronique entre les électrodes comme dans toutes les autres technologies d'accumulateurs

²² $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$.

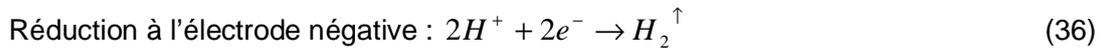
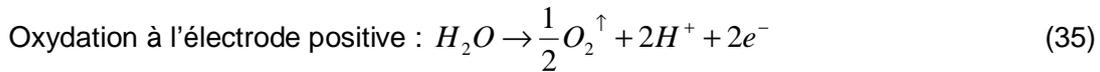
²³ $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$.

électrochimiques, l'électrolyte participe ici aux réactions de charge et de décharge. L'électrolyte peut ainsi être considéré dans ce cas comme une matière active, bien que ce terme soit généralement réservé uniquement aux matériaux d'électrode.

3.3.2. Réactions parasites

3.3.2.1. *Electrolyse de l'eau*

En fin de charge, le fonctionnement des batteries plomb-acide s'accompagne d'une seconde réaction d'oxydoréduction, celle de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'électrolyte, et qui constitue une réaction parasite puisqu'elle entraîne une consommation de l'électrolyte. On assiste alors à des dégagements importants d'oxygène sur l'électrode positive et d'hydrogène sur l'électrode négative, suivant les réactions :



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



En se basant sur des considérations purement thermodynamiques, l'électrolyse de l'eau interviendrait dès qu'une différence de potentiel de 1,23 V est atteinte, c'est-à-dire à tout moment dans le cas d'une batterie plomb-acide, qu'elle soit en fonctionnement ou au repos. Fort heureusement, la cinétique des réactions de dégagement d'oxygène et d'hydrogène est très lente, si bien que l'électrolyse ne devient réellement significative qu'au-delà d'une tension aux bornes proche de 2,3 V/élément (*Figure 11*). On notera ici que les surtensions de dégagement gazeux varient notamment avec la composition du matériau utilisé pour la fabrication des grilles (collecteurs de courant).

Le graphique ci-dessous permet de dresser un récapitulatif des diverses transformations électrochimiques impliquées dans le fonctionnement des batteries, et d'illustrer les variations de tension dues aux transferts de charge en fonction du courant ou de la tension imposée (§ 3.1.3). En revanche, il est important de souligner que ce graphique ne permet pas de rendre compte de l'évolution de la force électromotrice (ou tension en circuit ouvert) avec l'état de charge, ni de la surtension ohmique ou encore de la surtension de diffusion lorsqu'elle se manifeste. On notera enfin que pour des raisons de clarté, tous les réactifs et produits de réaction ne sont volontairement pas mentionnés dans ce graphique, si bien que les réactions ne sont ici pas équilibrées d'un point de vue stœchiométrique. De même, le processus de recombinaison de l'oxygène à l'électrode négative des batteries étanches (§ 3.2.1) est ici négligé.

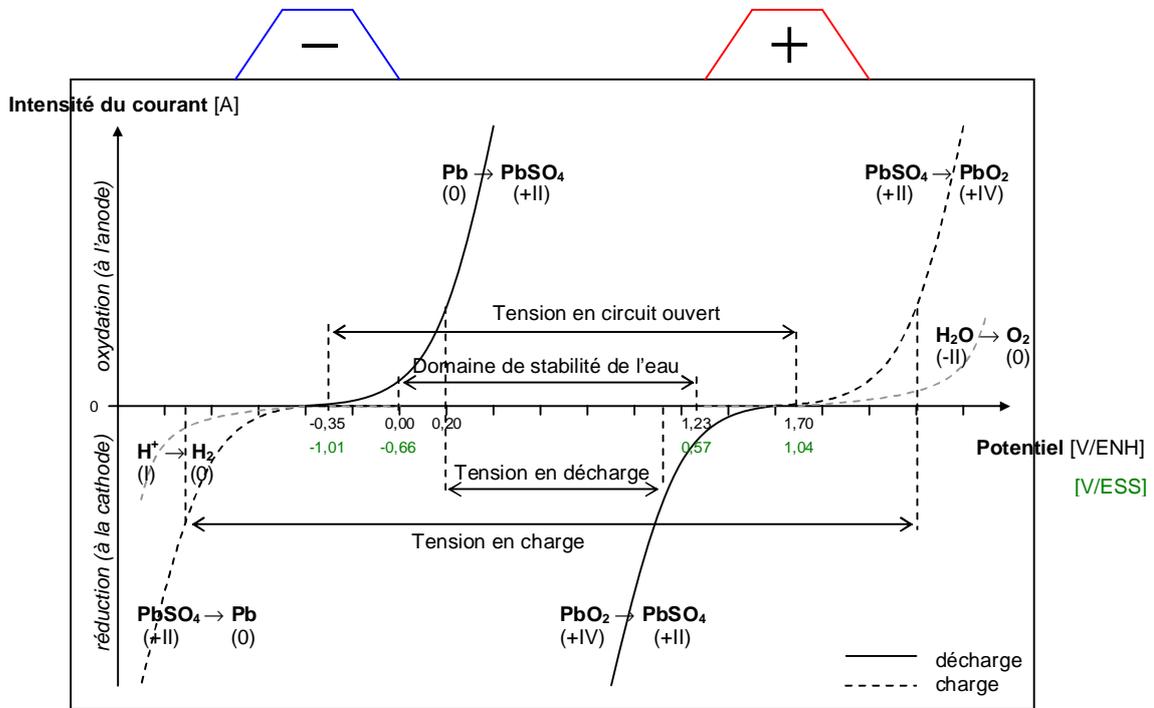
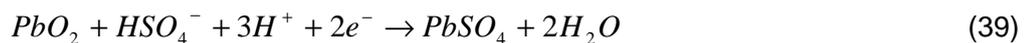


Figure 11. Courbe intensité - potentiel d'une batterie plomb-acide.

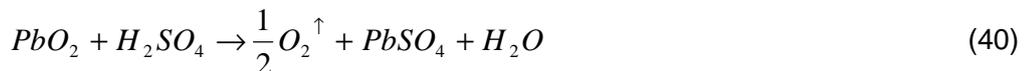
3.3.2.2. Auto-décharge

Lorsqu'une batterie est en circuit ouvert, aucun courant ne circule. Pour autant, sa tension étant supérieure à 1,23 V/élément, la décomposition de l'eau par électrolyse a lieu comme il vient d'être souligné (avec une cinétique très faible). Cette dernière provoque alors la transformation du Pb et du PbO₂ en PbSO₄ pour récupérer les électrons dont elle a besoin : c'est l'autodécharge de la batterie. Elle s'effectue suivant les réactions suivantes :

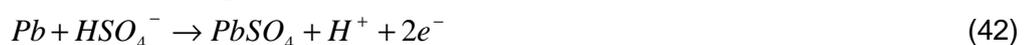
A l'électrode positive :



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



A l'électrode négative :



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



Les potentiels d'équilibre des électrodes d'une batterie plomb-acide se situent dans un domaine où l'autodécharge reste relativement faible, de l'ordre de 5% par mois à 25 °C. La vitesse d'évolution de ce phénomène dépend toutefois d'autres paramètres extérieurs. Elle augmente par exemple avec une élévation de température, diminue avec l'augmentation de la quantité de PbSO₄ sur les électrodes, ou peut encore être modifiée par une pollution des électrodes affectant les surtensions des dégagements gazeux (cas de l'antimoine qui diminue la surtension du dégagement d'hydrogène aux électrodes négatives par exemple, et qui favorise ainsi les phénomènes d'autodécharge comme de dégagement d'hydrogène en surcharge).

3.3.3. Mécanismes de dégradation

Le développement de critères indiquant l'état de santé des batteries plomb-acide suppose la connaissance des dégradations spécifiques de ces batteries. Aussi ce paragraphe présente-t-il les principales dégradations observées dans la littérature et répertoriées notamment dans les articles [49, Culpin et al., 1991], [50, Rüetschi, 2004] et [51, Catherino et al., 2004], en s'attachant ici à faire ressortir les dégradations prépondérantes au sein des applications PV.

3.3.3.1. Sulfatation dure

La *sulfatation* correspond à la formation de cristaux de sulfate de plomb par voie électrochimique, au niveau de chaque électrode, lors de la décharge d'un accumulateur plomb-acide (§ 2.1.1). La *sulfatation dure*, également appelée *sulfatation irréversible*, correspond pour sa part à une réorganisation des cristaux de sulfate de plomb à travers un processus de dissolution / recristallisation [52, Pavlov, 1987]. Ce mécanisme conduit à la formation d'amas de sulfate de plomb difficilement réversibles et qui conduisent eux-mêmes à une diminution de la porosité (particulièrement importante pour la surface active et le transport de matière), ainsi qu'à une augmentation de la résistance interne, et par voie de conséquence à une baisse progressive de la capacité.

Ce phénomène peut être causé par plusieurs facteurs, associés ou non [31, Bode, 1977] : une température de fonctionnement supérieure à 45 °C, une trop grande concentration d'acide, ou encore une période prolongée dans un état déchargé ou partiellement chargé. Ce dernier point étant usuel dans bon nombre d'applications PV, la sulfatation dure constitue ainsi l'une des dégradations principales des batteries utilisées dans ce type d'application [53, Mattera et al., 2003]. Soulignons enfin que la capacité d'une batterie sulfatée peut être restaurée, du moins en partie, grâce à des profils de charge spécifiques, exemples donnés des charges forcées (ou « boost charge » en anglais) et des charges en courant pulsé.

3.3.3.2. Stratification

La *stratification* correspond aux gradients de concentration verticaux au sein de l'électrolyte. L'acide sulfurique, de densité plus élevée que l'eau, a en effet tendance à s'accumuler au fond du bac des éléments. Si la stratification n'est pas une dégradation en tant que telle puisqu'elle n'entraîne pas de perte directe de capacité, elle s'accompagne néanmoins d'une utilisation inhomogène de la

matière active, favorisant ainsi la dégradation prématurée de la matière active dans la partie inférieure des plaques. L'effet combiné des périodes prolongées sans recharge à des faibles états de charge et de la stratification de l'électrolyte accentue notamment la sulfatation dure [54, Sauer, 1997], [55, Mattera et al., 1999], [56, Sauer et al., 2001], [57, Mattera et al., 2003].

Il va de soi que la stratification n'est pas un processus irréversible, une simple agitation de l'électrolyte permettant d'en homogénéiser la concentration. Cette agitation est généralement assurée uniquement par le dégagement gazeux qui a lieu en fin de charge (§ 3.3.2), ou encore parfois par un système mécanique consommant alors de l'énergie mais pouvant s'avérer utile dans le cas où les batteries ne sont pas rechargées pleinement de façon régulière telle que dans les applications PV.

3.3.3.3. Corrosion

La *corrosion* se produit au niveau du collecteur de plomb de l'électrode positive, suite au dégagement d'oxygène qui a lieu à cette électrode en fin de charge (§ 3.3.2). Cette couche de corrosion, moins conductrice que le PbO₂, entraîne une augmentation de la résistance interne et par suite une diminution progressive de la capacité, connu sous le nom de « PCL effect » pour « Premature Capacity Loss » dans la littérature, effet notamment discuté dans la référence [58, Pavlov, 1994]. La corrosion détériore également la tenue mécanique du collecteur par consommation du métal, pouvant conduire à des ruptures de plaques dans des cas extrêmes et entraîner dans ce cas une fin de vie brutale de la batterie. Cette dégradation est irréversible. Elle est favorisée par un fonctionnement à des états de charge et des températures élevés. Dans le cas des applications PV, ce type de dégradation est donc plutôt limité aux applications du type relais de télécommunication, dans lesquelles les batteries sont maintenues en pleine charge.

3.3.3.4. Dégradation de la matière active positive

Comme il l'a été souligné au paragraphe 3.2.2, les électrodes positives sont le plus souvent responsables de la fin de vie des batteries plomb-acide. Outre la corrosion du collecteur de ces électrodes qui vient d'être mentionnée, la dégradation de ces électrodes repose sur la modification de la texture et de la structure de la PAM au fil des cycles, phénomène abordé abondamment dans la littérature, par exemple dans les références [26, Pavlov et al., 1984], [59, Chang, 1984], [27, Pavlov et al., 1986], [60, Lailler et al., 1999], [21, Dimitrov et al., 2001]. De façon très synthétique, il ressort de ces différents travaux que l'évolution de la PAM au fil des cycles s'accompagne :

- § d'une augmentation de la taille des particules de PbO₂ ;
- § d'une augmentation de la fraction des pores situés entre les agrégats et du volume poreux auquel peuvent globalement être associés ces pores (§ 3.2.2) ;
- § d'une diminution de la fraction des pores situés dans les agglomérats et de la surface spécifique à laquelle peuvent globalement être associés ces pores (§ 3.2.2).

De façon générale, le cyclage des batteries entraîne ainsi la décohésion (ou « *softening* » en anglais) de la PAM, favorisée par la « *respiration*²⁴ » de la matière active [27, Pavlov et al., 1986] et donc par des cycles de grande amplitude. Cette dégradation entraîne une détérioration des propriétés électriques des électrodes, soit une perte progressive de capacité, point du reste particulièrement bien traité par le modèle d'agrégats de sphères ou modèle AOS (« *Aggregate-of-Spheres* » en anglais) [24, Winsel et al., 1990]. Cette dégradation entraîne également une détérioration des propriétés mécaniques des électrodes, conduisant à terme à la chute de matière active (ou

²⁴ Phénomène de contraction / dilatation de la matière active, due aux variations volumiques lors du passage du PbO₂ au PbSO₄, et vice versa (annexe 1).

« shedding » en anglais), soit une chute brutale de capacité. Celle-ci est alors favorisée par le dégazage en fin de charge. Enfin, la chute de matière active peut elle-même entraîner la mise en courts-circuits d'éléments, c'est-à-dire à la fin de vie prématurée des batteries.

Pour limiter cette dégradation, les batteries plomb-acide à usage PV utilisent majoritairement des plaques tubulaires pour lesquelles la matière active est contenue dans des gaines. Enfin, il est important de souligner ici que, comme dans le cas de la sulfatation dure, les modifications de texture et de structure de la PAM ne sont pas totalement irréversibles, et peuvent être modifiées en fonction des conditions de fonctionnement [61, Meissner, 1999].

3.3.3.5. Assèchement

L'eau contenue dans l'électrolyte est consommée par électrolyse en fin de charge (§ 3.3.2) ce qui conduit inéluctablement, si rien n'est fait, à l'assèchement (ou « *drying out* » en anglais) de la batterie. Outre l'augmentation de la concentration d'acide susceptible de favoriser la sulfatation dure par exemple, l'assèchement s'accompagne d'une diminution de la surface active, conduisant ainsi à une perte de capacité progressive. On peut noter à ce niveau qu'un compromis doit ainsi être trouvé entre la volonté de limiter l'électrolyse et donc les phases de surcharge, et celle de limiter la stratification ou encore la sulfatation dure qui nécessite a contrario des périodes de surcharge prolongées. Enfin, une distinction mérite ici d'être soulignée entre le cas des batteries ouvertes, pour lesquelles la consommation d'eau est significative mais peut être compensée par un ajout d'eau régulier, et les batteries étanches, pour lesquelles la consommation d'eau est particulièrement réduite, mais alors irréversible puisque l'on n'a pas dans ce cas la possibilité de faire une remise à niveau de l'électrolyte. Il est donc d'autant plus important de limiter la surcharge de ces batteries.

3.4. LES BATTERIES PLOMB-ACIDE AU SEIN DES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES

3.4.1. Enjeux du stockage au sein des systèmes photovoltaïques autonomes

Voici une arborescence présentant les différents systèmes PV, à l'exclusion des systèmes hybrides qui utilisent plusieurs sources d'énergie de natures différentes (groupe électrogène, éolienne, etc.) :

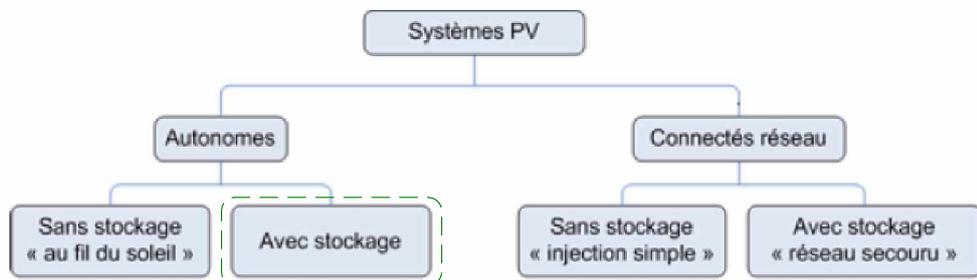


Figure 12. Classification des systèmes photovoltaïques d'après [62, Mamadou, 2005].

Parmi cette classification, seuls les systèmes autonomes avec stockage nous intéressent tout particulièrement dans le cadre de cette étude. Ils se composent généralement des composants suivants (Figure 13) :

3. Le stockage électrochimique

§ *une ou plusieurs batteries* : elle(s) assure(nt) le couplage entre la production électrique discontinue et les besoins en énergie ;

§ *un régulateur* : celui-ci assure la gestion de l'énergie dans le système. Il évite à la fois les décharges excessives de la batterie et coupe l'énergie en provenance des modules lorsque la batterie est pleine. Le cas échéant, celui-ci permet également de donner une indication de la réserve d'énergie stockée dans la batterie, le plus souvent de façon très sommaire ;

§ *un onduleur* : dispositif électronique servant à convertir le courant électrique continu issu des modules PV en courant alternatif nécessaire à beaucoup d'appareils électriques. Ce composant est également essentiel dans le cas des systèmes raccordés au réseau.

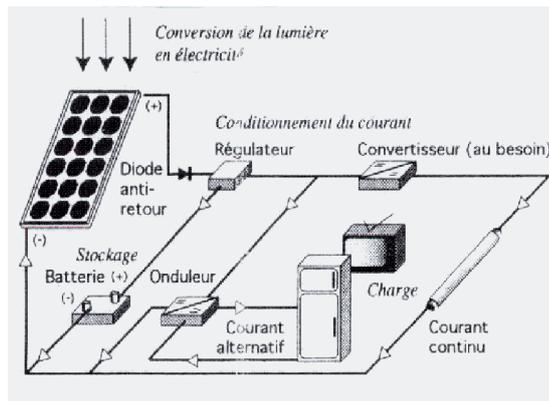


Figure 13. Schéma d'un système photovoltaïque autonome [15].

Le stockage électrochimique constitue un élément indispensable au sein de ces systèmes, en permettant d'ajuster ainsi la production électrique, intermittente, à la demande. Si les batteries plomb-acide restent les batteries les plus utilisées au sein de ces systèmes du fait de leur robustesse, leur disponibilité, et surtout leur faible coût lors de l'investissement, elles sont néanmoins à l'heure actuelle l'élément le plus cher du système du fait des coûts réguliers liés à leur maintenance et à leur remplacement (Figure 14). Le régulateur ne représente actuellement que 5 % du coût total du système, mais son perfectionnement permettrait d'obtenir une diminution significative du coût global du système, en optimisant le fonctionnement des batteries pour augmenter leur durée de vie.

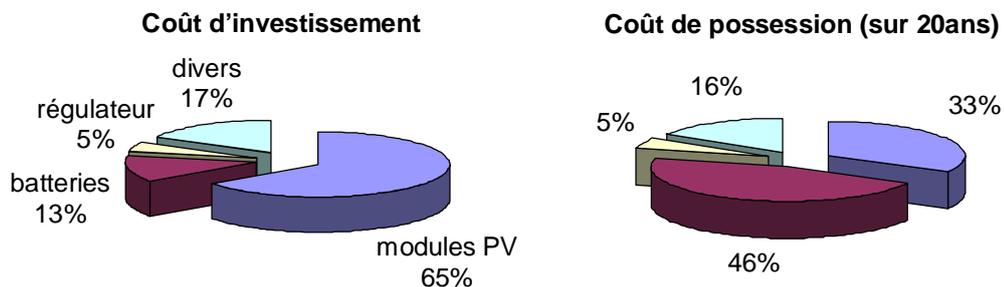


Figure 14. Coût relatif aux différents composants d'un système photovoltaïque autonome avec stockage [63, Rapport de l'IEA, 2002].

3.4.2. Contraintes d'utilisation liées à l'application photovoltaïque

Les accumulateurs au plomb utilisés dans les systèmes PV autonomes sont soumis à des conditions de fonctionnement particulièrement irrégulières et pénalisantes. Les phases de charge et

de décharge ne sont en effet pas maîtrisées puisque celles-ci dépendent respectivement des conditions météorologiques et du profil d'utilisation. C'est la raison pour laquelle la durée de vie des batteries utilisées dans la plupart des applications PV est particulièrement limitée, bien qu'elle soit également extrêmement variable, même au sein d'une technologie donnée [18, Desmettre et al., 2002] :

- § entre 6 et 12 ans pour la technologie stationnaire ;
- § entre 2 ans et 4 ans pour les batteries « solaires » ;
- § entre 6 mois et 2 ans pour la technologie de démarrage.

Ceci étant, de par la diversité des applications PV (§ 2.3), il apparaît inopportun de considérer les applications PV autonomes de façon générale, et préférable de distinguer chacune de ces applications en fonction de leur dimensionnement, c'est à dire en ce qui nous concerne, en terme d'autonomie de la ou des batterie(s). L'autonomie d'une batterie à usage PV peut être définie comme le nombre de jours pendant lequel la batterie est capable, à partir d'un état de charge supposé plein, d'alimenter la charge en l'absence de toute fourniture électrique du système PV. Plusieurs cas peuvent alors être distingués :

- § autonomie de plusieurs jours à pleine puissance ;
- § autonomie de plusieurs jours à faible puissance (assure la consommation minimale type éclairage, télé/radio, etc.) ;
- § autonomie de quelques heures pour pallier une panne très temporaire du réseau ;
- § etc.

D'autres paramètres peuvent également être pris en compte, tels que le courant moyen de l'application, le nombre de cycles annuel, l'amplitude des cycles, l'apport solaire. Une classification en 4 classes tenant compte de l'ensemble de ces paramètres est notamment proposée dans les références [64, Spiers et al., 1995] et [65, Sauer et al., 1997]. Sans s'attacher à décrire chacune de ces classes, on retiendra ici que, selon l'application concernée, toutes les conditions de fonctionnement, et par suite toutes les dégradations (§ 3.3.3), peuvent être rencontrées.

Si le premier problème concernant l'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries utilisées dans les systèmes PV peut alors s'apparenter à la définition du cahier des charges de l'application concernée, nous avons néanmoins choisi de ne pas nous focaliser sur l'une ou l'autre de ces applications, en abordant le problème de façon la plus générale possible. Il nous semble en effet qu'il s'agit là de la façon la plus appropriée pour développer une méthode la plus universelle possible, ou du moins facilement généralisable à chacun de ces cas.

3.4.3. Gestion des batteries

La gestion des batteries au sein des systèmes PV apparaît ainsi comme un élément indispensable pour optimiser leur fonctionnement et leur durée de vie : c'est le rôle du *régulateur*, appelé aussi *contrôleur de charge*, à partir de différentes stratégies de charge comme de décharge.

Les stratégies de charge les plus courantes, illustrées ci-dessous (*Figure 15*), sont les suivantes :

§ *charge d'acceptance* : phase de charge pour laquelle la batterie accepte tout le courant fourni. La tension est libre, ou amenée au point de puissance maximale (*Figure 3*) par un convertisseur MPPT (Maximum Power Point Tracking) ;

§ *charge d'égalisation* : charge excédentaire appliquée pendant 5 à 7 heures à une batterie déjà pleinement chargée. Cette surcharge se fait généralement à courant constant, à un régime proche de C/20. Ce traitement permet d'obtenir une meilleure homogénéité des densités et des tensions entre les différents éléments d'une batterie, et a pour effet de prévenir ou de résorber en partie la

sulfatation dure résultant d'un état de charge bas prolongé. Elle peut être appliquée systématiquement en fin de recharge, mais surtout après des décharges profondes successives. Dans les installations PV, la charge d'égalisation est possible avec un groupe électrogène d'appoint. Si la fin de charge est faite par le générateur PV lui-même, on parle dans ce cas de *charge complémentaire* car le régime du courant de recharge n'est alors pas maîtrisé. De plus en plus fréquemment, cette charge complémentaire se fait par des algorithmes de Modulation de la Largeur d'Impulsions (MLI) à tension constante, ou PWM en anglais (*Pulsed Width Modulation*), combinant charge flottante et période de relaxation, ce qui permet d'optimiser la charge en limitant l'électrolyse. Des fins de charge en courant pulsé sont également étudiées pour optimiser la fin de la charge des batteries, exemple donné dans la référence [66, Benchetrite, 2004]. Contrairement au cas précédent, les créneaux de courant sont alors fixes et l'on ne cherche pas à maintenir la tension constante ;

§ *charge potentiostatique dite charge flottante (ou encore « floating » en anglais)* : dans ce cas, la tension de la batterie est maintenue constante, durant une durée déterminée (autour de 2.40 V/élément) ou en permanence afin de compenser l'autodécharge de la batterie (à un seuil alors proche du potentiel de surtension dû à l'électrolyse, entre 2,25V et 2,3V). Ce dernier mode de gestion est surtout appliqué pour les systèmes secourus ;

§ *charge forcée (ou « boost charge » en anglais)* : dans ce cas, le seuil de régulation est augmenté par rapport au seuil habituel (exemple de 2,40 V/élément à 2,60 V/élément), de façon ponctuelle et à des fréquences variables selon les fabricants (toutes les semaines, 2 fois par mois, etc.). Sa fonction est à la fois curative et préventive, puisqu'elle permet de déstratifier l'électrolyte par bullage et de ralentir ainsi la sulfatation dure. Cependant, le fort dégagement d'oxygène peut favoriser la corrosion des grilles et la consommation en eau de la batterie.

Les critères d'arrêt de chacune de ces phases sont typiquement des seuils de tension, des critères en temps ou encore en quantité de charges.

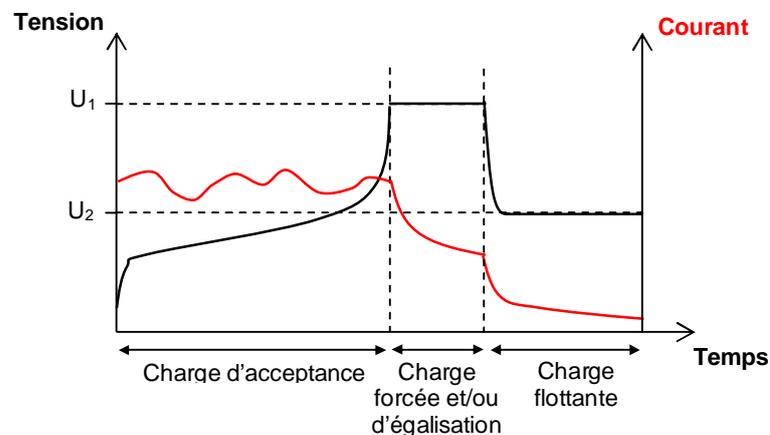


Figure 15. Profils de la tension et du courant en fonction des différents modes de gestion de la charge, d'après [18, Desmettre et al., 2002].

En ce qui concerne la gestion de la fin de décharge, la stratégie la plus répandue est de loin l'arrêt de la décharge sur un seuil de tension. Pour éviter alors la reconnexion immédiate de la décharge suite à la relaxation de la tension en circuit ouvert, ce qui se traduirait par des micro-décharges à de faibles états de charge tout aussi néfastes pour la batterie que pour l'électronique assurant la déconnexion et reconnexion de la batterie, il est d'usage d'utiliser deux seuils (*Figure 16*) : l'un correspondant à un seuil de délestage de la charge (LVD pour Low Voltage Disconnect), généralement de l'ordre de 1,9 V/élément, et l'autre à un seuil de reconnexion (LVR pour Low Voltage Reconnect), généralement de l'ordre de 2.1 V/élément. Ce mode de gestion est également fréquent

pour gérer la fin de la charge, à défaut de modes plus sophistiqués (floating, PWM...). Les seuils de tension utilisés (HVD pour High Voltage Disconnect et HVR High Voltage Reconnect) permettent alors respectivement de déconnecter et de reconnecter le générateur photovoltaïque (Figure 16).

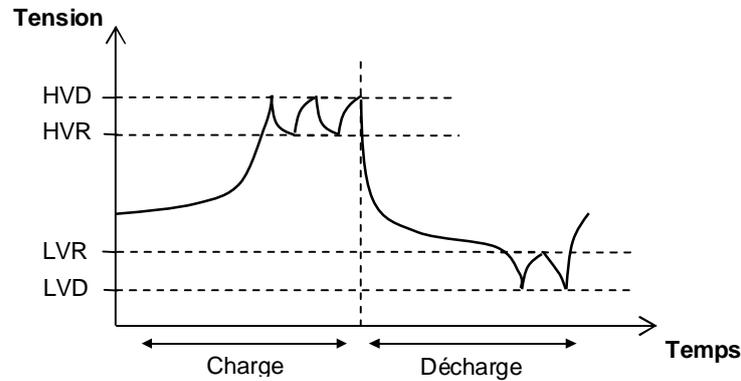


Figure 16. Profils de la tension en gestion de type on/off (coupure franche), d'après [67, Rapport de l'IEA, 1997].

On notera ici que différentes valeurs de tous ces seuils (U_{float} , U_{boost} , $U_{equalize}$, HVD, HDR, LVD, LVR) en fonction du type de batterie plomb-acide peuvent être trouvées dans la littérature, notamment dans les références [65, Sauer et al., 1997], [67, Rapport de l'IEA, 1997] et [63, Rapport de l'IEA, 2002].

Pour autant il est important de souligner également que l'ajustement de ces seuils reste très sommaire. Si ces seuils tiennent compte en effet de la technologie de la batterie ou encore du dimensionnement du système, ils sont néanmoins maintenus constants durant toute la durée de fonctionnement de la batterie. Or, la tension d'une batterie dépend à la fois de sa technologie, mais également de ses conditions de fonctionnement (courant de charge ou de décharge, période de relaxation, température), et pour finir de son état de santé (ou état d'usure). Une inhomogénéité entre les éléments d'une batterie peut elle-même avoir une incidence sur la tension mesurée. Selon les conditions de fonctionnement ou de vieillissement, ces seuils de tension tendent à ne pas être idéaux, et peuvent dans certains cas conduire à une dégradation prématurée de la batterie.

Si les régulateurs actuels²⁵ tendent ainsi à limiter autant que possible les dégradations, la prochaine étape est de parvenir à adapter ces stratégies en fonction de l'état réel des batteries. L'optimisation des régulateurs passe donc inévitablement par l'amélioration de la détermination de l'état de charge et de l'état de santé des batteries. Si une seconde catégorie d'appareils, dits analyseurs²⁶ de batteries, sont spécialement développés pour diagnostiquer l'état des batteries, leur principe reste le plus souvent lui-même assez sommaire, d'où l'intérêt de ce travail.

²⁵ Une revue des différents régulateurs existants est donnée en annexe 1.

²⁶ Une revue des différents analyseurs de batteries existants est donnée en annexe 1.

CONCLUSION

S'il s'avère délicat de restituer un travail aussi spécifique que celui d'une thèse dans un contexte général aussi vaste que celui de l'énergie, il s'agit là d'un excellent exercice pour ne pas perdre de vue la réalité, ce que l'on a précisément tendance à faire après trois ans de réflexion sur un sujet très spécifique. C'est également une façon de donner une plus juste valeur à ce travail de recherche, en exposant ainsi ses intérêts et ses objectifs tout en relativisant dans le même temps sa portée.

Ainsi, comme nous avons pu le souligner en début de chapitre, l'énergie est un privilège aujourd'hui et un défi pour demain. Nous sommes aujourd'hui à une période charnière, pour laquelle il est primordial pour l'Homme d'apprendre à mieux gérer les ressources de la planète et à les partager de façon plus équitable, pour des raisons d'ordre éthique d'une part, même si elles n'ont à l'heure actuelle que peu d'importance, et pour des raisons écologiques d'autre part, en espérant qu'elles permettront aux Hommes d'apprendre à mieux vivre ensemble et avec leur environnement.

Il serait faux de dire que nous sommes aujourd'hui face à une impasse, tant les ressources énergétiques sont multiples et variées. Il nous faut néanmoins dès à présent tout mettre en oeuvre pour pouvoir compter sur ce pluralisme énergétique, et mettre enfin en adéquation la multiplicité des sources d'énergie avec la diversité des usages. Dans cette perspective, l'énergie solaire, dont la contribution au bilan énergétique mondial reste aujourd'hui encore très marginale, occupe une place incontournable parmi les sources d'énergie à développer.

Si l'énergie solaire photovoltaïque a de nombreux atouts à faire valoir, son intermittence d'une part, et son coût d'autre part, demeurent des freins à son développement. Dans ce contexte, il apparaît donc nécessaire de chercher à optimiser les performances des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques autonomes, qui constituent en effet l'élément le plus faible et le plus coûteux de ces systèmes.

Enfin, comme nous avons pu le souligner au cours de ce chapitre, les principes de fonctionnement et de vieillissement des batteries plomb-acide sont particulièrement bien connus, de sorte que l'optimisation de leurs performances repose désormais essentiellement sur l'optimisation de leur gestion au sein du système. C'est dans cette perspective que s'inscrit ce travail sur la détermination de l'état de charge et de l'état de santé des batteries, et dont nous allons à présent voir au chapitre suivant quelles sont les différentes méthodes envisageables pour y parvenir.

Chapitre 2.

Méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries : définitions usuelles, revue bibliographique et redéfinitions personnelles

INTRODUCTION

Le propos de ce travail pourrait se résumer en une seule phrase : parvenir, à tout instant, à évaluer l'état de charge d'une batterie, ou encore la quantité d'ampères-heures disponible restante.

Si l'énoncé du problème est des plus simples, sa résolution est pour le moins complexe. En effet, si le bon sens général permet d'appréhender sans trop de difficulté la notion d'état de charge comme étant la capacité disponible restante, ou encore, de façon normalisée, comme le rapport entre la capacité disponible restante et la capacité disponible totale de la batterie, les choses se compliquent de manière considérable dès lors que l'on cherche à préciser la notion de capacité disponible. La capacité disponible d'une batterie, restante ou totale, ne s'apparente en effet pas à une constante, et dépend non seulement de son état de santé, c'est-à-dire de la diminution (voire dans certains cas de la restauration) de ses performances électrochimiques, mais aussi de ses conditions d'utilisation dont ses performances électrochimiques dépendent très largement (température, régime de décharge, cycles précédents, etc.). Tout ceci est particulièrement vrai dans le cas des batteries plomb-acide étudiées au cours de ce travail. Si nous ajoutons à cela que la plupart des relations entre la capacité d'une batterie et ses conditions d'utilisation ne sont pas linéaires, que les mécanismes de dégradation des batteries sont multiples (*chapitre 1 § 3.3.3*), que ces dégradations sont susceptibles de modifier les relations précédemment évoquées, ou encore que, du fait de réactions secondaires, la quantité d'électricité que peut restituer une batterie ne correspond pas à la quantité d'électricité injectée, nous arrivons alors à avoir une assez bonne vision de la complexité du problème posé.

Aussi ce chapitre commence-t-il par revenir sur les définitions de « *capacité* », d' « *état de charge* » et d' « *état de santé* » d'une batterie. Si un certain nombre de définitions est donné dans la littérature, il n'est pas rare de trouver un même terme pour désigner des notions différentes. L'objectif est donc ici de faire apparaître les définitions les plus usuelles, mais également de se les approprier en proposant les termes les plus clairs et les plus précis possibles. Du choix des mots commence en effet une clarification du problème posé.

Ce chapitre dresse ensuite une revue bibliographique des différentes méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé d'une batterie. Le choix a été fait ici de ne pas distinguer ces méthodes selon l'*état de charge* ou l'*état de santé*, les méthodes étant finalement communes pour appréhender chacune de ces deux notions, mais plutôt selon les trois grandes familles de méthodes existantes : les mesures de paramètres physico-chimiques, les mesures de paramètres électriques, et le recours à la modélisation.

Enfin, une approche plus personnelle du sujet est proposée pour clore ce chapitre. Celle-ci tend à se distinguer des différentes notions et définitions rappelées précédemment, en marquant une différence non plus en terme d'*état de charge* et d'*état de santé*, mais en insistant davantage sur la différence, moins instinctive que la précédente et pour autant tout aussi significative, qui existe entre la « *capacité disponible* » et la « *quantité de matière active disponible* ».

1. LES DEFINITIONS USUELLES

L'état de charge et l'état de santé occupent une place particulièrement importante parmi les études consacrées aux accumulateurs électrochimiques. Aussi les définitions de ces deux grandeurs sont-elles fréquemment rappelées, ou tout au moins ces notions sont-elles régulièrement utilisées au risque d'être parfois employées à tort et à travers. Nous citerons ici parmi une multitude d'ouvrages les références [31, Bode, 1977], [68, Colin et al., 1984], [69, Sauer et al., 1999], [70, Meissner et al., 2003], desquelles sont extraites les définitions qui suivent.

1.1. LA CAPACITE D'UNE BATTERIE

De façon générale, la *capacité* C d'une batterie est la quantité de charges électriques pouvant être délivrée lors d'une décharge complète. D'après la loi de Faraday :

$$C = n.N_A.e = n.F = I.t \quad (44)$$

avec :

C : la capacité en coulomb [C], ou plus généralement exprimée en ampère-heure [Ah] par commodité ($1\text{ C} \equiv 1\text{ As} \equiv (1/3600)\text{ Ah}$) ;

n : le nombre de moles d'électrons échangés ;

N_A : la constante d'Avogadro ($N_A = 6,022.10^{23}\text{ mol}^{-1}$) ;

e : la charge élémentaire ($e = 1,6.10^{-19}\text{ C}$) ;

F : la constante de Faraday ($F = 96\,485\text{ C.mol}^{-1}$, ou encore $F = 26,8\text{ Ah.mol}^{-1}$ pour avoir des ampères-heures) ;

I : l'intensité du courant de décharge en ampère [A] ;

t : le temps de décharge en seconde [s], ou encore en heure pour avoir des ampères-heures.

Notons que lorsque l'on désire comparer la capacité de plusieurs batteries de technologies différentes, on a alors généralement recours à la *capacité massique*, la capacité étant alors ramenée à la masse de la batterie et exprimée en [Ah.kg⁻¹], ou encore à la *capacité volumique*, la capacité étant alors ramenée au volume de la batterie et exprimée en [Ah.L⁻¹]. Le terme de *capacité spécifique* qui nous vient de l'anglais « *specific capacity* » est parfois utilisé pour désigner indifféremment l'une de ces deux grandeurs. Pour autant, il est à noter que *capacité massique* et *capacité volumique* sont à distinguer, car *masse* et *volume* ne varient pas nécessairement de concert et le paramètre significatif peut tout aussi bien être la masse et/ou le volume selon l'application de la batterie concernée.

Les différentes évaluations de la capacité d'une batterie conduisent aux différentes définitions suivantes :

1.1.1. Capacité théorique

La *capacité théorique* C_{th} d'une batterie est la quantité de charges électriques qui serait délivrée, lors d'une décharge complète, si toute la matière active était utilisée. Celle-ci ne dépend donc pas des conditions de la décharge mais uniquement de la quantité de moles de matière active intervenant dans la réaction de décharge (Pb, PbO₂ et H₂SO₄ dans le cas des batteries au plomb).

De par les couples chimiques en présence, chaque batterie possède ainsi une capacité théorique massique basée uniquement sur la masse molaire des matériaux actifs participant et limitant la réaction de décharge. Cette capacité théorique est déterminée à partir de loi de Faraday (*Equation 44*) :

$$C_{th} = \frac{n_e \times 26.8 \times 1000}{M_{act}} \quad (45)$$

avec :

n_e : le nombre d'électrons échangés ;

C_{th} : la capacité théorique massique exprimée ici en [Ah.kg⁻¹] ;

M_{act} : la masse molaire en [g.mol⁻¹] de la matière active limitant la réaction de décharge.

Rappelons ici l'équation bilan simplifiée d'une batterie plomb-acide (*chapitre 1 § 3.3.1*) :



Les masses molaires des réactifs valent respectivement :

$$M_{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{PbO_2} = 239,2 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{H_2SO_4} = 98,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

Dans le cas où les réactifs sont utilisés en quantité stœchiométrique (ce qui n'est jamais le cas en pratique), on obtient ainsi une capacité théorique pour les batteries plomb-acide de :

$$C_{th} = \frac{2 \times 26.8 \times 1000}{642,6} = 83,4 \text{ Ah.kg}^{-1} \quad (47)$$

soit une densité d'énergie d'environ 167 Wh.kg⁻¹ en considérant une tension nominale de 2 V.

Notons que ces valeurs sont fortement surévaluées puisqu'en pratique la batterie comporte un certain nombre d'éléments passifs qui ne participent pas aux réactions électrochimiques (bac, collecteurs de courant, séparateurs, etc.). De plus, une partie de la matière active elle-même reste très souvent non utilisée (en excès, rendue inaccessible, ou encore transformée de manière irréversible).

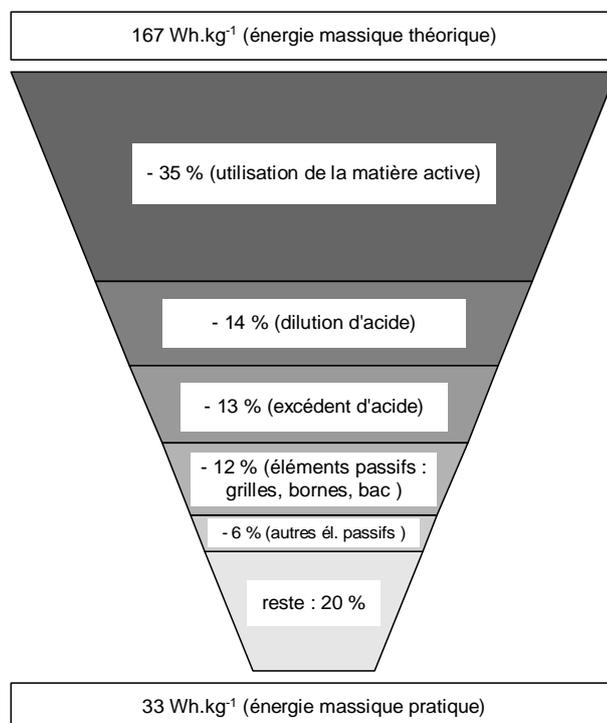


Figure 17. Perte d'énergie massique dans une batterie plomb-acide ouverte, d'après [71, Garche, 2001].

Enfin, la quantité de matière active limitante étant généralement celle de l'électrode positive dans le cas des batteries plomb-acide, il arrive que la capacité théorique de ces batteries se rapporte uniquement à celle-ci. Il vient alors :

$$C_{th} = \frac{2 \times 26,8 \times 1000}{239,2} = 224 \text{ Ah.kg}^{-1} \text{ de matière active positive} \quad (48)$$

1.1.2. Capacité effective

Comme il vient d'être souligné, seule une partie de la matière active est utilisée en pratique. Par opposition à la capacité théorique, la *capacité effective* C_{eff} d'une batterie, dite aussi *capacité utile* ou encore *capacité disponible*, est la capacité réellement délivrée lors d'une décharge complète à un courant de décharge constant :

$$C_{eff} = I.t \quad (49)$$

avec :

C_{eff} : la capacité effective exprimée ici en [Ah] ;

I : l'intensité du courant de décharge en [A] ;

t : le temps de décharge en [h] au bout duquel la tension atteint une valeur prédéfinie.

Cette capacité dépend non seulement de la tension minimale acceptée (ou tension de fin de décharge) mais aussi du courant de décharge (§ 1.1.2.5.) et de la température (§ 1.1.2.6.). Les conditions de décharge doivent donc être spécifiées pour toute évaluation de la capacité effective, et l'on peut souligner ici que toutes les mesures de capacité effective sont données pour des conditions de décharge statiques (courant constant et température constante).

La capacité effective met en évidence la part de matière active non utilisée dans la production électrique. Le *coefficient d'utilisation* de la matière active, noté α , encore appelé rendement de la matière active, relie ainsi la capacité effective à la capacité théorique :

$$\alpha = \frac{C_{eff}}{C_{th}} \quad (50)$$

avec :

C_{eff} : la capacité effective exprimée ici en [Ah.kg⁻¹ de matière active, positive ou négative] ;

C_{th} : la capacité théorique exprimée ici en [Ah.kg⁻¹ de matière active, positive ou négative].

On peut souligner ici que ce coefficient est particulièrement faible dans le cas des batteries plomb-acide, puisqu'il est généralement compris entre 30% et 50% pour ce qui est de la matière active positive lorsqu'elle est limitante [31, Bode, 1977], [59, Chang, 1984], et proche de 60 % pour ce qui est de la matière active négative lorsque c'est elle qui est limitante [31, Bode, 1977], [20, D'Alkaine et al., 2000].

Enfin, puisque que la capacité effective dépend des conditions dans lesquelles est réalisée la décharge, il en existe ainsi plusieurs évaluations et donc plusieurs notions que nous allons passer ici en revue, avant d'expliciter l'influence des conditions de décharge sur les performances électrochimiques. Il est du reste intéressant de souligner au passage que le coefficient d'utilisation

défini ci-dessus est par conséquent lui-même dépendant des conditions de fonctionnement utilisées pour évaluer C_{eff} .

1.1.2.1. Capacité nominale

La *capacité nominale* C_n (« *rated capacity* » ou « *nominal capacity* » en anglais) est l'estimation de la capacité effective donnée par le constructeur. Il s'agit d'une valeur généralement approchée, appropriée pour identifier une batterie et ayant uniquement valeur de référence pour les conditions de décharge spécifiées (courant de décharge, température, tension de fin de décharge).

Afin de pouvoir comparer des valeurs de capacité nominale entre elles, il est d'usage de spécifier la durée approximative de la décharge en notant la capacité C_t , appelée parfois *capacité assignée*, où t est la durée approximative de décharge en heures.

A titre d'exemple, la capacité nominale C_{10} est la capacité obtenue après une décharge de 10 heures environ, à une intensité de courant de décharge notée I_{10} et égale à $C_{10}/10$, jusqu'à une tension d'arrêt de 1,70 V par élément, et à une température ambiante de 30 °C.

Bien qu'il n'existe pas de règles strictes en ce qui concerne les conditions de mesure de la capacité nominale, des règles d'usage se sont néanmoins instaurées. Ainsi, les durées de décharge utilisées dans le milieu industriel sont généralement de 10 ou de 20 heures pour les batteries stationnaires, et de 5 heures pour les batteries utilisées en traction. La norme française NF C 58-510 destinée aux batteries plomb-acide à usage photovoltaïque [72, 1992] préconise d'effectuer une mesure de capacité à un régime en 10 h jusqu'à 1,80 V/élément, et une autre mesure à un régime en 100 h jusqu'à 1,85 V/élément. Ces mesures doivent être effectuées à une température constante, de préférence à 20 °C, ou alors la mesure doit être corrigée de +/- 0,75 % par degré au-dessous/au-dessus de 20 °C.

Puisque la capacité effective d'une batterie correspond au temps de décharge multiplié par l'intensité du courant de décharge, il est accepté en pratique de normaliser l'intensité du courant de décharge par la capacité nominale et de l'exprimer ainsi comme le rapport C_n/t (ou encore C/t pour alléger la notation en pratique). Le rapport $k = 1/t$ est le *régime du courant*. Il s'agit d'un nombre sans unité, bien que l'on confonde régulièrement par abus de langage *régime du courant* (ex : 1/10 ou 0,1) et *intensité du courant* (ex : $C_{10}/10$ ou $0,1C_{10}$ en [A]).

En raison de l'influence importante du courant de décharge sur la capacité (§ 1.1.2.5.), on peut souligner ici que le temps de décharge t ne peut se calculer de façon fiable que lorsque le courant de décharge correspond précisément au régime utilisé pour définir la capacité nominale. Il tend ensuite à devenir une approximation de plus en plus erronée du temps réel de décharge lorsque le régime du courant tend à s'éloigner du régime nominal. A titre d'exemple, une batterie de capacité nominale $C_{10} = 100$ Ah délivrera un courant de $C/10$ (soit ici 10 A) pendant environ 10 heures, et un courant de $C/100$ (soit ici 1 A) pendant un temps largement supérieur à 100 heures. D'un autre côté, une autre batterie de capacité nominale $C_{100} = 100$ Ah délivrera 1 A pendant environ 100 heures, et 10 A pendant un temps largement inférieur à 10 heures. On comprend à travers cet exemple l'importance de connaître les conditions dans lesquelles est évaluée la capacité nominale.

1.1.2.2. Capacité mesurée

La *capacité mesurée* C_m (« *measured capacity* » en anglais) est la capacité effective d'une batterie mesurée lors d'un test de décharge. Selon la norme DIN 43539, ce test correspond à une décharge réalisée à un courant de décharge de $C/10$ (ici sous-entendu $C_{10}/10$) jusqu'à 1,80 V/élément, à 30 °C et à partir de l'état de pleine charge tel que défini par les spécifications du constructeur.

La capacité mesurée au début de la mise en fonctionnement de la batterie est appelée *capacité initiale* et est notée C_0 . La capacité nominale peut donc être vue comme une valeur approchée de la capacité initiale (pourvu bien entendu que les deux grandeurs soient mesurées dans les mêmes conditions de décharge).

Contrairement à la capacité nominale, la capacité mesurée varie dans le temps et dépend de l'« historique électrique » de la batterie, c'est-à-dire de son utilisation au cours du temps. Ainsi la capacité mesurée peut être affectée par des dégradations diverses, après un certain nombre de cycles de charge/décharge imposés à la batterie, des périodes de surcharge ou encore une période de repos prolongée à un faible état de charge. Une charge appropriée permet dans certains cas de restaurer la perte de capacité de la batterie, bien qu'il arrive également que celle-ci soit irréversible et mène à la fin de la vie de service de la batterie, généralement déclarée lorsque $C_m = 0.8C_0$.

1.1.2.3. Capacité effective maximale

Il est intéressant de noter ici que certains auteurs ont défini la notion de *capacité effective maximale* [73, D'Alkaine et al., 1990], [74, D'Alkaine et al., 1995], [20, D'Alkaine et al., 2000], ou capacité effective qui serait délivrée par une batterie déchargée à un régime de courant infinitésimal. Sa valeur est obtenue par extrapolation à partir du tracé des capacités mesurées à des densités de courant très faibles. Les auteurs ont montré dans la référence [74, D'Alkaine et al., 1995] que dans le cas des batteries plomb-acide, cette valeur de capacité ne dépend alors plus de la concentration de l'électrolyte, mais uniquement du *profil*²⁷ de la batterie. Pour cette raison, le coefficient d'utilisation α de la matière active est dans ce cas noté β et rebaptisé *coefficient énergétique* :

$$\beta = \frac{C_{eff, max}}{C_{th}} \quad (51)$$

avec :

$C_{eff, max}$: la capacité effective maximale exprimée ici en [Ah.kg-1 de matière active, positive ou négative] ;

C_{th} : la capacité théorique exprimée ici en [Ah.kg-1 de matière active, positive ou négative].

Contrairement au coefficient d'utilisation défini précédemment (§ 1.1.2), il est intéressant de souligner que ce coefficient énergétique est indépendant des conditions d'utilisation, puisque celles-ci sont en effet alors précisées dans la définition de $C_{eff, max}$.

Ce coefficient permet de distinguer la partie structurelle de la partie énergétique dans la matière active des batteries plomb-acide, et apparaît ainsi comme un critère pertinent pour comparer l'efficacité énergétique de différentes technologies de batteries au plomb.

²⁷ Ce terme inclut ici le type de technologie utilisé (batterie ouverte ou étanche), le type d'électrolyte utilisé (liquide, gélifié, avec ajout d'acide phosphorique, etc.), le type d'électrode utilisé (électrode positive plane ou tubulaire, électrode spiralée, etc.), ou encore le type de collecteur utilisé (alliages de plomb à base d'antimoine, de calcium et/ou d'étain, etc.).

1.1.2.4. Capacité pratique

La *capacité pratique* C_p d'une batterie correspond à sa capacité mesurée limitée par les critères de fin de décharge imposés par le système de régulation. Si cette capacité est purement liée au système de gestion, elle correspond néanmoins à la véritable capacité utile pour le système. Dans le cas des systèmes photovoltaïques, les régulateurs utilisés (*chapitre 1 § 3.4.3*) déconnectent généralement la batterie à partir d'un seuil bas de 1,90 V/élément environ, afin de lui éviter toute décharge profonde. La *capacité résiduelle* correspond alors à la capacité non utilisée qui serait délivrée si la décharge était poursuivie jusqu'à la tension de fin de décharge du test de capacité, soit 1,80 V/élément selon la norme DIN 43539. La décharge est ainsi généralement limitée dans les applications photovoltaïques à environ 80% de profondeur de décharge, soit encore à une capacité pratique de 80% de la capacité mesurée.

1.1.2.5. Effet du régime de courant de décharge et de la température sur la capacité effective

Dans le cas des batteries plomb-acide, l'augmentation (respectivement la diminution) du régime de courant de décharge entraîne une diminution (respectivement une augmentation) de la capacité effective. En effet, plus la densité de courant est élevée et moins il y a de matière active utilisée, les deux raisons principales étant :

§ lors d'une décharge rapide, les réactions électrochimiques se déroulent principalement à la surface des électrodes en raison de la durée limitée pour la diffusion de l'électrolyte dans les pores des électrodes (autrement dit, les densités de courant élevées ont pour effet d'augmenter les gradients de concentration et le transport de matière devient le processus limitant) ;

§ lors d'une décharge rapide, les produits de réactions tendent à obstruer rapidement les pores ce qui a pour effet de réduire encore davantage la progression de la matière active électrolytique.

A ce titre, la *loi de Peukert* (1897) [31, Bode, 1977] permet de donner l'évolution de la capacité effective en fonction du courant de décharge (galvanostatique) :

$$C_x = \frac{K}{I_x^{n-1}} \Leftrightarrow I_x^n \cdot t_x = K \quad (52)$$

avec :

C_x : la capacité effective en [Ah] ;

I_x : l'intensité du courant de décharge en [A] ;

t_x : le temps de décharge en [h] ;

K et n étant des constantes, n étant la constante dite de Peukert, connue aussi sous le terme d'« *exposant de Peukert* ».

La constante de Peukert est fonction du type de batterie. Une bonne approximation de n peut être obtenue à partir de deux couples de points (I_x, t_x) , pourvu que t_1 et t_2 soient suffisamment espacés. De l'équation (52), on tire alors :

$$n = \frac{\log t_2 - \log t_1}{\log I_1 - \log I_2} \quad (53)$$

Une meilleure évaluation de n consiste à utiliser un plus grand nombre de couples de points (I_x, t_x) , n étant alors, d'après l'équation (53), la pente de la droite $\log(t) = f(-\log(I))$.

Il faut néanmoins souligner ici que la valeur de n se rapproche de 1 pour des intensités de courant très faibles (inférieures à $0,01C_{10}$ pour donner un ordre de grandeur), et de 2 pour des intensités de courant élevées (supérieures à $0,2C_{10}$ pour donner un ordre de grandeur). L'équation (52) est ainsi uniquement valable pour des courants intermédiaires pour lesquels n est bien une constante, généralement comprise entre 1,2 et 1,6 dans le cas des batteries plomb-acide.

Une fois la valeur de n déterminée, l'évaluation de la capacité effective à un courant de décharge quelconque est obtenue à partir de l'équation (52) :

$$C_y = C_x \left(\frac{I_x}{I_y} \right)^{n-1} \quad (54)$$

avec :

C_y : la capacité effective cherchée pour le courant de décharge I_y ;

C_x : la capacité effective connue au courant de décharge I_x .

On peut noter ici qu'une seconde relation empirique a été proposée la même année (1897) par Liebenow, beaucoup moins populaire que l'expression de Peukert et mentionnée notamment dans la référence [75, Compagnone, 1991] :

$$C = C_{\max} / (1 + \gamma / \sqrt{t}) \quad (55)$$

expression qui introduisait ainsi déjà l'idée d'une capacité maximale C_{\max} obtenue à un très faible régime (§ 1.1.2.3), et où γ est alors le coefficient empirique à déterminer.

On notera enfin qu'une autre relation empirique a été établie dans la référence [74, D'Alkaine et al., 1995] permettant de relier la capacité à la densité du courant de décharge dans le cas des faibles densités de courant et pour lesquelles la loi de Peukert n'est plus valable :

$$\log C = mi + \log C_0 \quad (56)$$

avec :

C : la capacité mesurée à la densité de courant de décharge i exprimée ici en $[\text{mAh.g}^{-1}]$;

m : une fonction de la concentration d'acide sulfurique ;

i : la densité du courant de décharge exprimée ici en $[\text{mA.cm}^{-2}]$;

C_0 : la capacité extrapolée pour un courant infinitésimal (§ 1.1.2.3).

La température a également une influence significative sur la capacité effective qui augmente avec l'élévation de la température dans le cas des batteries plomb-acide. Ceci est principalement dû à une augmentation concomitante de la vitesse de diffusion des ions vers les sites réactionnels et de la polarisation des électrodes. La tension d'arrêt est alors atteinte plus tardivement et plus de charges peuvent être délivrées à un courant de décharge donné.

Il est généralement admis une augmentation de la capacité effective de 0,8 % par °C pour de faibles variations de température au dessus de 30 °C, et une diminution d'autant au-dessous de cette température. La Commission Electrochimique Internationale (IEC) [76, 1987] exprime ainsi cette dépendance entre *capacité* et *température* par la relation empirique :

$$C_T = C_{T=30} (1 + 0,008(T - 30)) \quad (57)$$

avec :

$C_{T=30}$: la capacité mesurée à 30 °C pour un courant de décharge donné ;

C_T : la capacité évaluée à une autre température T pour le même courant.

Certains auteurs ont enfin cherché à écrire une équation combinant les deux effets du courant et de la température sur la capacité effective, exemple donné dans la référence [77, Baikie et al. 1972] dans laquelle les auteurs ont ainsi repris l'équation de Peukert en y introduisant une dépendance avec la température :

$$C(I,T) = \frac{K_0(1 + \beta T)}{I^{n-1}} \quad (58)$$

avec :

$n=1,4$, et K_0 et β des coefficients à déterminer pour chaque électrode.

Dans ce travail, les régimes de courant utilisés étaient compris entre 0,7 et 2 ce qui a permis de garder n constant.

Partant de cette dernière relation, d'autres auteurs ont alors cherché à l'améliorer du côté des faibles valeurs de courant [78, Mayer et al., 1991] en utilisant le fait qu'expérimentalement la capacité tend vers une valeur limite C_{\max} , résultat discuté précédemment. Ceci conduit simplement à ajouter une constante au dénominateur de l'équation (59) :

$$C(I,T) = \frac{K_0(1 + \beta T)}{I^{n-1} + C^{te}} \quad (59)$$

ce qu'ils réécrivent sous la forme :

$$C(I,T) = \frac{1 + \beta'(T - T_{ref})}{aI^b + c} \quad (60)$$

avec :

$\beta' = 0,008 \text{ K}^{-1}$ pour la plupart des batteries stationnaires

et a, b, c des coefficients à déterminer pour chaque batterie.

Les auteurs précisent enfin que si l'on ne dispose pas des données suffisantes pour calculer numériquement a, b et c , la méthode suivante peut être employée : il suffit de connaître la capacité à la température de référence pour deux régimes différents du domaine de fonctionnement, $C_1 = C(I_1)$ et $C_2 = C(I_2)$ et la valeur de $C_{\max} \approx C_{300}$ (capacité en 300 h), ce qui permet d'obtenir les valeurs de chacune des constantes :

$$a = \frac{1/C_2 - c}{I_2^b} ; b = \frac{\log\left[\frac{1/C_1 - c}{1/C_2 - c}\right]}{\log(I_1/I_2)} ; c = \frac{1}{C_{\max}} \quad (61)$$

résultats pouvant être rapidement retrouvés à partir de la relation (60).

Par ailleurs, on notera ici que la détermination de C_{\max} peut faire appel à la méthode d'extrapolation proposée dans la référence [74, D'Alkaine et al., 1995], c'est-à-dire à partir du tracé des capacités mesurées en fonction de densités de courant très faibles. Une autre méthode envisageable si aucune possibilité n'est offerte pour définir C_{\max} consiste à prendre l'hypothèse que C_{\max} équivaut à 70 % de plus que C_{10} ou encore 10 % de plus que C_{100} comme il est proposé dans la référence [79, Copetti et al., 1994].

Une autre formule empirique a enfin été suggérée dans la référence [80, Giglioli et al., 1990] pour calculer la capacité en fonction de la température sans avoir à faire appel à la capacité limite C_{\max} :

$$\frac{C(I,T)}{C_n} = \frac{k_C}{1+(k_C-1)(I/I_n)^\delta} \cdot \left(\frac{T-T_F}{T_n-T_F} \right)^\varepsilon \quad (62)$$

avec :

l'indice n indiquant des valeurs nominales ;

k_C , δ et ε : des constantes empiriques ;

T_F : une température de référence (par exemple de l'eau glacée).

Voici pour clore ce paragraphe une illustration de la dépendance de la capacité effective d'une batterie avec les conditions de décharge, ici pour des courants de décharge relativement élevés :

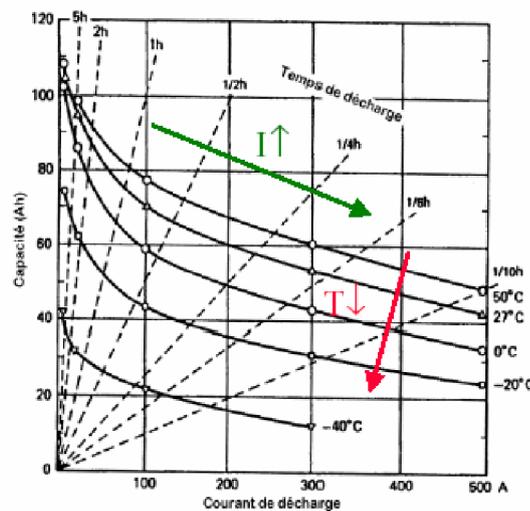


Figure 18. Capacité d'une batterie plomb-acide à différents courants de décharge et différentes températures [31, Bode, 1977].

1.2. L'ETAT D'UNE BATTERIE

L'état d'une batterie est défini par deux grandeurs : son état de charge et son état de santé, la première étant dépendante de la seconde.

1.2.1. Etat de charge

L'état de charge (ou SOC pour « State Of Charge » en anglais) d'une batterie peut être défini comme la capacité restante, c'est-à-dire la quantité de charges en ampère-heure qui serait délivrée si une décharge était effectuée dans des conditions statiques (courant et température donnés), depuis l'état de charge actuel jusqu'aux critères de fin de décharge prédéfinis. De façon normalisée, elle correspond le plus souvent au rapport entre la capacité restante et la capacité nominale :

$$SOC = \frac{C_r}{C_n} = \frac{C_n - C_u}{C_n} = 1 - DOD \quad (63)$$

avec :

C_r : la capacité restante ;

1. Les définitions usuelles

C_n : la capacité nominale ;

C_u : la capacité utilisée ;

$DOD = \frac{C_u}{C_n}$: la profondeur de décharge (*DOD pour « Depth Of Discharge » en anglais*).

L'état de charge varie ainsi de 1 (ou 100 %) à l'état de pleine charge, à 0 (ou 0 %) à l'état déchargé. On soulignera ici que si l'état de pleine charge est relativement bien défini, bien qu'il puisse correspondre, dans le cas des batteries plomb-acide, à un compromis entre le taux de sulfate de plomb restant et l'électrolyse de l'eau en fin de charge, l'état de pleine décharge est une notion bien plus relative. Selon les conditions de fonctionnement ou encore les conditions de régulation imposées par l'application, l'état de pleine décharge n'est pas le même. Cela contribue à rendre difficile l'évaluation de l'état de charge des batteries, et conduit à définir les états de charge suivants :

1.2.1.1. Etat de charge pratique

Tout comme pour la capacité effective, il est possible de définir un *état de charge pratique*, relatif alors à la capacité pratique c'est-à-dire à la capacité disponible via le régulateur :

$$SOC_p = \frac{C_r}{C_p} = \frac{C_p - C_u}{C_p} \quad (64)$$

avec :

C_p : la capacité pratique.

1.2.1.2. Etat de charge dynamique relatif

Afin de définir au mieux l'état de charge d'une batterie, il est nécessaire de prendre en compte :

§ les conditions dynamiques d'utilisation, c'est-à-dire l'influence du régime du courant et de la température sur la capacité effective : on définit ainsi un *état de charge dynamique* :

$$SOC_d = \frac{kC_n - C_u}{kC_n} ; \quad k = f(I, T) \quad (65)$$

avec :

k : un facteur correctif prenant en compte les variations de la capacité nominale en fonction des conditions d'utilisation de la batterie.

§ le vieillissement ou l'état de santé de la batterie : la capacité nominale est alors remplacée dans l'expression (63) par la capacité mesurée au cours de la vie de service de la batterie, définissant ainsi un *état de charge relatif* :

$$SOC_r = \frac{C_r}{C_m} = \frac{C_m - C_u}{C_m} \quad (66)$$

avec :

C_m : la capacité mesurée.

L'*état de charge dynamique relatif* prend en compte à la fois les conditions dynamiques et l'état de santé de la batterie :

$$SOC_{rd} = \frac{kC_m - C_u}{kC_m} ; \quad k = f(I, T) \quad (67)$$

1.2.1.3. Récapitulatif

Afin de clore ce paragraphe concernant les diverses définitions de capacité et d'état de charge d'une batterie, voici un récapitulatif graphique de quelques-unes de ces définitions :

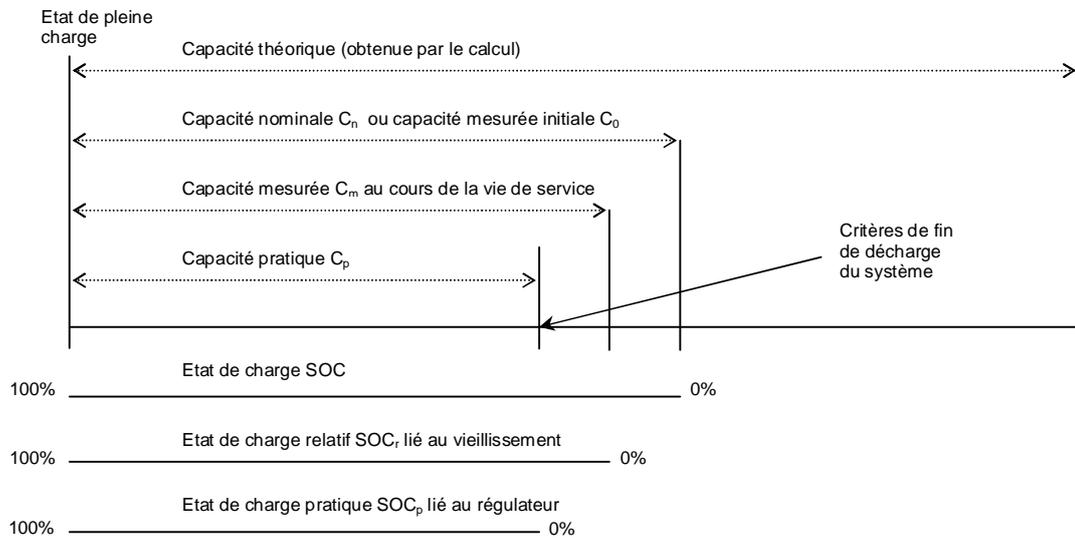


Figure 19. Schéma récapitulatif des différentes définitions de capacité et d'état de charge d'une batterie, d'après [3, Sauer et al., 1999]. Il est ici sous-entendu que les mêmes conditions de décharge sont utilisées dans l'évaluation des différentes capacités effectives (C_n , C_0 , C_m et C_p).

1.2.2. Etat de santé

L'état de santé (ou SOH pour « State Of Health » en anglais) d'une batterie peut se définir comme la capacité totale de la batterie, c'est-à-dire la quantité de charges en ampère-heure qui serait délivrée si une décharge complète était effectuée à partir d'un état de pleine charge. De façon normalisée, elle se définit comme le rapport entre la capacité mesurée et la capacité initiale (ou capacité nominale) :

$$SOH = \frac{C_m}{C_0} \quad (68)$$

L'état de santé varie ainsi de 1 (ou 100 %) à 0 (ou 0 %). Notons toutefois qu'en pratique, l'état de santé sera généralement compris entre 1 et 0,8 (ou 100 % et 80 %), puisque l'on considère généralement qu'une batterie a atteint sa fin de vie lorsqu'elle restitue moins de 80 % de sa capacité initiale (ou capacité nominale).

Notons également que l'écriture (68) n'a de sens qu'à condition que la capacité mesurée et la capacité initiale soient bien mesurées dans les mêmes conditions (courant de décharge, température, et tension de fin de décharge identiques).

Si l'état de santé défini ici permet d'apprécier le vieillissement de la batterie au travers de la capacité qu'elle peut restituer, on soulignera par ailleurs que la capacité n'est pas toujours le paramètre significatif de ce vieillissement. Suivant le type d'application de la batterie, il arrive ainsi que d'autres définitions de l'état de santé soient données. A titre d'exemple, dans le cas d'un défibrillateur portable, le paramètre important ne sera pas la capacité disponible mais le nombre de créneaux de décharge de courant pouvant être délivré par la batterie. L'état de santé ne sera alors pas défini au travers de la capacité mais, de façon plus significative dans ce cas, par le nombre de créneaux disponibles par rapport au nombre de créneaux initialement disponibles. De la même façon, dans le cas des batteries de démarrage, ce n'est pas tant l'énergie contenue dans la batterie qui importe, mais sa capacité à fournir l'appel de puissance nécessaire au démarrage du véhicule. Aussi certains auteurs ajoutent-ils au côté de l'état de santé le terme d'*état fonctionnel* (ou SOF pour « State Of Function » en anglais) [70, Meissner et al., 2003], [81, Spotniz, 2004]. Dans le cas d'un véhicule électrique, cet état de fonction pourra être défini comme le nombre de kW pouvant être délivré à un instant donné par exemple. Nous refermerons néanmoins cette parenthèse puisque dans le cas des applications photovoltaïques qui nous intéressent ici, le paramètre significatif de l'état de santé reste la capacité disponible totale.

2. LES METHODES D'ÉVALUATION DE L'ÉTAT DES BATTERIES

L'estimation de l'état de charge et de santé des batteries est un sujet de recherche active depuis longtemps, et qui continue de l'être encore aujourd'hui. Comme nous avons pu le souligner dans l'introduction générale de ce mémoire, cet axe de recherche dépasse très largement le cadre d'une seule application ou d'une seule technologie d'accumulateurs. Il constitue en effet l'une des préoccupations principales aux prémices de chacune des technologies développées, ou a minima lors de la mise en application de chacune de ces technologies. Un grand nombre de techniques et d'algorithmes a ainsi été proposé dans le but d'évaluer l'état des batteries, une revue de ces différentes méthodes pouvant notamment être trouvée dans les références [82, Piller et al., 2001], [70, Meissner et al., 2003], [83, Pop et al., 2006].

Comme il l'a été mentionné à la fin du chapitre précédent (§ 3.4.2), le problème du diagnostic de l'état des batteries a ici été abordé de la façon la plus générale possible, sans se focaliser sur les spécificités d'une application photovoltaïque donnée, tout en restreignant toutefois ces recherches au cas des batteries plomb-acide qui restent les batteries les plus utilisées au sein de ces systèmes. Afin de présenter ici une revue bibliographique la plus exhaustive possible des différentes méthodes d'évaluation, nous avons choisi de classer ces méthodes selon leur appartenance aux trois grandes familles suivantes :

- § les mesures de paramètres électriques ;
- § les mesures de paramètres physico-chimiques ;
- § la modélisation du comportement des batteries.

2.1. LA MESURE DE PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

Les mesures de divers paramètres physico-chimiques, dont les changements sont significatifs de l'état de charge et de l'état de santé des batteries plomb-acide, sont régulièrement utilisées comme moyen de caractérisation de ces batteries. La difficulté d'automatiser ce type de mesures les cantonne néanmoins la plupart du temps à des mesures de laboratoire. Par ailleurs, si un certain nombre de capteurs a tout de même été développé comme nous pourrions le constater au cours de ce paragraphe, la plupart d'entre eux permettent d'effectuer uniquement des mesures locales qui, si elles s'avèrent probantes dans le cas d'une cellule, perdent de leur pertinence dans le cas d'une batterie d'éléments mis en série. Pour autant, on peut souligner ici que ces mesures permettent généralement de mieux appréhender les mesures d'ordre électrique qui ne sont que la conséquence de modifications d'ordre physico-chimique (§ 2.2), ou encore d'affiner la modélisation des batteries lorsque celle-ci repose sur une description phénoménologique (§ 2.3).

2.1.1. Propriétés de l'électrolyte

L'électrolyte participant aux réactions de charge et de décharge au sein des batteries plomb-acide (*chapitre 1 § 3.3.1*), la densité de l'électrolyte est fonction de la concentration d'acide sulfurique, et par voie de conséquence de l'état de charge et de l'état de santé de ces batteries. Aussi la mesure de la densité de l'électrolyte est-elle fréquemment utilisée pour évaluer chacun de ces deux paramètres. Pour les batteries à usage solaire, la densité haute varie de 1,24 pour les batteries stationnaires à 1,28 / 1,30 pour les batteries à plaques planes. En fin de décharge la densité avoisine 1,12 / 1,15.

La densité de l'électrolyte peut être mesurée directement ou indirectement à partir de la concentration d'acide en solution aqueuse (indiquée alors en pourcentage d'acide sulfurique ou en degrés Baumé [°B]), de la conductivité, de l'indice de réflexion, de la viscosité, etc. La méthode la plus directe consiste à utiliser un densimètre ou pèse-acide. Cette technique implique néanmoins un prélèvement d'échantillon d'acide et son usage ne permet donc pas d'envisager un suivi régulier de

l'état de charge. Dans ce cas, on aspire une partie de la solution à l'intérieur d'un tube de verre contenant un flotteur gradué en unités de poids spécifique ou en degrés Baumé, ou plus simplement, selon une échelle colorimétrique.

Afin de disposer d'un moyen de contrôle continu reliant la concentration d'acide sulfurique à l'état de charge, un certain nombre de techniques par mesures indirectes ont été développées, notamment en utilisant les propriétés optiques de l'électrolyte : par hydromètre optique [84, Kim et al., 1997], par interférométrie laser [85, Chao et al., 1995], ou encore par fibre optique [86, Weiss et al., 1998], [87, Cortazar et al., 2006]. Un certain nombre de brevets ont été déposés dans ce domaine, exemples cités dans cette dernière référence [87]. Néanmoins, ce type de mesures présente des relations non linéaires entre les propriétés optiques et la concentration d'acide sulfurique, ajoutant une difficulté supplémentaire au diagnostic d'état de charge ou d'état de santé recherché. On citera enfin ici la mise au point par l'ISET (Institut pour l'énergie solaire allemand) d'une sonde permettant de disposer d'une relation linéaire entre une mesure électrique et la densité [88, Rothert, 1996]. Cette sonde utilise un échangeur ionique membranaire dont la longueur, et par suite les propriétés électriques, varient avec la concentration en proton (H^+). Elle permet de disposer ainsi d'une mesure continue de la densité. Néanmoins, cette mesure est locale (sur 10 à 30 cm de hauteur à un emplacement donné), sujette aux problèmes d'homogénéité et de dynamique des changements de concentration, ou encore de dérives propres au système de mesure lui-même, ce qui tend à compliquer le diagnostic de l'état de charge. A condition de disposer de deux sondes sensibles à deux hauteurs différentes, le principe est en revanche tout à fait propice au diagnostic de la stratification de l'électrolyte, c'est-à-dire aux gradients de concentration verticaux au sein de l'électrolyte.

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

§ une première source d'erreurs est due à la stratification de l'acide (*Figure 20*). Ce problème peut être surmonté par l'emploi d'une convection forcée, ou plus simplement par l'effet convectif du dégagement gazeux produit lors de l'électrolyse de l'eau en surcharge ;

§ la mesure des propriétés physiques de l'acide ne peut se faire dans les pores des électrodes, là où l'acide est réellement produit et consommé. La stabilité et la fiabilité de la mesure sont donc une nouvelle fois dépendantes de l'homogénéisation de l'électrolyte, en particulier des gradients de concentration horizontaux, notables dans le cas de régimes de courant élevés. Dans ce cas, la fiabilité de la mesure exige qu'elle soit réalisée à l'équilibre, c'est-à-dire après une certaine période de relaxation (de l'ordre de l'heure à la journée suivant les conditions qui précèdent le repos) ;

§ la densité de l'électrolyte est fonction de la température. Une mesure correcte de la densité nécessite donc une mesure de la température au sein même de l'électrolyte ;

§ enfin, la densité varie également avec l'usure de la batterie (*Figure 20*), par exemple suite à l'électrolyse de l'eau en fin de charge ou encore à la sulfatation dure.

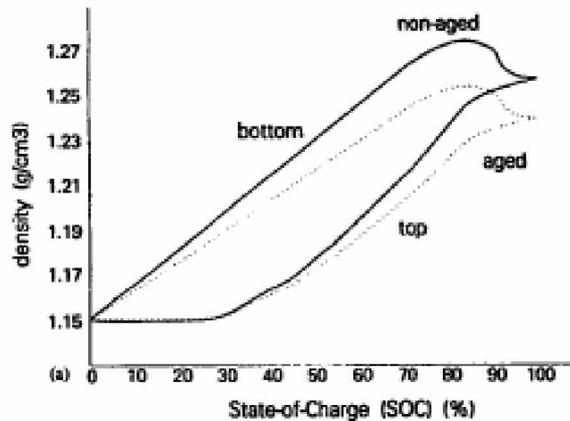


Figure 20. Densité en fonction de l'état de charge [89, Armenta-Deu, 1996].

Il est important de souligner par ailleurs que le suivi de la densité de l'électrolyte n'est pas toujours réalisable (batteries scellées, électrolyte gélifié). Dans ce cas, il est d'usage d'utiliser la formule empirique suivante, reliant la densité à la tension d'équilibre par élément mesurée à 25 °C [90, Swakacs, 1996], [91, Robert et al., 2004], ce qui revient alors à utiliser la méthode de mesure de la tension d'équilibre présentée ultérieurement (§ 2.2.2.2.) :

$$d = U_{eq} - 0.84 \quad (69)$$

avec :

d : la densité ;

U_{eq} : la tension d'équilibre par élément mesurée en [V].

La relation empirique ci-dessus trouve son explication théorique à partir de l'application de la loi de Nernst (*chapitre 1 § 3.1.2*).

Le suivi de la densité apparaît finalement plus intéressante pour suivre l'état de santé que l'état de charge des batteries plomb-acide, en permettant notamment de suivre la stratification (*chapitre 1 § 3.4*), de mettre en évidence un état d'assèchement à partir d'une augmentation anormale de la densité, ou encore de mettre en évidence la sulfatation dure à partir d'une diminution anormale de celle-ci (*chapitre 1 § 3.4*).

2.1.2. Propriétés des électrodes

En raison de la nature poreuse des électrodes, il paraît délicat de chercher à suivre les changements d'épaisseur des électrodes, et ce malgré leur changement de volume tout à fait significatif par ailleurs (*annexe 2*). Ce problème est notamment discuté dans la référence [92, Blood et al., 2002], dans laquelle une sonde coulométrique a été utilisée pour caractériser l'état de charge d'électrodes positives de batteries plomb-acide.

Dans cette voie, un procédé original et non intrusif a été développé à partir du suivi des mesures d'inductance de bobines [93, Hill et al., 2001]. Le principe est basé sur le fait que lorsqu'un échantillon conducteur est placé au voisinage d'un champ électromagnétique variable créé par un solénoïde, il se développe à l'intérieur de celui-ci des courants induits appelés *courants de Foucault*. Ces courants ont pour effet de s'opposer au flux qui leur a donné naissance. Leur répartition et leur

intensité dépendent des caractéristiques et de la géométrie de l'échantillon, ainsi que de l'intensité du champ. Les différents paramètres qui modifient l'impédance de la bobine lorsqu'elle est placée au voisinage du matériau conducteur sont la conductivité électronique et la perméabilité magnétique relative de ce matériau, ses dimensions géométriques, la présence de discontinuités, le couplage entre la bobine et la pièce, et la fréquence du champ alternatif. Les changements de volume de l'électrode de plomb au cours du cyclage d'une batterie plomb-acide peuvent ainsi être corrélés aux variations de l'inductance de la bobine. Notons qu'il s'agit là d'une technique de mesure répandue dans le domaine de l'aérospatiale dans la détection de la corrosion des revêtements des avions. Des brevets concernant l'application de cette technique au suivi de l'état de charge des batteries au plomb ont par ailleurs été déposés [94, Stevenson, 1992], [95, Limuti et al., 1992], [96, Beutler et al., 1996]. Pour réaliser ce type de mesures, une bobine est attachée à l'étui extérieur de la batterie, du côté de l'électrode négative, et excitée par l'utilisation d'un courant alternatif dans une gamme de fréquence comprise entre 1 et 40 kHz. En cours de décharge, le volume de métal de l'électrode négative diminue et l'inductance de la bobine augmente en conséquence, les évolutions inverses se produisant en charge. Suite à une correction prenant en considération les changements de température, la technique est capable d'estimer l'état de charge d'une batterie avec une précision de $\pm 10\%$. Par ailleurs, la stabilisation de l'inductance mesurée peut être utilisée pour indiquer la pleine charge de l'électrode étudiée.

Plusieurs restrictions doivent néanmoins être apportées quant à l'utilisation de cette technique. La première est qu'elle nécessite un équipement assez sensible afin de détecter les faibles variations d'inductance de la bobine durant le cyclage. La seconde est que ces changements d'inductance ne sont pas quantitatifs car la distance entre la bobine et l'électrode de plomb n'est pas connue. Aussi la batterie doit-elle être cyclée afin de générer une courbe de calibrage reliant l'évolution de l'inductance à celle de l'état de charge. De plus, un hystérésis apparaît entre le profil d'inductance observé en charge et celui observé en décharge ; deux courbes de calibrage sont donc nécessaires. Il faut également souligner que le suivi de l'inductance permet uniquement de suivre l'état de l'électrode négative à l'une des deux extrémités de la batterie. Or, cette électrode n'est pas forcément significative du comportement global de la batterie ce qui peut donc être une source d'erreurs importante. Suivant la hauteur des électrodes, la distribution d'utilisation de la matière active peut être une autre source d'erreurs. Enfin, une dérive de la mesure d'inductance a été constatée au cours des cycles, ce qui implique qu'un calibrage régulier soit réalisé pour maintenir la précision de ce type de mesures.

Notons ici que le suivi des changements de volume des électrodes pourrait également se faire à partir du suivi de la *pression mécanique entre les plaques*, impliquant alors la contribution de l'ensemble des électrodes d'un élément. Cette voie de recherche, non explorée à notre connaissance dans le cadre du diagnostic de l'état des batteries plomb-acide, est à ce titre intéressante. Elle semble néanmoins aller à l'encontre des divers travaux qui prônent le maintien d'une forte pression des plaques afin d'en freiner la dégradation, phénomène particulièrement bien étudié dans la référence [97, Perrin, 2001], la mise en place d'une forte pression s'opposant au suivi des variations de cette grandeur. Enfin, il est à noter que la disparité possible de comportement entre éléments compliquerait également le suivi de ce paramètre en vue de déterminer l'état général d'une batterie complète.

Pour finir, signalons ici que conjointement au changement de volume qui vient d'être discuté, la *masse des électrodes* évolue elle aussi de façon significative au cours du fonctionnement des batteries (*annexe 2*). N'ayant pas trouvé de travaux relatifs à ce type de mesure dans la littérature, nous avons trouvé intéressant de se rendre compte par l'expérience, et également par le calcul théorique, de l'évolution de la masse d'une cellule plomb-acide au cours d'une décharge. Pour cela, une cellule expérimentale a été emballée, puis à la fois maintenue immergée dans l'électrolyte et accrochée à une balance suspendue, comme le montre la photographie ci-dessous. Il est important

2. Les méthodes d'évaluation de l'état des batteries

de souligner à ce niveau que seules les plaques ont été suspendues et maintenues à l'écart des bords du bac, de façon à suivre ainsi l'évolution de la masse des plaques. La cellule expérimentale réalisée pour cette expérience était composée de deux électrodes négatives (CEAC, référence LA CS 23102) et d'une électrode positive tubulaire (CEAC, référence LA CS 220854), de capacité ainsi limitée par l'électrode positive, de l'ordre de 25 Ah à un courant de décharge de 1 A.

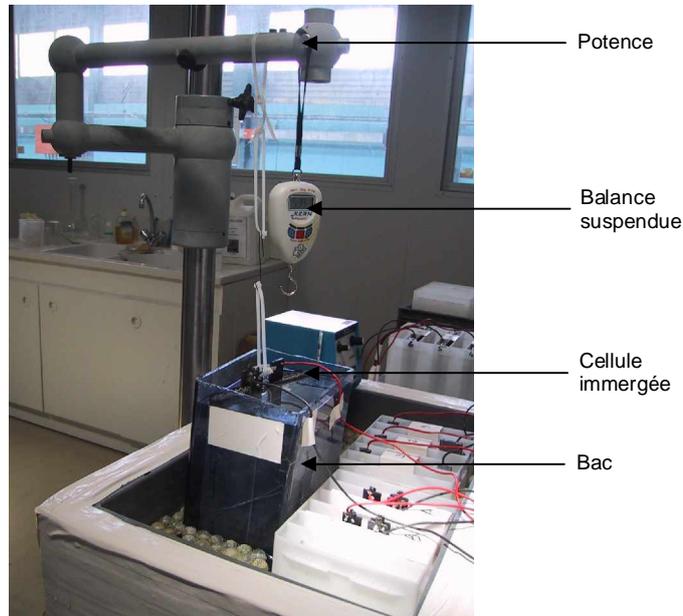


Photo 2. Montage expérimental réalisé pour suivre la masse d'une cellule au cours de son cyclage.

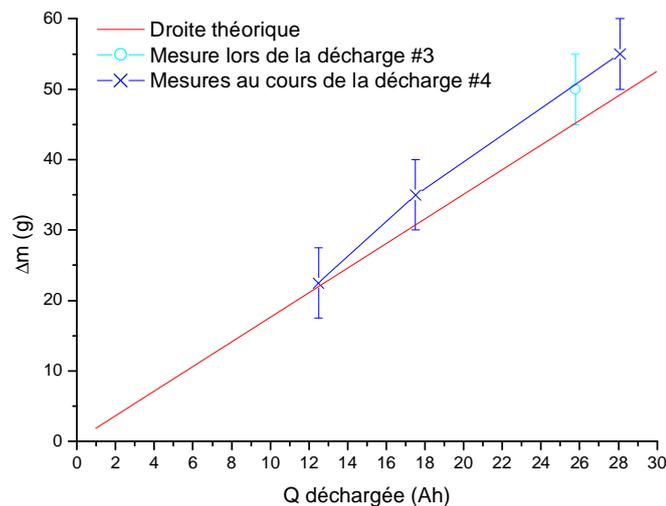


Figure 21. Mesures de la masse des plaques d'une cellule en cours de cyclage.

Malgré la faible résolution de l'appareil de mesure utilisé au cours de ces expériences (± 5 g), les résultats obtenus (*Figure 21*) sont tout à fait en accord avec la théorie (*annexe 2*). Notons que Δm

représente ici la différence de masse entre la masse initiale mesurée à l'état de pleine charge et la masse mesurée après avoir déchargé la quantité d'ampères-heures indiquée en abscisse.

Comme toute mesure physique, il est certain que le suivi de la masse a potentiellement beaucoup d'informations à nous apporter, du suivi du dégazage à la perte de matière active par exemple. Néanmoins, et comme dans le cas précédent du suivi de la pression mécanique des plaques, la difficulté de mettre en pratique un tel dispositif de mesure sur des batteries de terrain semble limiter ce type de mesures à des études de laboratoire, raison pour laquelle nous n'avons pas donné suite à ces essais, aussi enrichissants et didactiques soient-ils.

2.1.3. Propriétés de l'espace libre

La charge des batteries plomb-acide entraîne graduellement l'électrolyse de l'eau de l'électrolyte et, par voie de conséquence, un dégagement gazeux de plus en plus important (*chapitre 1 § 3.3.2*). Le suivi de la pression gazeuse au sein de l'espace libre au-dessus de l'électrolyte peut ainsi être utilisé pour suivre l'état de charge ou l'état de santé de ces batteries, ou a minima en détecter leur pleine charge.

La mesure de ce flux gazeux pour contrôler la batterie durant les phases de charge a notamment été proposée dans la référence [98, Michel et al., 2000]. La détection du dégagement gazeux est ici basée sur la mesure de la résistance électrique entre des électrodes placées dans un petit réceptacle disposé au sein de l'électrolyte d'un élément de batterie (*Figure 22*). Lorsque le réceptacle se remplit de gaz à la place de l'électrolyte, la résistance varie de zéro à l'infini. Le nombre d'électrodes sèches fournit ainsi une indication sur le niveau de charge de la batterie. Enfin, un petit trou calibré permet au gaz d'être évacué lentement. Ce dispositif permet de fournir une information binaire pouvant être utilisée pour détecter une pleine charge : x électrodes séchées pendant y minutes pour chaque élément seront significatives de la pleine charge. Les auteurs suggèrent également d'utiliser ce dispositif pour diagnostiquer l'état de santé des éléments d'une batterie : si le temps pour comptabiliser x électrodes séchées est plus important que le temps moyen pour l'ensemble des éléments de la batterie, c'est que l'élément en question doit avoir un problème. Toutefois, le temps avec lequel se remplit et se vide le réceptacle pose des problèmes de calibrage du capteur. Aussi son utilisation semble-t-elle devoir se limiter au brusque changement de volume gazeux lors de la fin de charge comme détection de celle-ci. Utilisé comme tel, le capteur perd alors de son intérêt puisque la détection du dégazage peut tout aussi bien être obtenu à partir du simple suivi de la pente de la courbe de tension.

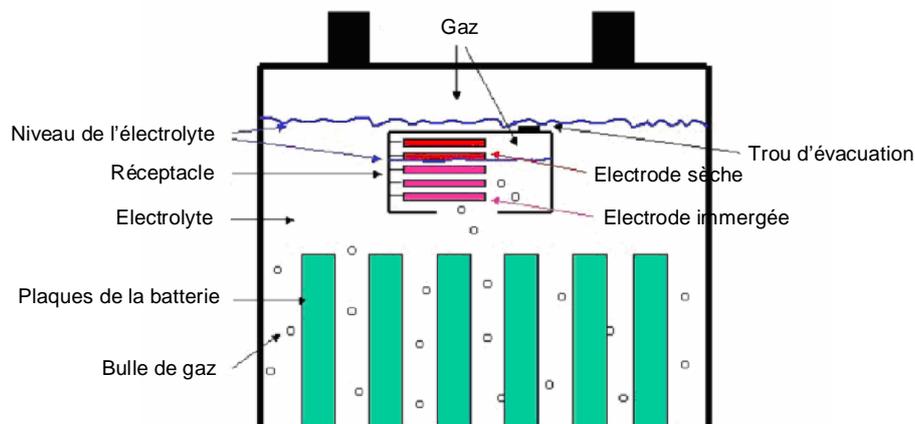


Figure 22. Croquis de la mesure du flux gazeux, d'après la référence [98, Michel et al., 2000].

2.1.4. Ensemble des paramètres physico-chimiques

Afin de clore ce paragraphe, voici un tableau récapitulatif indiquant les divers changements physico-chimiques impliqués dans le fonctionnement des batteries plomb-acide. Ce tableau est donné simplement à titre indicatif, chacun des paramètres n'étant pas forcément mesurable ni judicieux à mesurer dans l'estimation de l'état de charge ou de l'état de santé de ces batteries.

Tableau 3. Changements physico-chimiques impliqués dans le fonctionnement des batteries plomb-acide.

| Electrolyte * | Electrodes ** | Espace libre (volume au dessus de l'électrolyte) |
|---|--|---|
| § Niveau § Densité § Concentration des espèces ioniques § Conductivité ionique § Masse § Indice de réflexion § Viscosité § Température | § Volume § Masse § Pression mécanique § Porosité § Aire de la surface active § Taux de recouvrement du sulfate de plomb § Conductivité électronique § Capacité de double couche § Recouvrement éphémère de la surface par des bulles de gaz § Structure et texture de la matière active § Concentration des espèces § Température | § Pression gazeuse § Nature et concentration des espèces gazeuses § Température |

* Une distinction peut également être faite ici entre l'*électrolyte du volume* et l'*électrolyte contenu dans les pores*.

** Une distinction peut ici être faite entre *électrode positive* et *électrode négative*.

2.2. LA MESURE DE PARAMETRES ELECTRIQUES

Les mesures de paramètres électriques présentent l'avantage d'être directement accessibles, non intrusives et représentatives du comportement global de la batterie. Contrairement aux méthodes précédentes, ces méthodes sont ainsi davantage propices à la mise en place d'un diagnostic pratique et utilisable sur le terrain. Parmi les méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé reposant sur ce type de mesure, nous faisons ici la distinction entre les trois paramètres suivants : *courant*, *tension* et *impédance*.

2.2.1. Mesures de courant

2.2.1.1. Test de décharge galvanostatique

La capacité d'une batterie correspond par définition à l'intégration de l'intensité du courant déchargé pendant le temps de la décharge (§ 1.1). Aussi le suivi de la mesure du courant et du temps de décharge au cours d'une pleine décharge réalisée dans des conditions de courant et de température constantes, dit *test de capacité*, constitue-t-il la méthode la plus directe pour accéder à la

capacité d'une batterie, et de fait la seule approche reconnue par les spécialistes et industriels du domaine pour évaluer cette grandeur. Si le test de capacité est indispensable pour définir les performances de chaque batterie, il est en revanche tout à fait inapproprié pour suivre l'évolution de leurs performances au cours de leur utilisation. Ce test nécessite en effet l'arrêt de l'application, ainsi que la possibilité de charger et de décharger la batterie à tester dans des conditions parfaitement contrôlées. Ce test implique par suite une consommation à la fois de temps et d'énergie au détriment de l'utilisation. Par ailleurs, si l'arrêt de l'application peut être pénalisant pour l'utilisateur, cet arrêt est tout simplement inacceptable dans certaines applications, exemple donné du cas des batteries de secours pour lesquelles la sûreté du système serait alors mise en défaut pendant la durée du test.

On retiendra ici que ce test est la seule méthode permettant une mesure précise de l'état de santé (en terme de capacité utile), tandis qu'il n'est d'aucune utilité en ce qui concerne le diagnostic de l'état de charge des batteries.

2.2.1.2. Méthode ampère-heure-métrique

La *méthode ampère-heure-métrique* (dite également coulométrique) consiste à intégrer dans le temps le bilan des flux de courant entrants et sortants de la batterie. Cette méthode permet de calculer la quantité d'électricité chargée ou déchargée à chaque instant et constitue ainsi un moyen simple d'évaluer de façon continue la capacité restante, pourvu que la capacité totale et l'intensité du courant soient connues.

Soit $C_{tot}(t_0)$ la capacité totale initiale et $C(t)$ la capacité restante à l'instant (t) , il vient :

$$C(t)[Ah] = C_{tot}(t_0) + \int_{t_0}^t (I_c - I_d) dt \quad (70)$$

où I_c est l'intensité du courant de charge et I_d est l'intensité du courant de décharge.

En pratique, $C_{tot}(t_0)$ correspond à la capacité nominale C_n de la batterie donnée par le constructeur, voire à une capacité dite pratique $C_p < C_n$ si l'usage d'un régulateur réduit la capacité disponible pour l'utilisateur (§ 1.1.2.4). Cette capacité diminue enfin au cours du fonctionnement de la batterie suite aux diverses dégradations et doit ainsi être réactualisée.

L'expression ci-dessus peut être simplifiée en écrivant :

$$C(t)[Ah] = C_{tot}(t_0) + \int_{t_0}^t I dt \quad (71)$$

où I est une grandeur algébrique, positive pour un courant de charge et négative pour un courant de décharge.

Au cours du fonctionnement de la batterie, l'algorithme du calcul de $C(t)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$C(t)[Ah] = C(t-1) + \int_{t-1}^t I dt \quad (72)$$

ou encore de façon normalisée :

$$C(t)[\%] = \frac{C(t-1) + \int_{t-1}^t I dt}{C_{tot}(t_0)} \times 100 \quad (73)$$

L'implémentation de ces expressions au sein d'une jauge ampère-heure-métrique gérée par un microcontrôleur nécessite de discrétiser le temps et de remplacer ainsi les intégrales par des sommes sur des pas de temps finis. C'est la raison pour laquelle le symbole « \int » sera dorénavant remplacé par le symbole « \sum » qui correspond mieux à une utilisation pratique de l'ampère-heure-métrie.

Les expressions (71), (72) et (73) deviennent alors :

$$C(t_k)[Ah] = C_{tot}(t_0) + \sum_k I_k t_k \quad (74)$$

$$C(t_k)[Ah] = C(t_{k-1}) + \sum_k I_k t_k \quad (75)$$

$$C(t_k)[\%] = \frac{C(t_{k-1}) + \sum_k I_k t_k}{C_{tot}(t_0)} \times 100 \quad (76)$$

où t_k est le pas de temps choisi et I_k est le courant (algébrique) mesuré à chaque pas de temps, ou encore moyenné (\bar{I}_k) sur ce pas de temps. Dans ce cas, la mesure de \bar{I}_k est elle-même le résultat d'un échantillonnage tel que :

$$\bar{I}_k = \frac{\sum_{k'=1}^{k'=t_k/t_k'} I_{k'}}{t_k/t_k'} \quad (77)$$

avec $t_{k'}$ la période d'échantillonnage de la mesure du courant ($t_{k'} < t_k$) et t_k la période sur laquelle est moyenné le courant.

Le principal avantage de cette méthode repose sur la mesure de grandeurs macroscopiques (courant, tension, température) qui peuvent être mesurées sur le terrain de façon totalement non intrusive par un dispositif relativement simple et bon marché. Autre atout majeur, le principe de la méthode ampère-heure-métrique est généralisable à tous les types d'accumulateurs électrochimiques. Parfaitement maîtrisée, cette méthode constitue par ailleurs la seule méthode, avec le test de décharge à courant constant, qui permette de déterminer l'état de santé des batteries de façon quantitative. En effet, la capacité restante lorsqu'un état de pleine charge est identifié peut être considérée comme la nouvelle valeur de capacité totale en vigueur $C_{tot}(t)$, inférieure à $C_{tot}(t_0)$ dans le cas d'une perte de capacité²⁸ (Figure 23a), ou supérieure à $C_{tot}(t_0)$ dans le cas d'un gain de capacité²⁹ (Figure 23b). De la même façon, la capacité restante lorsqu'un état de pleine décharge est identifié correspond à une perte de capacité (Figure 23c) ou à un gain (Figure 23d). On peut ainsi calibrer à nouveau la capacité totale et par suite l'état de santé de la batterie ($SOH = C_{tot}(t) / C_{tot}(t_0)$).

²⁸ Suite à une dégradation quelconque.

²⁹ En début de la vie de service d'une batterie ou encore à la suite d'une action de maintenance ou de réhabilitation.

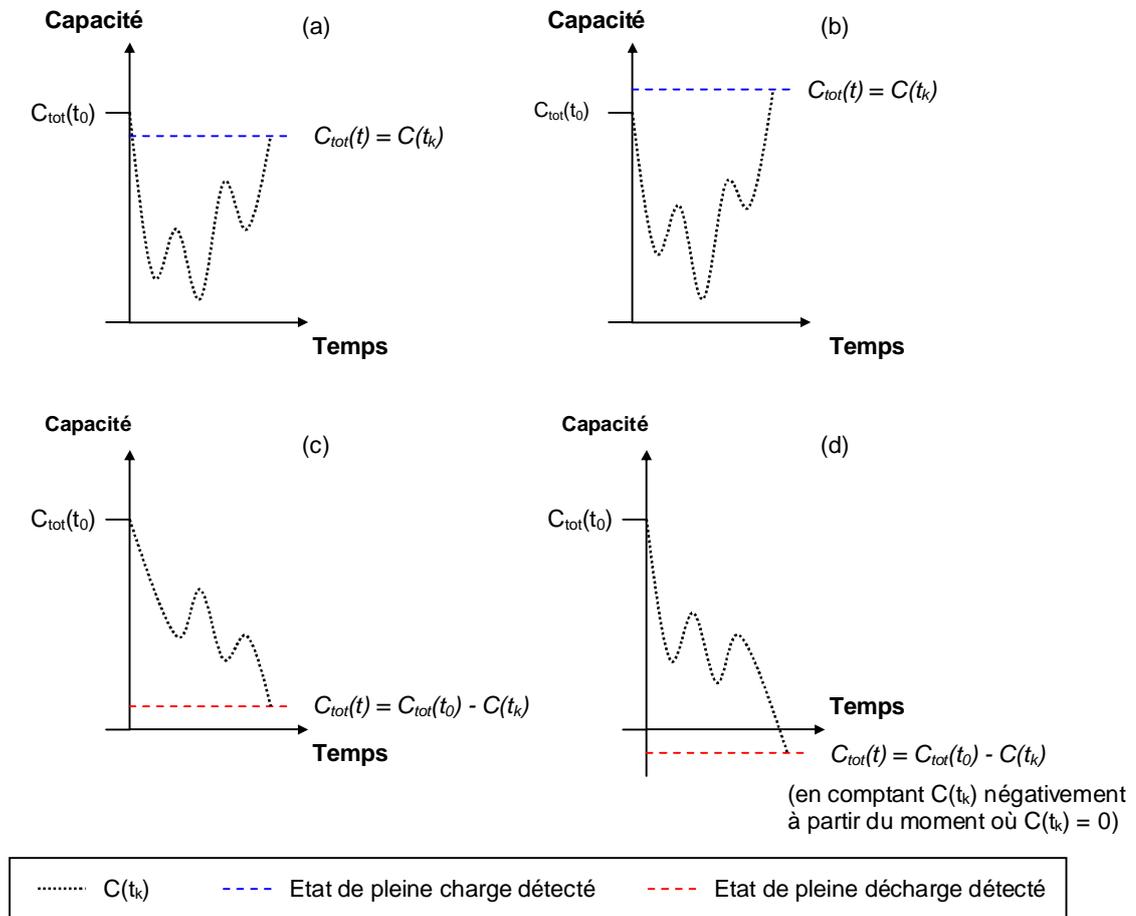


Figure 23. Evolution de la capacité restante (SOC) et réactualisation de la capacité totale (SOH) dans le temps.

Il faut toutefois insister ici sur le fait que cette estimation de l'état de santé et ce calibrage de la capacité initiale aux seuils de fin de charge et de fin de décharge nécessitent d'une part que le suivi de la capacité restante au cours du fonctionnement de la batterie soit particulièrement précis, et d'autre part que les seuils de fin de charge et fin de décharge soient eux-mêmes identifiés avec le plus grand soin. Dans le cas contraire, la capacité chargée ou déchargée en plus ou en moins une fois le seuil de fin de charge ou de fin de décharge atteint peut être imputable à une simple erreur d'évaluation de l'état de charge. Dans ce cas, l'évaluation de l'état de santé sera évidemment lui-même erroné. En résumé, dès l'instant où l'on est en mesure de déterminer l'état de charge avec une précision suffisante par ampère-heure-métrie, l'évaluation de l'état de santé peut être déduite de façon automatique à chaque fin de charge ou fin de décharge.

Il est important de souligner à ce niveau que la simplicité de cette méthode n'est en réalité qu'apparente, et de nombreuses précautions doivent ainsi être prises pour ne pas aboutir à un diagnostic erroné, notamment lorsque les batteries sont soumises à des régimes de charge et de décharge très irréguliers comme dans le cas des applications photovoltaïques. Cette méthode s'avère ainsi hasardeuse à mettre en pratique pour un certain nombre de raisons :

§ une erreur sur la mesure du courant ou sur la fréquence d'échantillonnage est intégrée et se répercute dans le temps sur l'appréciation de la capacité restante. Ces deux paramètres doivent donc être évalués avec la plus grande précision possible ;

§ l'efficacité de charge, qui est une fonction des conditions de cyclage, doit pouvoir être évaluée avec précision à défaut de conduire à une dérive sur l'appréciation de la capacité restante. Ce point revient à évoluer les pertes de courant, liées principalement à l'électrolyse de l'eau dans le cas des accumulateurs au plomb. La méthode la plus simple consiste alors à appliquer un facteur de perte constant (ou facteur de charge compensant les pertes). Toutefois, si cette méthode peut convenir aux systèmes qui ne sont pas trop sensibles à la surcharge et pour lesquels les cycles sont réguliers, cela peut en revanche être dommageable dans le cas des batteries plomb-acide et tout à fait inadapté dans le cas des applications photovoltaïques pour lesquelles l'utilisation de la batterie est très irrégulière. Un calcul des pertes de courant pour les applications photovoltaïques a notamment été développé dans la référence [99, Sauer, 1998], sur la base d'une équation du type Butler-Volmer qui permet d'estimer les pertes liées au courant d'électrolyse de l'eau en tenant compte de la tension de la batterie et de la température ;

§ il est également nécessaire d'être en mesure d'évaluer la perte de capacité qui a lieu lorsque la batterie est maintenue à l'arrêt pendant de longues périodes (phénomène d'autodécharge) ou encore à la suite de dégradations diverses, et d'apprécier inversement un gain de capacité suite à une réhabilitation ou encore à une courte période de relaxation ;

§ enfin, tout changement intervenant au niveau des conditions de cyclage conduit non seulement à un changement de la capacité totale (sur laquelle est normalisé le courant intégré), mais également à une nouvelle valeur de la capacité restante à l'instant $(t-1)$! Cette difficulté est intrinsèque à la méthode ampère-heure-métrique, qui consiste en effet à déduire la capacité restante à l'instant (t) à partir de la capacité restante évaluée à l'instant $(t-1)$, alors qu'il n'existe pas de relation entre ces deux grandeurs dès lors que les conditions de fonctionnement évoluent entre ces deux instants.

Deux voies spécifiques ont été développées pour permettre d'apporter des réponses simples à cette dernière difficulté. Avant de décrire ces méthodes dans les deux paragraphes suivants, soulignons enfin que les erreurs commises par cette technique peuvent être maintenues faibles pourvu que des points de calibrage soient régulièrement atteints, permettant par exemple de fixer SOC à 1 dès lors qu'une pleine charge est détectée, ou à 0 dès lors qu'une pleine décharge est atteinte. Ces points de repère peuvent également permettre de réajuster le calcul des pertes de courant, exemple donné dans la référence [99, Sauer, 1998]. Néanmoins, il est important de noter ici que dans le cas de la plupart des applications photovoltaïques, ces états de charge limites ne sont parfois pas atteints sur de longues périodes, ce qui devient très pénalisant pour la précision de la mesure.

L'identification de points de calibrage en cours de cyclage constitue donc une nécessité et une difficulté de taille. Elle repose actuellement sur l'estimation de l'état de charge à partir de la tension de repos, exemple donné dans les références [100, Weiss et al., 1982] et [101, Krim, 2002], de la résistance interne, exemple donné dans les références [102, Kitagawa et al., 1994] et [103, Okoshi et al., 2006], ou encore de mesures d'impédance complexe, exemple donné dans les références [104, Barbier et al., 1994] et [105, Nugues, 1996]. On se rapportera ici aux différents paragraphes traitant spécifiquement de chacune de ces autres méthodes de diagnostic. On notera enfin que l'emploi de filtres de type Kalman est alors usuel pour lisser le calibrage de l'état de charge en fonction de ces points de calibrage.

2.2.1.3. Méthode ampère-heure-métrique basé sur une capacité variable

Le premier type d'algorithme utilisé pour prendre en compte les changements des conditions de fonctionnement consiste à utiliser le courant de décharge moyen, exemple donné dans les références [106, Song et al., 1994] et [107, Karden et al., 1996]. La quantité d'ampères-heures déchargés est alors cumulée à chaque pas de temps :

$$Q_d(t_k)[Ah] = \sum_{k'(I<0)} It_k \quad (78)$$

Puis, la division de cette quantité d'ampères-heures par le temps de décharge – qui peut être différent du temps total puisqu'il est alors nécessaire de décompter les temps de pause et de charge – permet d'obtenir le courant de décharge moyen :

$$\overline{I(t_k)}[A] = \frac{Q_d(t_k)}{\sum_{k'(I<0)} t_k} \quad (79)$$

En se référant alors à un abaque donnant la capacité effective en fonction du courant ou encore à partir de la loi de Peukert (§ 1.1.2.5), on en déduit la capacité effective de la batterie à ce courant de décharge moyen :

$$C_{eff}(t_k, \overline{I_d})[Ah] = C_n \left(\frac{I_n}{\overline{I_d}(t_k)} \right)^{n-1} \quad (80)$$

où C_n et I_n sont respectivement la capacité nominale et le courant nominal, et n est l'exposant de Peukert déduit à partir des données du constructeur.

De façon analogue, l'influence de la température peut également être prise en compte, à partir cette fois d'une valeur de température moyenne sur la durée totale de la décharge, en utilisant des abaques ou encore la formule proposée par la Commission Electrochimique Internationale (*relation 57*).

La capacité restante s'exprime alors comme la différence entre la capacité effective ainsi identifiée et la quantité d'ampères-heures déchargés :

$$C(t_k)[A.h] = C_{eff}(t_k, \overline{I_d}, T) - Q_d(t_k) \quad (81)$$

Ou encore de façon normalisée :

$$C(t_k)[\%] = \frac{C_{eff}(t_k, \overline{I_d}, T) - Q_d(t_k)}{C_{eff}(t_k, \overline{I_d}, T)} \times 100 \quad (82)$$

L'intégration du courant de charge, corrigé d'un coefficient d'efficacité de charge tel qu'évoqué précédemment, permet de tenir compte de la quantité d'ampères-heures chargés qui sont alors retranchés à Q_d .

La principale critique pouvant être faite à l'égard de cet algorithme est qu'il ne permet pas, à travers le courant de décharge moyen utilisé ou encore la température moyenne au cours d'une décharge complète, de tenir compte des conditions dynamiques au cours de la décharge. Or, pour se focaliser uniquement sur l'influence du courant qui est prépondérante, il est avéré qu'une portion de décharge à courant élevé suivi d'une décharge à faible courant ne se traduit pas par les mêmes effets sur la matière active, sur son utilisation, et donc sur la capacité effective, qu'une décharge à un courant équivalent à la moyenne des deux régimes. Aussi cet algorithme est-il à réserver aux applications pour lesquelles les décharges présentent de faibles variations autour d'une valeur moyenne de courant et de température, ce qui n'est pas le cas des applications photovoltaïques.

2.2.1.4. Méthode ampère-heure-métrique basé sur une capacité de référence fixe

Un second type d'algorithme est présenté dans les références [102, Kitagawa et al., 1994], [108, Riutort et al., 1995], [109, Guoguang et al., 1996], [23, Caumont et al., 2000], [110, Cadirci et al., 2004]. L'idée consiste à estimer la capacité restante par rapport à une capacité de référence fixe (à un courant et une température choisis), modifiée uniquement lors des points de calibrage afin d'ajuster cette capacité de référence à l'état de santé de la batterie. Cette méthode permet de contourner le problème d'évaluation de la capacité restante à l'instant $(t-1)$ après chaque changement des conditions d'utilisation de la batterie, puisque la capacité à laquelle on retranche ou on ajoute les ampères-heures est toujours la même (la capacité de référence choisie). Ceci suppose toutefois d'être en mesure de ramener alors chaque quantité d'ampères-heures chargés ou déchargés, quelles que soient les conditions de charge ou de décharge, à une quantité équivalente d'ampères-heures par rapport à la capacité de référence choisie.

On définit dans ce cas la capacité déchargée Q_d et la capacité chargée Q_c par les expressions :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_d(t_k)[Ah] = \sum_{k'(I_d < 0)} \alpha \cdot |I_d| \cdot t_k, \\ Q_c(t_k)[Ah] = \sum_{k'(I_c > 0)} \beta \cdot I_c \cdot t_k. \end{array} \right. \quad (83)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_d(t_k)[Ah] = \sum_{k'(I_d < 0)} \alpha \cdot |I_d| \cdot t_k, \\ Q_c(t_k)[Ah] = \sum_{k'(I_c > 0)} \beta \cdot I_c \cdot t_k. \end{array} \right. \quad (84)$$

où α et β sont des coefficients d'équivalence respectivement de décharge et de charge, permettant de prendre en compte l'influence des conditions d'utilisation.

La capacité restante est alors donnée par la relation :

$$C(t_k)[Ah] = C_{ref} - Q_d(t_k) + Q_c(t_k) \quad (85)$$

où C_{ref} est la capacité totale de référence choisie.

De façon normalisée par rapport à la capacité de référence, il vient :

$$C(t_k)[\%] = \frac{C_{ref} - Q_d(t_k) + Q_c(t_k)}{C_{ref}} \times 100 \quad (86)$$

L'avantage de cette méthode par rapport à la précédente est de prendre en compte l'effet des conditions d'utilisation à chaque pas de temps choisi, et non pas de façon moyennée depuis la mise en service de la batterie ou depuis un calibrage. En tenant compte des profils de courant et de température instantanés, cet algorithme est donc mieux adapté aux conditions d'utilisation dynamiques telles que rencontrées dans les applications photovoltaïques. Cependant, les coefficients d'équivalence nécessitent d'être soigneusement identifiés, à défaut de conduire de nouveau à de fortes erreurs d'évaluation. Ces coefficients doivent généralement être ajustés à chaque type de batterie. Selon la référence [110, Cadirci et al., 2004], il semble que la voie la plus judicieuse pour identifier ces coefficients consiste à se baser sur les données des constructeurs. Cette méthode nécessite néanmoins un très grand nombre de données qui ne sont pas toujours disponibles, comme les performances des batteries en fonction de la température.

Les critiques à l'égard de cette méthode de référence fixe reposent comme toujours sur sa fiabilité dans le temps, qui peut notamment être contestée dans la mesure où les coefficients d'équivalence sont maintenus constants, les effets des diverses dégradations sur ces coefficients étant en effet hors de portée. Par ailleurs, l'extrapolation de performances définies dans des conditions statiques à des conditions dynamiques peut apparaître discutable. Pour autant, la volonté de disposer d'une méthode facile à implémenter et à généraliser quel que soit le type de batterie nous à inciter à utiliser ce type d'algorithme (*chapitre 3*).

Enfin, on signalera ici qu'un autre type d'algorithme basé sur une capacité de référence fixe est proposé dans les références [111, Smimite, 1997] et [112, Alzieu et al., 1997], faisant également l'objet d'un brevet [113, Alzieu et al., 1996]. Ces travaux ont été effectués dans le cadre du développement d'un régulateur appliqué au cas des batteries plomb-acide étanches utilisées dans des véhicules électriques [114, Alzieu et al., 1995]. L'algorithme développé dans ces références diffère de celui qui vient d'être décrit en ce sens que les coefficients utilisés pour prendre en compte l'influence des conditions de fonctionnement ne sont pas affectés aux ampères-heures chargés ou déchargés, mais directement à la capacité résiduelle. Cette dernière est estimée par ailleurs par une comptabilisation des ampères-heures affectés ainsi d'aucun coefficient, par rapport à une capacité de référence fixe choisie. Notons enfin que les coefficients sont ici déterminés à partir de trois fonctions différentes, et pondérés en fonction de l'état de charge estimé. La première fonction particulièrement prépondérante en début de décharge tient compte des mesures de courant et de température, tandis que les deux autres fonctions tiennent compte des surtensions mesurées. Celles-ci sont alors réservées à la seconde partie de décharge, pour laquelle les surtensions sont plus importantes et donc plus fiables.

2.2.2. Mesures de tension

2.2.2.1. Tension de service

La mesure de *la tension de service* (dite aussi tension de circuit fermé) constitue la méthode la plus directe et la plus fréquente dans l'estimation de l'état de charge. Pour autant, la tension mesurée dépend fortement des conditions d'utilisation, à savoir du sens et du régime du courant (*Figure 24*³⁰) ou encore de la température, ainsi que des conditions d'usure de la batterie (état de santé). En d'autres termes, il n'existe pas de relation directe, ou du moins pas de relation fiable, entre la tension d'une batterie et son état de charge. L'utilisation d'abaques, parfois évoquée, apparaît comme une entreprise vaine dans la mesure où la tension résulte d'une somme de contributions diverses (*chapitre 1 § 3.1.3*) qui nécessitent d'autres moyens de caractérisation pour pouvoir être identifiées, comme la spectroscopie d'impédance électrochimique par exemple (*chapitre 4 § 1.1*).

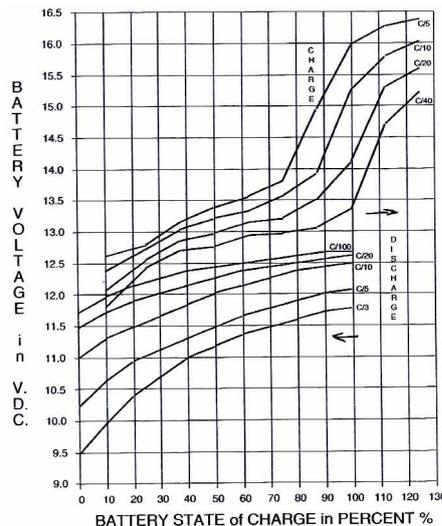


Figure 24. Tension d'une batterie plomb-acide en charge et en décharge à différents régimes de courant en fonction de l'état de charge [115, Perez, 1993].

³⁰ Dans cette figure, l'état de charge équivaut en charge à un coefficient de charge, raison pour laquelle sa valeur est ici comprise entre 0 % et 130 %.

On soulignera au passage que les seuils de tension constants de fin de charge ou de fin de décharge utilisés dans la majorité des régulateurs actuels (*chapitre 1 § 3.4.3*) ne sont donc eux-mêmes pas toujours représentatifs de l'état réel des batteries, puisqu'ils ne permettent pas d'apprécier pleinement les conditions de fonctionnement et d'usure des batteries. Notons enfin qu'en cas de créneaux de courant, comme dans les fins de charge effectuées en PWM (*chapitre 1 § 3.4.3*), l'estimation de l'état de la batterie par la tension devient alors encore plus approximative en raison d'une distribution non uniforme de l'électrolyte autour des électrodes et, en conséquence, d'une variation significative de la tension sur de courtes périodes.

2.2.2.2. Tension d'équilibre

La mesure de la *tension d'équilibre* de la batterie (dite aussi tension de circuit ouvert, tension de repos, tension à vide, ou encore tension d'abandon), permet de s'affranchir de certaines des conditions d'utilisation et la mesure est alors liée à l'état de charge de façon linéaire [100, Weiss et al., 1982], [101, Krim, 2002], [116, Hoffart, 1999], [110, Cadirci et al., 2004]. A titre indicatif, un accumulateur au plomb présente une tension d'équilibre voisine de 2,15 V/élément à l'état pleinement chargé, et voisine de 1,95 V/élément à l'état déchargé (*Figure 25*).

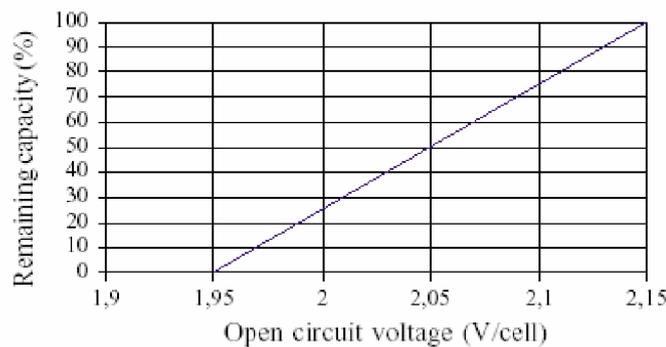


Figure 25. Tension d'équilibre d'une batterie au plomb en fonction de son état de charge [110, Cadirci et al., 2004].

L'inconvénient majeur de cette méthode est de devoir impliquer l'arrêt de l'utilisation de la batterie au sein de l'application, ainsi qu'une période de repos avant chaque mesure pour atteindre un état d'équilibre (de quelques heures à plus d'une journée suivant les conditions de fonctionnement précédent la phase de repos). Pour résoudre ce problème, certains auteurs préconisent une méthode d'extrapolation afin d'évaluer la tension d'équilibre après quelques secondes d'arrêt seulement, exemple donné dans la référence [101, Krim, 2002]. Notons ici qu'un brevet a également été déposé dans cette même perspective [117, Laig-Hoerstebroek et al., 2000].

On peut également noter ici qu'un flux de courant minimal est souvent sollicité en pratique pour le fonctionnement d'un appareil tel qu'une horloge ou tout simplement l'alimentation du régulateur (quelques milliampères), et la tension d'équilibre peut alors ne jamais être atteinte. On devra dans ce cas se contenter d'une mesure approximative de sa valeur.

Il faut enfin souligner qu'en pratique, la mesure de la tension d'équilibre ne suffit pas pour donner une estimation fiable de la quantité d'énergie électrique restante. A l'état stabilisé, elle ne donne en effet aucune indication sur l'état physique des plaques, et donc sur les surtensions lors de l'application d'un courant, en charge comme en décharge. Enfin, la tension d'équilibre dépend

également de la température ambiante et, comme toutes les méthodes qui utilisent directement ou indirectement le contrôle de la concentration d'acide, la mesure de la tension d'équilibre est entachée d'erreurs provenant de la stratification de l'acide, de l'assèchement de la batterie, ou encore de la sulfatation. Cette méthode n'échappe ainsi pas à la règle et nécessite comme tant d'autres un calibrage au cours du vieillissement de la batterie.

2.2.2.3. Analyse du coup de fouet

Une troisième façon développée depuis peu pour estimer la capacité des batteries au plomb à partir des mesures de tension consiste à analyser la région de la courbe de tension de décharge connue sous le nom de « *coup de fouet* » [82, Piller et al., 2001]. Ce phénomène se manifeste en début de décharge à la suite d'une pleine charge, par une chute de tension brève (quelques dizaines de secondes) avant que la tension ne recouvre une valeur de plateau (après quelques minutes à plus d'une heure) et décroisse ensuite de façon continue, tel qu'illustré dans la figure ci-dessous :

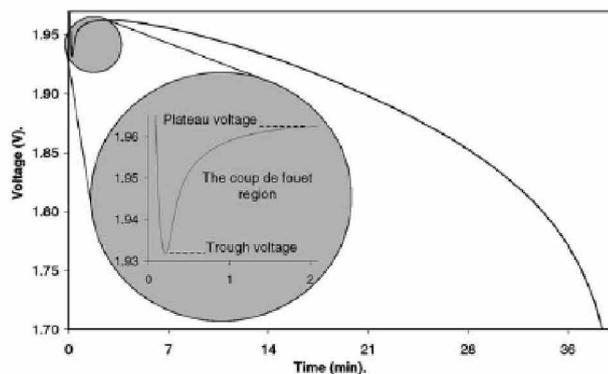


Figure 26. Région du coup de fouet lors de la décharge d'une batterie plomb-acide pleinement chargée [118, Pascoe et al., 2002].

Il est intéressant de commencer par souligner que le coup de fouet se produit uniquement dans le cas d'une batterie pleinement chargée, ce qui en fait ainsi un excellent *indicateur de pleine charge*.

Par ailleurs, l'utilisation des caractéristiques de tension du coup de fouet a été récemment envisagée pour diagnostiquer l'état de santé des batteries. Ainsi, les travaux de Pascoe et d'Anbuky [119, Anbuky et al., 2000], [118, Pascoe et al., 2002], [120, Pascoe et al., 2002], [121, Pascoe et al., 2004], ont montré que la tension de pic et la tension de plateau présentent une relation linéaire avec la capacité de la batterie (

Figure 27), et par suite son état de santé, avec l'avantage sur un test de capacité de limiter le diagnostic à quelques minutes de décharge seulement. Pour un type de batterie donné (VRLA), les auteurs ont montré que chacune des deux équations linéaires déterminées par régression donne des valeurs de capacité à moins de 12,5 % pour de grandes variations de courant et de température.

2. Les méthodes d'évaluation de l'état des batteries

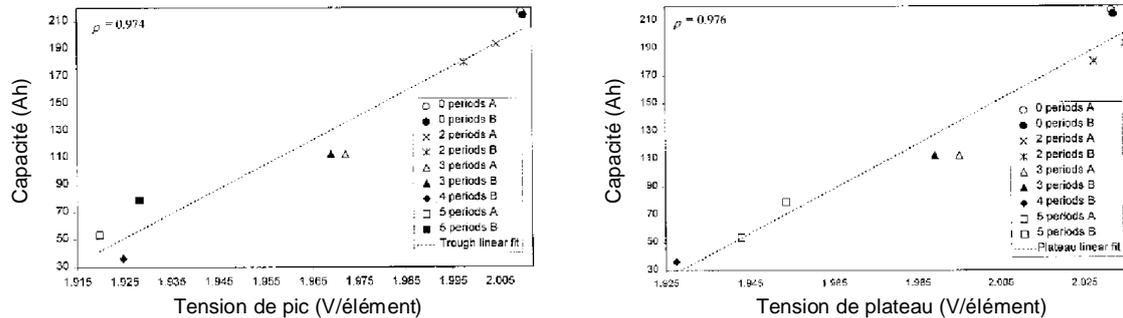


Figure 27. Relation linéaire entre la tension de pic et de plateau du coup de fouet et la capacité d'une batterie [118, Pascoe et al., 2002].

Notons ici que des relations identiques sont rapportées dans la référence [122, Bose et al., 2000], mais que les auteurs font mention également d'un contre-exemple, pour lequel les relations linéaires ne sont pas vérifiées. On soulignera par ailleurs que cette méthode de diagnostic fait l'objet de trois brevets : [123, Pascoe et al., 2000], [124, Bose, 2001], [125, Le Gall et al., 2004], ce dernier brevet déposé par notre laboratoire utilisant cette méthode de diagnostic pour optimiser la gestion d'un parc de batteries.

Si les paramètres du coup de fouet ne permettent pas de suivre l'évolution de l'état de charge au cours du fonctionnement de la batterie, l'utilisation du coup de fouet pour obtenir une courbe de tension universelle et prédire la réserve de charge et de temps a été avancée dans les références [126, Pesco et al., 1989] et [121, Pascoe et al., 2004]. Cette méthode est néanmoins compromise dans le cas de conditions de cyclage très irrégulières rencontrées dans les applications PV.

Du fait de ces résultats prometteurs et de la simplicité qu'offre le suivi des mesures de tension, l'étude du coup de fouet en décharge prend désormais sa place au côté d'autres méthodes d'investigation dans le suivi de l'état des batteries, comme par exemple dans les références [127, L.J. Scerbo et al., 1989] et [128, B. Hariprakash et al., 2004]. Par ailleurs, malgré la maturité des batteries plomb-acide, le mécanisme responsable de ce phénomène reste mal compris. Pour ces deux raisons, le coup de fouet a fait l'objet d'un travail spécifique dans le cadre de cette étude (*chapitre 4 § 3*).

2.2.2.4. Autre interprétation heuristique de la courbe de tension de décharge

L'idée d'exploiter la pente dU/dt de la courbe de tension de charge ou de décharge peut également être avancée. Une brusque élévation de la valeur absolue de la pente, indépendamment du régime de courant et de la température, peut ainsi correspondre à la fin de décharge ou encore au début de la phase d'électrolyse en fin de charge (en raison des surtensions liées à ces états de charge). Une restriction apparaît néanmoins dans l'utilisation de ce paramètre. Dans le cas de cyclages effectués à des régimes de courant irréguliers, tel que dans les applications PV, les modifications du régime du courant peuvent induire des modifications de la pente de la tension et conduire alors à des erreurs d'interprétation de cette variable. Dans ce cas, il est alors nécessaire de limiter le suivi de la pente dU/dt à des phases de charge/décharge pour lesquelles le courant est contrôlé, par exemple lors de créneaux de courant. Il s'agit ici en quelque sorte de l'approche inverse de celle qui consiste à interpréter la pente dU/dt lors de la période de relaxation [101, Krim, 2002].

2.2.3. Mesures d'impédance

2.2.3.1. Conductance et résistance interne des batteries

Les paramètres d'impédance les plus exploités dans le diagnostic de l'état de charge et de l'état de santé sont la conductance et la résistance interne.

La *conductance* est définie comme la partie réelle de l'inverse de l'impédance complexe, c'est à dire de l'admittance complexe, et s'exprime en siemens ($S \equiv \Omega^{-1}$) (unité SI), bien que l'on rencontre encore souvent l'unité mho (ohm orthographié à l'envers). Si l'angle de phase est faible, la conductance correspond à l'inverse de la résistance haute fréquence R_{HF} .

La *résistance interne* est un paramètre mal défini. Plusieurs définitions sont en effet citées dans la littérature, chacune d'elles dépendant de la méthode de mesure utilisée :

§ la méthode la plus fiable consiste à utiliser la spectroscopie d'impédance (*chapitre 4 § 1.1*). La résistance interne correspond alors à la résistance haute fréquence, ou partie réelle de l'impédance complexe lorsque la partie imaginaire est nulle ;

§ une autre méthode est la mesure par milliohmètre, qui utilise un signal haute fréquence (typiquement 1 kHz) et renvoie la partie réelle de l'impédance électrochimique complexe, ainsi assimilable à la résistance haute fréquence mesurée par spectroscopie d'impédance ;

§ deux autres méthodes permettent d'estimer la résistance interne à la suite d'une brusque variation du courant et donc de la tension (*Figure 28*), respectivement par interruption du courant pour l'une (technique dite de la période de repos) et par sauts de courant pour l'autre. La résistance interne est alors définie comme le rapport $\Delta V / \Delta I$ après un temps t_r . Elle dépend alors de t_r , et ne correspond plus rigoureusement à R_{HF} , sauf pour un intervalle de temps inférieur à 10 ms où seuls les effets ohmiques sont mesurés. En revanche, si l'intervalle est étendu, d'autres effets comme les réactions de transfert de charge ou la diffusion des espèces réactives viennent augmenter la résistance mesurée.

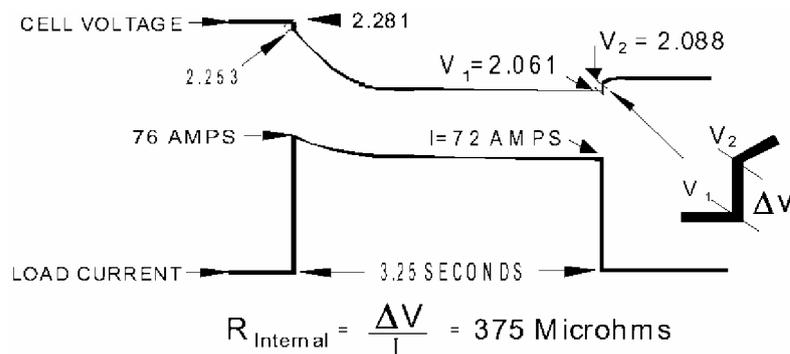


Figure 28. Principe du calcul de la résistance interne au sein d'un appareil Albercorp [129].

Bien que moins rigoureuses, les techniques par période de repos ou par sauts de courant ont l'avantage d'être plus faciles à mettre en œuvre et sont donc meilleur marché que les autres. Aussi sont-elles fréquemment utilisées dans l'étude de l'état de charge ou de l'état de santé des batteries, sans tentative de relier les mesures aux processus électrochimiques [130, Ilangovan, 1994], [131, Vinod et al., 1994], [84, Kim et al., 1997].

Les conclusions de toutes ces études sont similaires à celles effectuées de façon plus rigoureuse par spectroscopie d'impédance et discutées dans le paragraphe suivant. Il ressort ainsi que la mesure de la résistance interne semble davantage prometteuse pour le suivi du vieillissement de la batterie que pour le suivi de l'état de charge [132, Yamamoto et al., 1995], [133, Kurisawa et al., 1997]. Néanmoins, ce dernier article montre la difficulté de distinguer le type de dégradation subit par la batterie. En particulier, les résultats rapportés ici montrent que les batteries atteintes d'assèchement présentent une perte de capacité plus importante que les batteries corrodées, pour une même augmentation de résistance interne.

On citera ici pour finir une technique proposée pour la détermination de l'état de charge au travers de mesures d'impédance obtenue cette fois par des excitations impulsionnelles de grande amplitude [134, Le Pioufle et al., 1998]. Du fait de la non-linéarité de la réponse du système électrochimique, la signification physique de la mesure est alors moins évidente que dans le cas des mesures précédentes. De plus, si les auteurs parviennent à associer la réponse de la cellule à son état de charge, la neutralité de la mesure sur l'état de la batterie peut ici être remise en cause.

2.2.3.2. Spectroscopie d'impédance

A la suite des premières mesures d'impédance complexe de batterie effectuées par Willihnganz en 1941, de nombreuses contributions ont été réalisées pour estimer l'état des batteries par cette technique, en particulier au cours de ces deux dernières décennies. Des revues sur l'ensemble de ces travaux sont notamment disponibles dans les références [135, Hampson et al., 1980], [136, Huet, 1998] et [137, Rodrigues et al., 2000], dont nous citerons ici les travaux les plus proches de notre sujet, c'est à dire les publications relatives aux accumulateurs plomb-acide :

§ dans la référence [138, Gopikanth et al., 1979], les auteurs ont étudié l'effet de l'état de charge sur l'angle de phase ϕ , la capacité équivalente en série C_s et en parallèle C_p de la batterie, à partir des circuits équivalents suivants :

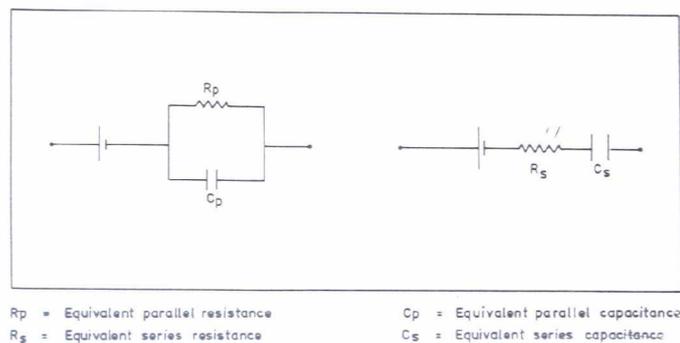


Figure 29. Circuits équivalents utilisés [138, Gopikanth et al., 1979].

En raison de la dépendance non linéaire de ces paramètres d'impédance avec l'état de charge, l'utilisation de ces paramètres dans la prédiction de SOC des batteries plomb-acide a été jugée limitée par ces auteurs. Dans la référence [139, Viswanathan et al. 1995], les auteurs étudiant la même série de paramètres ont néanmoins montré que ceux-ci étaient sensibles à l'état de charge dans les basses fréquences, mettant ainsi en avant l'avantage d'obtenir des spectres sur une large gamme de fréquences.

§ dans la référence [140, Hughes et al., 1986], les auteurs ont utilisé le produit de la résistance de transfert de charge R_t et de la capacité de double couche C_{dl} , ou plus précisément l'inverse à 2π près de la fréquence caractéristique au sommet de la première boucle capacitive du diagramme de Nyquist. Les auteurs ont trouvé que ce produit augmentait de façon exponentielle avec l'état de charge. Dans un travail complémentaire [141, Hughes et al., 1986], les mêmes auteurs ont observé que ce paramètre de test d'état de charge semblait indépendant du nombre de cycles, de la vitesse de décharge, et de l'âge de la cellule, et qu'il pourrait également être utilisé pour indiquer l'état de santé de telles batteries. Notons ici que dans la référence [142, Gabrielli et al., 1981], les auteurs ont observé une augmentation de la résistance de transfert de charge R_t avec la diminution du SOC. Ils ont attribué cette variation au fait que R_t dépende de la porosité des électrodes et que son augmentation serait due au blocage des pores par des cristaux de sulfate de plomb.

§ dans la référence [143, Barton et al., 1989], les auteurs ont trouvé que la résistance ohmique ou résistance haute fréquence R_{HF} augmentait avec la diminution de l'état de charge, et ont vu dans cette évolution une conséquence du changement de la densité de l'électrolyte. Si la variation de ce paramètre en fonction de l'état de charge a été rapportée par de nombreux auteurs, certains d'entre eux continuent d'associer cette variation au changement des propriétés de l'électrolyte, comme dans les références [144, Karden et al., 2002], [145, Salkind et al., 2003] ou [146, Salkind, 2001], tandis que d'autres suggèrent l'implication du recouvrement des électrodes par des cristaux de sulfate de plomb isolants [142, Gabrielli et al., 1981], [24, Winsel et al., 1990], [147, Huet et al., 2000], ou [148, Huet et al., 2003]. Il faut souligner par ailleurs que cette variation avec l'état de charge n'est pas linéaire, et n'est réellement significative qu'aux faibles états de charge.

§ R_{HF} comprenant la résistance des connexions internes, certains auteurs ont insisté sur la possibilité de relier les augmentations de la résistance ohmique à la détection de dommages internes dus à la corrosion [142, Gabrielli et al., 1981], et proposé de définir une limite supérieure de la résistance ohmique pour chaque type de batterie de manière à contrôler leur état de santé en comparant périodiquement la valeur mesurée de R_{HF} à cette limite supérieure. A peu de chose près, cette technique est précisément celle utilisée dans les appareils Midtronics, qui se basent en effet sur le suivi de la mesure de conductance pour suivre l'état de santé des batteries [149, Feder et al., 1992], [150, Feder et al., 1994]. On peut souligner ici que ces mesures ne permettent pas de fournir d'informations quantitatives sur la perte de capacité, ni de fournir jusqu'à présent des informations sur l'origine de ces pertes. Les fabricants de tels testeurs de batterie préconisent du reste, si l'impédance est 20 à 25% supérieure à la valeur initiale, d'effectuer un test de capacité pour valider le diagnostic. Soulignons enfin que l'efficacité de ces appareils reste controversée dans la littérature, ce qui pourrait s'expliquer par l'influence du mode opératoire sur la mesure (influence de la connexion, mesure effectuée en service ou au repos, temps de repos appliqué, SOC au moment de la mesure, etc.). Ce type de mesures semble davantage convenir aux applications dans lesquelles les batteries sont maintenues en pleine charge car, en raison de la dépendance de ces mesures avec le SOC, l'estimation du SOH doit être faite après une pleine charge.

§ dans la référence [151, Jindra et al. 1992], les auteurs ont mesuré l'impédance de cellules plomb-acide scellées et celle d'électrodes individuelles en charge galvanostatique. Ils ont trouvé que la résistance ohmique de l'électrode positive était dominante. Ils ont également montré que le module de l'impédance de la cellule à 0.1 Hz augmentait de façon significative avec l'augmentation de la pression interne durant la surcharge, concluant qu'un test de pleine charge basé sur le suivi du module de l'impédance à cette fréquence pouvait être envisagé.

En conclusion, si un grand nombre de corrélations entre l'état des batteries (SOC/SOH) et divers paramètres extraits des diagrammes d'impédance ont ainsi pu être mis en évidence, il faut

néanmoins souligner que ces paramètres dépendent du type de batterie et des conditions expérimentales. Il apparaît donc impératif de réaliser de nombreuses mesures d'impédance pour pouvoir identifier et utiliser ce type de paramètres, ce qui complique d'autant tout essai de diagnostic. Si l'on considère par exemple l'influence de la température sur les mesures, l'application pratique de la spectroscopie d'impédance se réduit préférentiellement aux mesures réalisées dans la gamme des hautes fréquences, beaucoup moins sensibles à la température [136, Huet, 1998], à moins de disposer d'un environnement contrôlé en température.

Dans tous les cas, les mesures basses fréquences nécessitent des précautions supplémentaires par rapport aux mesures haute fréquence, puisqu'en raison de la durée de la mesure, la stabilité du système (qui est une condition nécessaire à l'emploi de la spectroscopie d'impédance) peut alors être remise en question. La durée prolongée de ces mesures (ordre de grandeur compris entre 30 minutes et 1 heure, en fonction bien entendu des fréquences analysées) fait qu'elles sont moins adaptées à la mise en place d'un contrôle régulier des batteries en service. On notera toutefois à ce niveau qu'un certain type d'algorithme peut permettre d'extrapoler les paramètres d'un spectre entier à partir d'un nombre restreint de fréquences (trois au minimum), algorithme notamment discuté dans les références [152, Champlin et al., 2000] ou [153, Champlin et al., 2001] dans lesquelles la méthode est appelée DFIS (pour Discrete Frequency Immitance Spectroscopy), ou encore dans la référence [154, Nelatury et al., 2002]. Une connaissance préalable du circuit équivalent correspondant au comportement de la batterie au moment de la mesure est alors nécessaire.

Au final, nous retiendrons ici que la résistance haute fréquence constitue le paramètre d'impédance le plus propice à l'étude en continu des batteries en fonctionnement. Du fait de sa variation non linéaire avec l'état de charge et de l'influence des conditions de cyclage des précédents cycles [147, Huet et al., 2000], [144, Karden et al., 2002] et [155, Huet et al., 2006]. Ce paramètre semble davantage propice au diagnostic de l'état de santé qu'à celui de l'état de charge, à moins d'associer ce paramètre à d'autres mesures.

2.3. LA MODELISATION DES BATTERIES

Le développement de modèles de batteries plomb-acide fait l'objet d'un nombre de travaux considérable, notamment depuis ces 30 dernières années. Ceux-ci permettent de simuler le comportement de ces batteries et de donner, le cas échéant, une estimation de leur état. On soulignera en revanche que pour une très large majorité de ces modèles, le vieillissement des batteries, et donc leur état de santé, est totalement négligé.

Différentes approches peuvent être utilisées afin de classer l'ensemble de ces modèles, exemple donné dans les références [156, Baert et al., 1999], [157, Ross et al., 2000], [158, Tenno et al., 2001], [66, Benchetrite, 2004], [159, Pascoe et al., 2004]. Dans le cadre de ce travail, nous pouvons différencier ces modèles tout d'abord selon *leur fonctionnalité*, en introduisant deux grandes classes :

§ *les modèles à finalité pratique* (modèles prédictifs visant à déterminer des grandeurs de sortie telles que la tension, l'impédance, l'état de charge, l'état de santé, etc.) ;

§ *les modèles à finalité théorique* (compréhension d'ordre physique, chimique, ou encore électrique ; compréhension des processus de fonctionnement, des réactions parasites, des processus de dégradation, etc.).

Intéressés ici par la première classe de modèles, à savoir ceux dont la finalité est de pouvoir nous renseigner sur l'état des batteries, nous pouvons alors classer ces modèles selon *leur principe*, ce qui donne 4 types de modèle dont nous allons à présent discuter brièvement :

- § les modèles basés sur des *processus physico-chimiques* ;
- § les modèles basés sur des *circuits électriques équivalents* ;
- § les modèles basés sur des *lois empiriques* ;
- § les modèles basés sur la *logique floue et les réseaux de neurones*.

2.3.1. Modèles basés sur les processus physico-chimiques

La modélisation des batteries plomb-acide à partir des processus physico-chimiques impliqués dans ces batteries a commencé à l'approche des années 1960. Nous citerons parmi ces travaux le modèle de Shepherd [160, Shepherd, 1965], référencé par de nombreux auteurs bien que ce modèle reste très empirique et utilise un certain nombre de constantes n'ayant aucune signification physique. Une bonne rétrospective de cette catégorie de modèles et relative au développement de la théorie des électrodes poreuses des batteries au plomb est notamment proposée dans la référence [158, Tenno et al., 2001].

L'inconvénient de ce type de modèles est d'être généralement complexe à la fois en terme d'expressions et du nombre de paramètres utilisés. De plus, beaucoup de ces paramètres sont déterminés à partir d'études approfondies très spécifiques, de sorte que ces modèles sont difficilement généralisables et en définitive principalement orientés vers une finalité plus théorique que pratique, la plupart du temps focalisée sur un phénomène en particulier.

On soulignera ici qu'en raison de la complexité des batteries plomb-acide, aucun modèle n'est du reste en mesure de prendre en compte l'ensemble des processus physico-chimiques. Parmi les nombreuses difficultés rencontrées dans la modélisation de ces batteries, nous retiendrons ici les faits suivants :

- § leur fonctionnement s'accompagne d'une modification de la porosité des électrodes, de la surface active, et de la concentration de l'électrolyte dans le volume inter- et intra-électrodes ;
- § les électrodes présentent une architecture complexe de particules bonnes et mauvaises conductrices, la proportion de chacune de ces particules ainsi que leur cohésion variant qui plus est en cours de cyclage (SOC) et de vieillissement (SOH) ;
- § les caractéristiques physico-chimiques et électriques de ces batteries sont enfin compliquées de par les diverses réactions parasites et réactions de dégradations.

Les perpétuelles modifications, au cours du fonctionnement de ces batteries, de paramètres aussi importants que sont la concentration ou la conductivité, expliquent pourquoi une modélisation exhaustive de ce système dynamique est, pour ainsi dire, hors de portée. Il en va ainsi de même de la simulation des performances d'une batterie arbitraire dans des conditions de fonctionnement arbitraire.

2.3.2. Modèles basés sur des circuits électriques équivalents

Pour pallier les difficultés liées à la complexité du fonctionnement des batteries plomb-acide, il est courant d'utiliser des circuits électriques fonctionnellement équivalents aux batteries, exemple donné dans les références suivantes pour ne citer que celles-ci : [65, Sauer, 1997], [45, Pavlov et al., 2002], [144, Karden et al., 2002], [159, Pascoe et al., 2004], [161, Baert et al., 2004], [162, Blanke et al., 2005].

La précision de ces modèles dépend néanmoins autant du choix du modèle que de la façon de déterminer, expérimentalement, les différents éléments qui composent le circuit électrique choisi. Un grand nombre de mesures est alors généralement nécessaire, réalisées essentiellement par

spectroscopie d'impédance, en raison de l'influence sur ces différents éléments des conditions de fonctionnement, sans compter l'influence du vieillissement qui, rappelons-le, peut se manifester sous diverses formes dans le cas des batteries plomb-acide.

Très utilisés dans les études par spectroscopie d'impédance pour déterminer les différentes composantes des spectres, ces modèles voient leur utilité réduite à nouveau à des études spécifiques, et sont difficilement généralisables et difficilement exploitables en pratique dans le diagnostic de l'état de charge ou de l'état de santé des batteries.

2.3.3. Modèles empiriques

Les premiers modèles empiriques remontent aux travaux de Peukert, ou encore de Liebenow, exprimant la capacité effective en fonction du courant de décharge (§ 1.1.2.5). Plusieurs travaux portent notamment sur l'amélioration de ce type de modèle, particulièrement spécifique au cas de la décharge (§ 1.1.2.5), [163, Biscaglia, 1992]. On citera néanmoins ici les références [79, Copetti et al., 1994] et [99, Sauer, 1998], qui proposent des formules empiriques associées aux phénomènes de charge, et plus particulièrement à l'électrolyse.

Ces relations empiriques, avec des constantes mesurées à partir de tests en laboratoire ou des données des constructeurs, peuvent ainsi être utilisées pour diagnostiquer l'état des batteries en fonction des conditions de fonctionnement, exemple donné dans les références [164, Kozaki et al., 1997], [156, Baert et al., 1999]. L'atout principal de ce type de modèles est de se limiter à un nombre restreint de paramètres, qui plus est facilement identifiables, le plus souvent à partir des simples données des constructeurs ; ces modèles sont par suite faciles à implémenter en pratique et à adapter à différents types de batterie plomb-acide, voire à d'autres types d'accumulateurs électrochimiques. Comme pour la plupart des modèles, la principale critique à leur égard est de ne pas tenir compte des effets du vieillissement.

2.3.4. Modèles basés sur la logique floue et les réseaux de neurones

Parce qu'un modèle mathématique précis décrivant les phénomènes qui ont lieu durant le fonctionnement des batteries n'est pas réalisable, des techniques de contrôle par logique floue ([165, Liang et al., 1993], [166, Salkind et al., 1999], [167, Singh et al., 2002]) et/ou réseaux de neurones artificiels ([168, Mieno et al., 1999], [169, Chan et al., 2000], [170, Shen et al., 2002]) ont été développées. Une rétrospective de l'emploi de ces deux techniques de modélisation utilisées dans l'estimation de SOC/SOH est notamment donnée dans la référence [171, Ahlers et al., 2003].

Les réseaux de neurones et la logique floue sont des modèles mathématiques impliquant le traitement d'information au travers de nœuds distribués. La logique floue, basée sur des ensembles flous, est désignée pour modéliser des systèmes pour lesquels il existe des facteurs relatifs ayant des niveaux d'importance changeants. Un réseau de neurones est par nature adaptable et est capable de traiter une information relative en s'adaptant aux changements d'environnement. Leur utilisation, de manière combinée ou séparée, réduit alors la nécessité de constantes dérivées de façon empirique et offre des solutions dynamiques pour diagnostiquer l'état des batteries.

Il semble néanmoins que les variations de configuration et d'utilisation des batteries au plomb soient telles que l'apprentissage de ces modèles implique un nombre de saisies de données trop important. Par ailleurs, puisque ces modèles impliquent dans tous les cas le recours à diverses méthodes de diagnostic précédemment discutées, comme les mesures de tension ou encore

d'impédance, nous avons jugé préférable ici d'étudier ces méthodes de diagnostic elles-mêmes plutôt que la façon de les combiner.

2.4. RECAPITULATIF

Le tableau proposé ci-dessous présente un récapitulatif des différentes méthodes de diagnostic de l'état de charge et de l'état de santé décrites au cours de ce chapitre. Pour autant, seules les méthodes les plus convaincantes, ou celles que nous jugeons comme telles, sont retenues dans ce tableau. Celui-ci présente ainsi une part de subjectivité, tout en s'inspirant de tableaux récapitulatifs similaires présentés dans les références [82, Piller et al., 2001] et [70, Meissner et al., 2003].

Tableau 4. Tableau récapitulatif des différentes méthodes de diagnostic du SOC et du SOH.

| Méthodes | SOC | SOH | Avantages | Inconvénients |
|---|-----|-----|---|--|
| Test de décharge | Û | Ü | Evaluation précise de la capacité, et donc du SOH | Arrêt de l'application ; consommation d'énergie ; durée de la mesure ; aucune information du SOC |
| Ampère-heure-métrie | Ü | Ü | Evaluation à la fois du SOC et du SOH ; évaluation continue en cours de fonctionnement | Sensible aux conditions de fonctionnement et aux réactions parasites ; nécessite des points de calibrage réguliers |
| Densité de l'électrolyte | (Ü) | Ü | Variation linéaire avec le SOC, sensible au SOH (stratification, assèchement, sulfatation dure) | Réservée aux batteries ouvertes (à moins de disposer d'un capteur intégré au moment de la fabrication) ; problème d'homogénéisation de l'électrolyte ; influence du vieillissement |
| Tension de repos (circuit ouvert) | Ü | (Ü) | Variation linéaire avec le SOC | Arrêt de l'application et période de relaxation nécessaire ; influence du vieillissement |
| Tension de fonctionnement (circuit fermé) | (Ü) | (Ü) | Evaluation en cours de fonctionnement ; bon marché ; critères de gestion actuels | Influence des conditions de fonctionnement et du vieillissement |
| Impédance haute fréquence | Ü | Ü | Evaluation en cours de fonctionnement ; faible influence des conditions de fonctionnement ; informations relatives au SOC et au SOH | Influence de l'historique électrique de la batterie ; influence du vieillissement |
| Impédance basse fréquence | (Ü) | (Ü) | Informations relatives aux processus électrochimiques | Arrêt généralement de l'application ; durée de la mesure ; influence des conditions de fonctionnement ; influence de la période de repos préalable |
| Modèle mathématique | (Ü) | (Ü) | Apporte généralement une compréhension plus fine des mécanismes en jeu | Nécessité d'études préliminaires approfondies ; difficilement généralisable |

Ü / Û : Information respectivement accessible / non accessible. (Ü) : Information difficilement accessible.

3. DES DEFINITIONS PERSONNELLES

Mesurer l'énergie restante d'une batterie est une prouesse, contrairement au simple contrôle du niveau d'un réservoir d'eau ou d'essence. Comme il a pu être souligné dans les paragraphes précédents, un grand nombre de paramètres entrent en effet en jeu, tels que l'intensité du courant, la température ambiante, l'âge de la batterie ou encore l'historique électrique de la batterie. Si l'état de charge ou l'état de santé sont des termes fréquemment employés pour apprécier l'énergie restante dans une batterie, leur évaluation continue de faire l'objet d'une recherche active, et ce malgré des avancées significatives en ce qui concerne la compréhension des principes de fonctionnement et de dégradation des batteries.

Il semble que l'une des raisons pour lesquelles l'état d'une batterie demeure aussi difficile à déterminer repose sur un problème de définition. Ni le SOC ni le SOH ne semblent en effet à même de saisir certaines subtilités propres au cas des batteries. L'emploi d'une terminologie plus précise s'avère selon nous nécessaire, ou tout au moins particulièrement utile, dans le but d'améliorer l'évaluation de ces grandeurs. Aussi proposons-nous de distinguer ici deux notions, généralement confondues sous l'appellation du SOC ou du SOH et pourtant bien distinctes : l'état d'une batterie en tant que capacité disponible, rapporté par certains auteurs comme la BAC (Battery Available Capacity) [169, Chan et al., 2000], [170, Shen et al., 2002], [172, Shen et al., 2002], et l'état en tant que matière active disponible, que nous avons choisi de dénommer BAAM pour Battery Available Active Mass. Il est souligné ici en quoi ces deux grandeurs sont à distinguer l'une de l'autre. Cette nouvelle approche permet d'appréhender le problème d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries de manière différente, en s'interrogeant notamment sur l'intérêt de chacune des grandeurs (BAC) et (BAAM), et sur les moyens dont on dispose pour les évaluer.

3.1. LA CAPACITE DISPONIBLE ET LA MATIERE ACTIVE DISPONIBLE

La fonction d'une batterie étant de stocker de l'énergie, il semble évident que la contenance énergétique d'une batterie en soit la variable d'état la plus importante. En considérant la tension de la batterie approximativement constante au cours de son fonctionnement (ce qui n'est en réalité pas le cas), cette contenance énergétique peut alors être considérée comme étant proportionnelle à une quantité de charges électriques, rapportée sous le terme de capacité disponible. On ne fait ici qu'énoncer la relation mathématique entre l'énergie et la capacité d'une batterie :

$$W = U.I.t = U.C \quad (87)$$

avec :

W : l'énergie stockée (ou énergie disponible) en joule [J] (unité SI), ou plus généralement en wattheure [Wh] ;

U : la tension en volt [V] ;

I : le courant en ampère [A] ;

t : le temps en seconde [s] (unité SI), ou plus généralement en heure [h] ;

C : la capacité stockée (ou capacité disponible) en coulomb [C] (unité SI), ou plus généralement en ampère-heure [Ah].

Ainsi, la capacité disponible apparaît-elle comme la variable d'état la plus pertinente pour évaluer l'état d'une batterie, caractérisant à la fois l'énergie et la durée d'utilisation disponible. Elle diminue en décharge, augmente en charge, et les processus de vieillissement, lents comparés aux temps de décharge, la réduisent. Soulignons au passage que nous avons choisi d'adopter ici le terme de « *capacité disponible* » pour nommer indifféremment la capacité restante ou la capacité totale pouvant être stockée dans la batterie. Aussi l'intérêt porté à la capacité disponible nécessite-t-il de faire intervenir deux termes : l'état de charge (SOC) et l'état de santé (SOH) de la batterie. Le SOC se définit alors comme la capacité restante (ou de façon normalisée comme le rapport entre la

capacité restante et la capacité totale actuelle), et le SOH comme la capacité totale actuelle (ou de façon normalisée comme le rapport entre la capacité totale actuelle et la capacité totale initiale).

Nous ne faisons jusqu'à présent que reformuler et approuver la terminologie rappelée au premier paragraphe de ce chapitre. Pourtant, si le choix de la capacité disponible - et donc du SOC et du SOH tels qu'ils viennent d'être définis - peut apparaître comme une évidence dans le but de définir l'état d'une batterie, il est important de souligner que ce paramètre n'est pas toujours le plus pertinent. D'une part l'énergie contenue dans la batterie n'est pas nécessairement un paramètre important (batterie de démarrage, batterie pour défibrillateurs, etc.), d'autre part la capacité disponible dépend fortement des conditions d'usage passées (historique électrique) et futures (conditions d'utilisation), ainsi que de l'usure de la batterie. C'est la raison pour laquelle l'évaluation du SOC est si incertaine dans les conditions d'utilisation dynamiques³¹ rencontrées dans la plupart des applications, y compris dans les applications photovoltaïques. L'évaluation du SOH par un test de décharge est elle-même d'autant plus contraignante qu'elle nécessite des conditions de décharge identiques à celles utilisées pour mesurer la capacité totale initiale. La pertinence du choix de la capacité disponible pour évaluer l'état d'une batterie peut donc être remise en cause dans de nombreux cas.

Imagons ces propos en prenant l'exemple d'un réservoir d'hydrocarbure dans un véhicule thermique, dont la contenance maximale est parfaitement déterminée. Il est alors facile dans ce cas d'indiquer le volume de carburant encore disponible par simple soustraction du volume consommé. Ceci est loin d'être aussi simple dans le cas des batteries pour lesquelles la réserve d'énergie exprimée au travers de la capacité disponible est fortement dépendante, comme il vient d'être souligné, des conditions d'usage passées et futures ainsi que de l'usure de la batterie. L'évaluation de la capacité disponible (totale ou restante) dans le cas des batteries revient donc, dans le cas du véhicule, non pas à chercher la quantité de carburant restant mais le nombre de kilomètres pouvant encore être parcouru. Ce nombre de kilomètres est en effet fonction du véhicule et des conditions dans lesquelles il a été ou sera utilisé (modèle et âge du véhicule, rodage, vitesse et régime adoptés, etc.). Ainsi, l'estimation du nombre de kilomètres pouvant être parcourue par un véhicule thermique - respectivement de la capacité disponible dans le cas d'une batterie - ne s'apparente pas à un travail d'évaluation mais à un travail de prédiction, à remettre en cause en permanence en fonction de l'usage et de l'usure du véhicule - respectivement de la batterie.

Cet exemple permet de mieux cerner la complexité rencontrée lorsque l'on évalue l'état de charge d'une batterie au travers de la capacité restante, état de charge renommé alors BAC (Battery Available Capacity) par certains auteurs [169, Chan et al., 2000], [170, Shen et al., 2002], [172, Shen et al., 2002]. Afin de s'affranchir des conditions d'usage futures de la batterie qui modifient la capacité restante, il peut alors apparaître souhaitable de redéfinir le SOC à partir de la matière active disponible, grandeur que nous nommerons BAAM pour Battery Available Active Mass. En effet, l'évaluation de la matière active disponible correspond alors à l'évaluation de la quantité de carburant disponible dans le cas du véhicule, c'est-à-dire à une quantité indépendante des conditions d'utilisation ultérieures.

Il est important de souligner ici que la BAC et la BAAM ne présentent pas de relation univoque entre elles, bien qu'elles soient si souvent confondues dans la littérature sous le terme du SOC. A titre d'exemple, plus la matière active disponible (BAAM) est importante, plus la capacité disponible (BAC) est importante, mais une augmentation de la température ou une diminution du courant de décharge entraîne une augmentation de la BAC pour une même valeur de la BAAM. La différence entre la BAAM et la BAC provient du rendement d'utilisation de la matière active, ce qui distingue de la même façon à bord d'un véhicule thermique le volume d'hydrocarbure restant du nombre de kilomètres pouvant être parcouru. Notons également que la distinction apportée à l'état de charge se

³¹ Par opposition aux conditions statiques pour lesquelles courant et température sont maintenus constants.

3. Des définitions personnelles

prête tout aussi bien à l'état de santé, qui peut en effet être évalué soit à partir de la capacité disponible, soit à partir de la matière active disponible.

Il est important de souligner à ce stade que ce que nous avons défini jusqu'à présent comme étant la « *quantité de matière active disponible* » correspond à la *quantité de matière active totale, non convertie en cristaux de sulfate de plomb à un état de charge donné*. Cette précision est en effet nécessaire puisque si l'on considère la « *quantité de matière active disponible* » comme la quantité de matière utilisée pour produire par la suite de l'électricité, cette notion est alors directement proportionnelle à la capacité et donc elle-même fonction des conditions d'utilisation ultérieures. La distinction que nous avons tenu à souligner ici entre *capacité* et *matière active* est donc valable uniquement dans la mesure où la quantité de matière active considérée correspond à la quantité de matière active totale, non convertie en sulfate de plomb. Pour être tout à fait rigoureux, il conviendrait du reste d'inclure dans cette notion de « *quantité de matière active disponible* » l'électrolyte, celui-ci participant en effet aux réactions électrochimiques dans le cas des batteries plomb-acide.

Le tableau ci-dessous dresse un bilan comparatif entre le cas du réservoir d'hydrocarbure et le cas du réservoir électrochimique, exemple particulièrement probant pour mettre en exergue la différence entre BAC et BAAM :

Tableau 5. Comparatif entre un réservoir d'hydrocarbure et un réservoir électrochimique.

| Réservoir d'hydrocarbure ³² | Réservoir électrochimique ³³ |
|---|--|
| DIFFERENCES | |
| § Efficacité de charge : ce terme n'a pas lieu d'être dans ce cas, ou peut être considéré comme une constante égale à 1 (ajout de l'essence à la pompe) § Capacité énergétique totale = Constante § Volume restant = Volume total - Volume consommé. Remarque : le volume restant est quantifiable sans pour cela avoir besoin de quantifier le volume consommé | § Efficacité de charge = f (U, I, T, SOC, SOH) : à différentes stratégies de charge § Capacité énergétique totale = f (usure, utilisation passée, utilisation future) § Capacité restante ≠ Capacité totale - Capacité consommée. En effet la capacité totale est variable dans le temps |
| EQUIVALENCES | |
| § Efficacité de décharge = f (consommation du moteur) : cf. efficacité d'utilisation de l'hydrocarbure § Nombre de km pouvant être parcouru (restant ou total 1 réservoir plein) = f (usure, utilisation passée, utilisation future) § Volume d'hydrocarbure (restant ou total) | § Efficacité de décharge = f (usure, utilisation passée, utilisation future) : cf. efficacité d'utilisation de la matière active § Capacité disponible (restante ou totale) ou BAC (Battery Available Capacity) = f (usure, utilisation passée, utilisation future) § Matière active disponible (restante ou totale) ou BAAM (Battery Available Active Mass) |

³² Pour information, environ 10 000 Wh.kg⁻¹.

³³ Pour information, environ 100 Wh.kg⁻¹ (différence pouvant varier du simple au double suivant les couples électrochimiques utilisés, mais pas d'un ordre de grandeur : se rapporter par exemple au *Tableau 2*). Pour rappel, la densité énergétique des batteries plomb-acide est comprise entre 30 et 50 Wh.kg⁻¹.

3.2. LES INTERETS ET LES MOYENS D'EVALUATION DE CES DEUX GRANDEURS

Deux approches de l'état de charge (et de l'état de santé) viennent d'être présentées et distinguées : la BAC ou capacité disponible et la BAAM ou matière active disponible. L'idée première consistant à évaluer l'état de charge (ou l'état de santé) d'une batterie au travers de la capacité disponible présente de nombreux intérêts évidents, notamment vis-à-vis de l'utilisateur. Dans le cas de l'application photovoltaïque, cette information conditionne la confiance que l'utilisateur a en son système, lui assure une plus grande fiabilité de son système en lui donnant potentiellement le temps d'utilisation restant dans des conditions inchangées, et lui permet d'adopter enfin une meilleure gestion de sa réserve d'énergie.

Pour autant, la capacité disponible d'une batterie repose sur une multitude de paramètres et varie au cours de l'utilisation de la batterie, si bien que la matière active disponible peut apparaître comme une façon plus pertinente d'envisager l'estimation de l'état de charge et de l'état de santé d'une batterie - ceci en dehors des cas dans lesquels les conditions de charge et de décharge sont parfaitement connues ou maîtrisées. Qui plus est, l'information apportée par la matière active disponible est essentielle afin d'assurer une gestion optimale de la batterie, et de lui éviter ou limiter notamment toute surcharge ou décharge profonde. Communiquée à l'utilisateur, cette information peut enfin avoir les mêmes bénéfices que ceux de la BAC énoncés précédemment, si ce n'est de ne pouvoir lui indiquer le temps de décharge restant. Une estimation du rendement d'utilisation de la matière active à partir des conditions de décharge instantanées pourrait cependant pallier ce manque, bien que ce travail demeure aujourd'hui hors de portée.

Si le suivi de la matière active disponible (BAAM) semble la voie la plus judicieuse pour diagnostiquer l'état d'une batterie, on ne dispose malheureusement d'aucune méthode assez fiable pour évaluer la BAAM de façon continue au cours du fonctionnement des batteries. Aussi l'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries, et notamment du temps de décharge restant au régime de décharge actuel qui constitue l'information la plus attendue par l'utilisateur, nécessite-t-elle de passer par l'évaluation de la capacité disponible (BAC). Pour ces raisons, *l'ampère-heure-métrie* constitue selon nous la méthode incontournable dans la réalisation d'un tableau de bord, méthode sur laquelle nous avons ainsi choisi de développer notre propre jauge.

Pour autant et comme il a été souligné dans l'état de l'art (§ 2 de ce chapitre), l'ampère-heure-métrie ne peut se suffire à elle-même. Aussi des points de calibrage de pleine charge et de pleine décharge sont-ils indispensables à son fonctionnement comme au maintien de la fiabilité du diagnostic au cours du temps. Il apparaît alors nécessaire d'évaluer ces seuils à partir de la BAAM.

A l'heure actuelle, l'estimation de la BAAM repose le plus souvent sur la seule mesure de la tension de la batterie au cours de son fonctionnement. Néanmoins, la tension étant elle-même fonction des conditions d'utilisation, il semble qu'il faille remplacer ce paramètre par des paramètres liés de façon plus directe aux propriétés intrinsèques de la batterie, tels que la tension de repos, la densité de l'électrolyte, ou encore la résistance interne. Dans cette perspective et d'après les méthodes de diagnostic répertoriées dans l'état de l'art, la *spectroscopie d'impédance* apparaît comme la méthode la plus prometteuse pour évaluer la BAAM. L'étude du *phénomène du « coup de fouet »* ressort également comme une voie de recherche tout à fait intéressante en tant qu'indicateur de pleine charge.

Ajoutons ici que si l'état de pleine charge présente une relation sans équivoque entre la BAC et la BAAM ($BAC = BAAM = 1$), le seuil de fin de décharge présente quant à lui une difficulté supplémentaire pour relier la BAAM et la BAC. En effet, contrairement à la BAC, la BAAM n'est pas nulle en fin de décharge. Aussi est-il nécessaire de définir au mieux cette fin de décharge, autrement que par une simple mesure de tension qui selon les conditions de fonctionnement conduirait à une

3. Des définitions personnelles

estimation très incertaine de la BAAM, et par suite à des erreurs de calibrage. Certains auteurs présentent d'ailleurs le point de pleine charge comme le seul point de calibrage valable [173, G. Bopp et al., 1995].

On comprend alors que la mise en place de points de calibrage autres que ces deux seuils limites de pleine charge et de pleine décharge, c'est-à-dire la détermination de points d'équivalence entre la BAC et la BAAM en cours de fonctionnement, est envisageable mais extrêmement délicate à mettre en place. Dans cette perspective, la tension de repos constitue le paramètre le plus utilisé, exemple donné dans les références [100, Weiss et al., 1982], [101, Krim, 2002] et [174, Guoguang et al., 1996], suivi par la résistance interne, par exemple dans les références [102, Kitagawa et al., 1994] et [175, Beya et al., 1996].

Voici pour clore ce paragraphe une présentation des deux axes de recherche suscités par cette nouvelle approche de l'état de charge et de l'état de santé :

Tableau 6. Présentation de deux axes de recherche suscités par la distinction entre la BAC et la BAAM.

| | SOC / SOH à partir de la BAC (capacité disponible) | SOC / SOH à partir de la BAAM (matière active disponible) |
|--|---|--|
| Méthodes appropriées | <i>L'ampère-heure-métrie</i> | <i>La spectroscopie d'impédance L'étude du coup de fouet</i> |
| Avantages de cet axe de recherche | <i>Contrôle continu de la capacité restante et du temps de décharge restant</i> | <i>Calibrage de la BAC notamment en fin de charge et de décharge ; amélioration de la gestion des batteries en fonction de l'état de la matière active</i> |

Comme on peut à nouveau le constater à partir de ce tableau, seule une approche conjointe de ces deux axes de recherche peut prétendre apporter un diagnostic fiable de l'état de charge et l'état de santé des batteries.

CONCLUSION

Il ressort de ce chapitre qu'il existe un grand nombre de méthodes de diagnostic de l'état de charge et de l'état de santé des batteries. Pour autant, chacune de ces méthodes présente ses propres limites, de sorte que l'évaluation de l'état des batteries semble devoir se baser, non pas sur une seule de ces méthodes, mais bien sur une combinaison de plusieurs d'entre elles.

Les mesures de paramètres physico-chimiques, dont les changements sont significatifs de l'état des batteries plomb-acide, sont régulièrement utilisées ou proposées comme moyen de caractérisation de ces batteries. La difficulté d'automatiser ce type de mesures les cantonne néanmoins la plupart du temps à des essais de laboratoire. Par ailleurs, si un certain nombre de capteurs a tout de même été développé, la plupart d'entre eux permettent uniquement d'effectuer des mesures locales qui, si elles s'avèrent probantes dans le cas d'une cellule, sont nettement moins pertinentes dans le cas d'une batterie d'éléments en série. L'utilisation de ces mesures au sein d'une jauge d'état de charge ne nous semble donc pas judicieuse. Elles peuvent en revanche avoir un rôle à jouer dans le suivi de l'état de santé, pour prévenir notamment des actions de maintenance à effectuer, sans pour autant permettre de quantifier alors le temps de stockage restant.

S'agissant des mesures de paramètres électriques, celles-ci présentent le gros avantage d'être pour la majorité d'entre elles directement accessibles, non intrusives, et représentatives du comportement global de la batterie. Contrairement aux méthodes précédentes, elles semblent davantage propices à la mise en place d'un diagnostic pratique et utilisable sur le terrain. Parmi ces méthodes, l'ampère-heure-métrie apparaît comme la plus à même de diagnostiquer l'état de charge et l'état de santé, puisqu'elle est la seule à notre sens à permettre d'assurer un suivi quantitatif de ces grandeurs. Si les mesures de tension sont actuellement les plus utilisées pour donner une indication de l'état des batteries, il est important de souligner que cette information est particulièrement approximative, du fait des multiples contributions comprises dans les valeurs de tension. A ce titre, l'intérêt pour les mesures d'impédance prend alors tout son sens, puisque ces mesures permettent d'accéder à l'origine des différentes polarisations.

Enfin, du fait de la complexité des mécanismes mis en jeu dans le fonctionnement mais aussi dans le vieillissement des batteries plomb-acide, la modélisation de ces batteries semble inadaptée pour évaluer leur état. Une solution envisageable consiste alors à ne pas tenir compte des phénomènes physico-chimiques mis en jeu et à utiliser des modèles mathématiques du type réseaux de neurones et/ou logique floue, pour combiner de façon intelligente différentes méthodes de diagnostic. Nous avons préféré laisser cette voie de côté dans le cadre de ce travail pour nous consacrer entièrement aux méthodes de diagnostic elles-mêmes.

Ce chapitre a également été l'occasion de rappeler un certain nombre de définitions, et d'explicitier finalement ce que l'on entend par *état de charge* et *état de santé*, en soulignant la nuance qui existe entre *capacité disponible* et *quantité de matière active disponible*. Le carburant d'une batterie, ce n'est pas sa capacité, mais bien sa matière active ! Or, pour évaluer l'état de charge ou l'état de santé d'une batterie, on se focalise presque toujours sur sa capacité disponible, restante ou totale. Confondues sous les termes d'état de charge et d'état de santé, la capacité et la quantité de matière active sont ainsi fréquemment reliées de façon directe sans la moindre précaution, là où une différence notable devrait pourtant être soulignée. La distinction de ces deux notions nous a finalement permis de dégager deux approches, distinctes et complémentaires, pour répondre au problème posé. La première approche consiste à évaluer la capacité disponible dans le but de disposer d'un contrôle continu de l'état de charge et de l'état de santé des batteries, orientant ce travail vers les méthodes ampère-heure-métriques. La seconde approche consiste à estimer la quantité de matière active disponible au cours du fonctionnement des batteries. Il s'agit notamment de la voie la mieux adaptée pour optimiser la gestion des batteries, précisément en fonction de l'état réel de la matière active. Dans cette voie, il ressort de cette étude bibliographique un intérêt

Conclusion

particulier pour les mesures par spectroscopie d'impédance, ainsi que pour l'étude du phénomène de « coup de fouet ».

Chapitre 3.

Méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries en tant que capacité disponible

INTRODUCTION

Puisque la solution apportée à l'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries doit pouvoir être implémentée facilement sur le terrain au sein d'un système donné, l'application visée étant ici l'application photovoltaïque, le principe doit en être le plus simple possible. Or, d'après la revue bibliographique dressée au chapitre précédent, cette contrainte et l'absence d'autres méthodes efficaces orientent ce travail vers les méthodes dites ampère-heure-métriques, basées sur les seules mesures de courant, de tension, voire de température.

Si, tel qu'il l'a été souligné à la fin du chapitre précédent, une différence notable peut être faite entre la capacité chargée ou déchargée et la quantité de matière active disponible d'une batterie, le suivi des flux de charges qui transitent dans une batterie reste le moyen le plus commode pour apprécier l'évolution de sa quantité de matière active disponible, et par suite l'évolution de son état de charge et de son état de santé en cours d'utilisation. Il s'agit également de la façon la plus assurée de quantifier chacune de ces valeurs, et de fournir ainsi une estimation de la réserve de temps d'utilisation restant à chaque instant, qui constitue sans doute l'information la plus attendue de la part de l'utilisateur.

Pour autant, et bien que le principe de l'ampère-heure-métrie soit des plus simples, l'utilisation de cette méthode requiert un certain nombre de précautions, à défaut de déterminer uniquement la quantité de charges consommée ou celle injectée dans la batterie, et de donner dans ce cas une information totalement erronée de l'état de charge ou de l'état de santé de la batterie. En décharge, il convient ainsi de prendre en compte l'influence des conditions de fonctionnement ou d'usure sur la capacité disponible. Pareillement en charge, seule une fraction du courant contribue réellement à la charge de la batterie, fraction qui est à nouveau fonction des conditions d'utilisation de la batterie et qu'il est donc nécessaire de prendre également en considération.

La première partie de ce chapitre expose la conception et le principe d'une nouvelle jauge ampère-heure-métrique développée au cours de ce travail. Puis les deux paragraphes suivants permettent de détailler respectivement le développement de la partie « hardware », c'est à dire propre à la réalisation du circuit imprimé, et de la partie « software », c'est à dire relative au programme de cette jauge. Enfin, le dernier paragraphe est consacré aux expériences de validation de la jauge, avec une ouverture sur les perspectives de développement souhaitables et réalisables à partir de ce travail.

1. LE DEVELOPPEMENT D'UNE JAUGE AMPERE-HEURE-METRIQUE

1.1. L'ARCHITECTURE GENERALE DU DISPOSITIF DE DEVELOPPEMENT

Il est important de commencer par souligner que le choix a ici été fait de s'affranchir du problème de la gestion de la batterie, pour se consacrer entièrement au problème de l'évaluation de l'état de la batterie. Cela revient en quelque sorte à la distinction faite précédemment entre *analyseurs* et *régulateurs* de batterie (*chapitre 1 § 3.4.3 et annexe 1*), en nous positionnant ici uniquement sur le développement d'un analyseur. Comme illustré dans les figures ci-dessous, la gestion de la batterie est ainsi assurée soit par un logiciel de commande dans le cas d'un banc de cyclage dédié au travail expérimental (*Figure 30a*), soit par un régulateur dans le cas d'un système photovoltaïque donné (*Figure 30b*). Le rôle de la jauge consiste donc « simplement » à mesurer le courant, la tension et la température, et donner une estimation de l'état de la batterie en tenant compte de ces trois paramètres et de son historique.

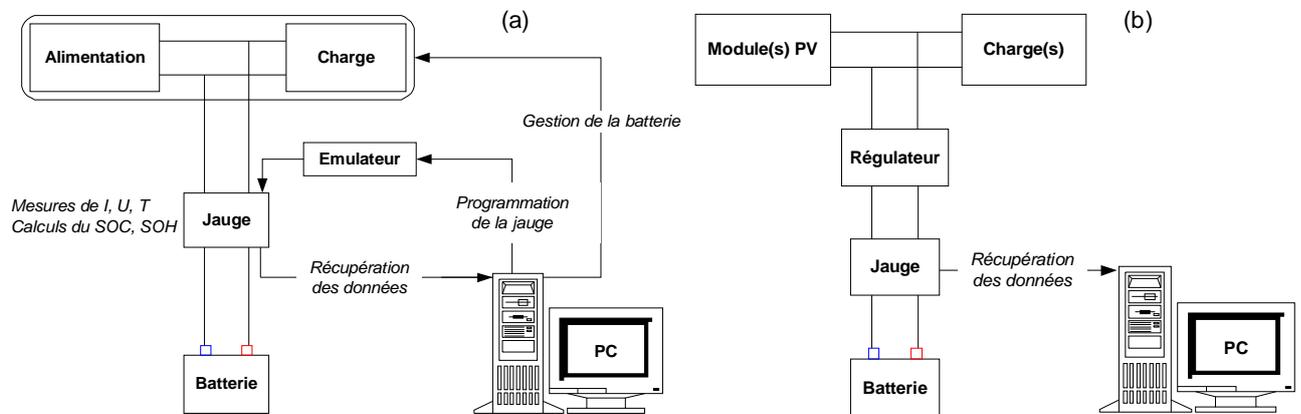


Figure 30. (a) Dispositif expérimental de développement de la jauge ; (b) Insertion de la jauge au sein d'un système photovoltaïque donné.

Ce premier point ayant été précisé, il convient d'insister sur le fait que le principe de fonctionnement de la jauge est néanmoins indissociable de celui du régulateur, notamment aux seuils de fin de charge et de fin de décharge. Pour permettre une estimation de l'état de la batterie la plus juste possible, il est en effet nécessaire que des critères de fin de charge et de fin de décharge similaires soient adoptés par la jauge et par le régulateur. Si nous nous en sommes ici remis aux seuils de tension classiquement utilisés au sein des régulateurs, nous pensons néanmoins qu'un travail sur la définition et le choix de ces seuils est tout à fait primordial pour améliorer la gestion des batteries, et constitue ainsi un axe de recherche fort dans le but d'accroître la durée de vie des batteries. Cet axe de recherche est notamment abordé dans le chapitre suivant. Enfin, l'objectif ultérieur de ce travail consiste bien à associer jauge et régulateur au sein d'un seul et même appareil, le premier devant être asservi au second et le second pouvant lui-même être asservi au premier en permettant alors une gestion améliorée des batteries tirant profit de l'estimation de leur état (§ 4.2.).

Par ailleurs, les deux figures précédentes montrent que le développement de la jauge s'est fait en deux phases successives : une première phase à l'aide d'un émulateur permettant de simuler le comportement d'un microcontrôleur et facilitant le développement du logiciel de la jauge (*Figure 30a*), et une seconde phase en utilisant un microcontrôleur à l'intérieur de la jauge permettant de rendre celle-ci totalement autonome (*Figure 30b*). Dans les deux cas, un dispositif a été mis au point pour envoyer, par liaison RS232 depuis la jauge vers un PC, les données mesurées et calculées par la jauge et permettre ainsi l'enregistrement et le traitement a posteriori de l'ensemble de ces données.

1.2. LE PRINCIPE DE L'ALGORITHME DEVELOPPE

L'algorithme développé au cours de ce travail est basé sur une capacité de référence fixe et l'utilisation de coefficients d'équivalence qui permettent de ramener chaque quantité d'électricité, chargée ou déchargée, à cette capacité de référence, tel que discuté dans le précédent chapitre (§ 2.2.1.4). Cette méthode permet ainsi de prendre en compte, de façon aisée, l'influence des conditions de fonctionnement d'une batterie sur sa capacité, et apparaît en cela comme la méthode la plus appropriée pour tenir compte des changements de condition de fonctionnement rencontrés au sein des applications photovoltaïques.

Soit C_{ref} la capacité de référence choisie, C la capacité disponible, et enfin Q_d et Q_c les quantités d'électricité respectivement déchargées et chargées, il vient :

$$C(t_k) = C_{ref}(t_k) - Q_d(t_k) + Q_c(t_k) \quad (88)$$

les indices k permettant de souligner ici que chacune de ces valeurs est revue à chaque pas de temps t_k .

L'état de charge et l'état de santé sont alors donnés par les simples expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} SOC(t_k)[\%] = \frac{C(t_k)}{C_{ref}(t_k)} \end{array} \right. \quad (89)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} SOH(t_k)[\%] = \frac{C_{ref}(t_k)}{C_{ref}(t_0)} \end{array} \right. \quad (90)$$

La principale particularité de l'algorithme développé ici repose alors sur la définition de Q_d et Q_c , définies de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_d(t_k)[A.h] = \sum_{k(I_d < 0)} \alpha_1(I_d) \cdot \alpha_2(T) \cdot |I_d| \cdot t_k \end{array} \right. \quad (91)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_c(t_k)[A.h] = \sum_{k(I_c > 0)} \beta_1(SOC) \cdot \beta_2(Q_d) \cdot I_c \cdot t_k \end{array} \right. \quad (92)$$

où α_i et β_i sont les coefficients d'équivalence utilisés respectivement en décharge et en charge, qui permettent de prendre en compte l'influence des conditions d'utilisation et que nous allons à présent expliciter.

1.2.1. Détermination des coefficients d'équivalence en décharge

1.2.1.1. Prise en compte de l'influence du courant de décharge sur la capacité : détermination de $\alpha_1(I_d)$

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent (§ 1.1.2.5), le courant de décharge a une influence particulièrement significative sur la capacité déchargée, comme l'illustrent les figures ci-

dessous. Si on porte généralement la tension en fonction du temps (*Figure 31 a et b*), il est plus judicieux de représenter ici la tension en fonction de la capacité déchargée (*Figure 31c*). L'influence du courant sur le temps de décharge est en effet un résultat attendu, tandis que l'on souhaite souligner ici l'influence du courant sur la valeur même de la quantité d'électricité déchargée.

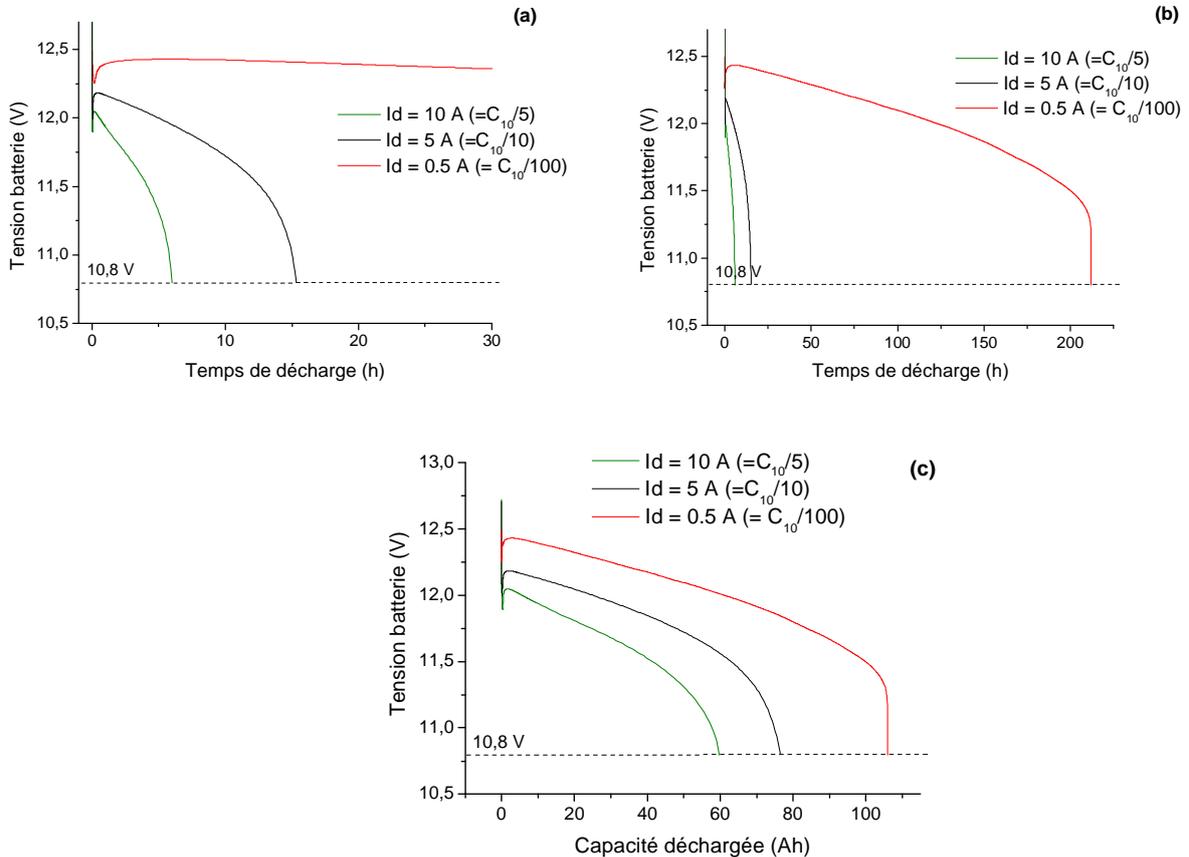


Figure 31. Courbes expérimentales obtenues sur une batterie plomb-acide (Fulmen Solar Bloc, 12 V, 1 OpzS 50 LA, $C_n = 50 \text{ Ah}$) : tension en fonction du temps de décharge (a et b) ; tension en fonction de la capacité déchargée (c).

On peut souligner que le choix du critère de fin de décharge utilisé correspond ici au critère de fin de décharge communément utilisé par la majorité des régulateurs, à savoir un seuil de tension fixe quelles que soient les conditions de décharge. Un travail d'ajustement de ce seuil de tension en fonction des conditions de décharge et/ou d'usure, voire le recours à d'autres critères de fin de décharge plus à même de prendre en compte ces conditions, sont envisageables. Ce point est du reste abordé dans le dernier chapitre de ce document. Pour autant, l'utilisation d'un seuil de tension fixe reste le postulat admis dans le cadre du développement de l'algorithme dans ce chapitre.

La détermination de $\alpha_1(I_d)$ revient à résoudre l'équation suivante :

$$\alpha_1(I_d) \cdot Q_d(I_d) = C_{ref} \quad (93)$$

$$\Leftrightarrow \alpha_1(I_d) = \frac{C_{ref}}{Q_d(I_d)} \quad (94)$$

Ce qui revient à écrire :

$$\alpha_1(I_d) = \frac{C_{ref}}{C(I_d)} \quad (95)$$

L'utilisation de l'équation de Peukert (§ 1.1.2.5.) conduit alors au résultat suivant :

$$\alpha_1(I_d) = \left(\frac{I_d}{I_{ref}} \right)^{n-1} \quad (96)$$

où n est l'exposant de Peukert.

L'étude de batteries plomb-acide Fulmen (Solar Bloc, 12 V, 1 OpzS 50 LA) nous a permis de s'assurer de la fiabilité de l'utilisation de la loi de Peukert. Les données du fabricant de ces batteries sont les suivantes :

- § $C_{10} = 50$ Ah à $I_d = 5$ A ($U_{end} = 1,8$ V/élément et $T = 20$ °C) ;
- § $C_{100} = 70$ Ah.

Les valeurs de capacité mesurées expérimentalement sont plus élevées (Figure 31c), puisque l'on trouve ici $C_{10} \approx 80$ Ah et $C_{100} \approx 105$ Ah pour des conditions de fin de charge et de température identiques par ailleurs. Toutefois, il est intéressant de souligner que l'exposant de Peukert calculé à partir des données du constructeur (équivalent au coefficient directeur de la droite dans la figure 32a) est en accord avec ceux obtenus à partir des mesures expérimentales (Figure 32b). Ici, le coefficient de Peukert a été déterminé à partir de trois régimes de courant de décharge différents (0.5 A, 5 A et 10 A) sur 4 batteries plomb-acide du même type. Les résultats obtenus permettent de montrer dans cet exemple une très grande reproductibilité de la loi de Peukert pour un type de batterie donné.

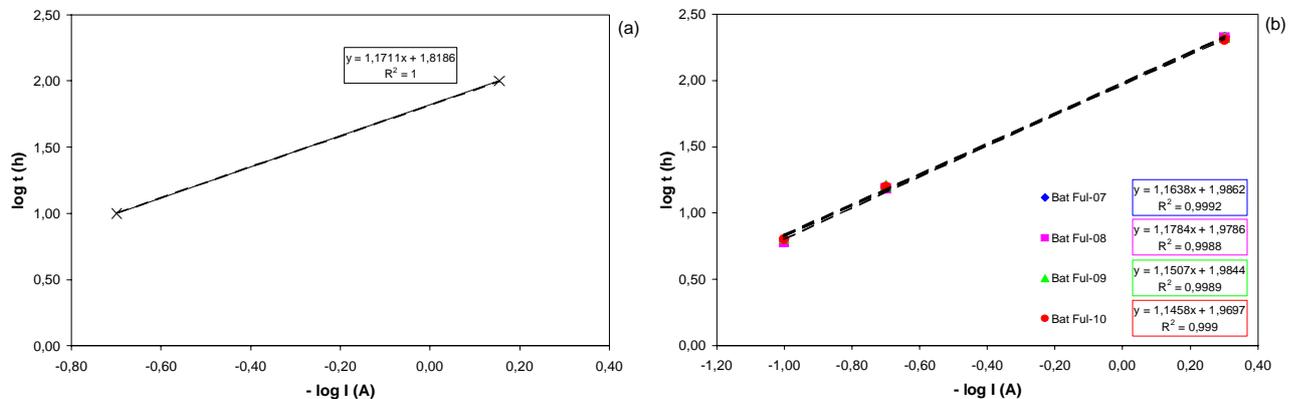


Figure 32. (a) Calcul de l'exposant de Peukert à partir des données du fabricant ; (b) Calculs de l'exposant de Peukert à partir de données expérimentales sur 4 batteries plomb-acide du même type.

Le calcul de l'exposant de Peukert a été effectué sur deux batteries au 7^{ème} cycle (Figure 33 mesure (1)), puis au 20^{ème} (Figure 33 mesure (2)), et enfin après une phase de vieillissement accéléré selon la norme CEI 61427³⁴ et ayant entraîné une chute de capacité supérieure à 10 % (10 Ah de perdu sur 80 Ah). Ces résultats montrent ici une grande stabilité de l'exposant de Peukert pour les deux batteries, aussi bien en cours de fonctionnement qu'après la phase de vieillissement accéléré. Si cela n'exclut pas pour autant que certaines dégradations puissent avoir un effet sur l'exposant de Peukert, les résultats obtenus ici nous confortent tout de même dans le choix de l'utilisation de la loi de Peukert pour prendre en compte l'influence du régime du courant sur la capacité effective.

³⁴ Décrite en annexe 10.

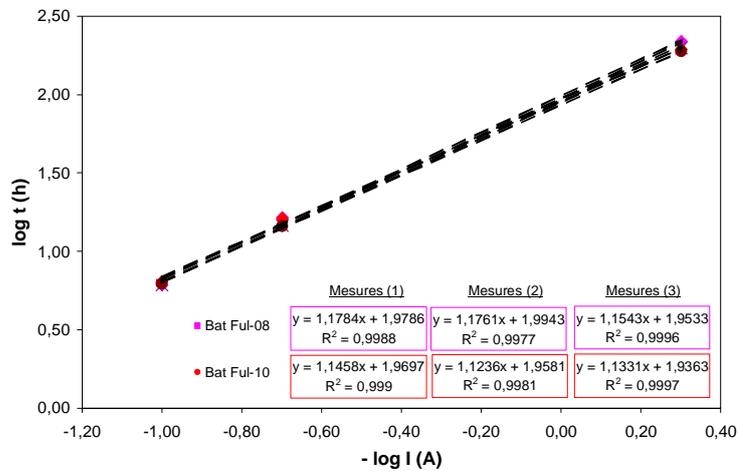


Figure 33. Calculs de l'exposant de Peukert sur 2 batteries plomb-acide du même type en cours de cyclage (mesures (1) et (2)) et après une phase de vieillissement accéléré (mesures (3)).

Enfin, l'influence de la température sur le coefficient de Peukert a également été vérifiée à partir de la réalisation de nouvelles mesures effectuées sur les batteries précédentes à 40 °C (Figure 34).

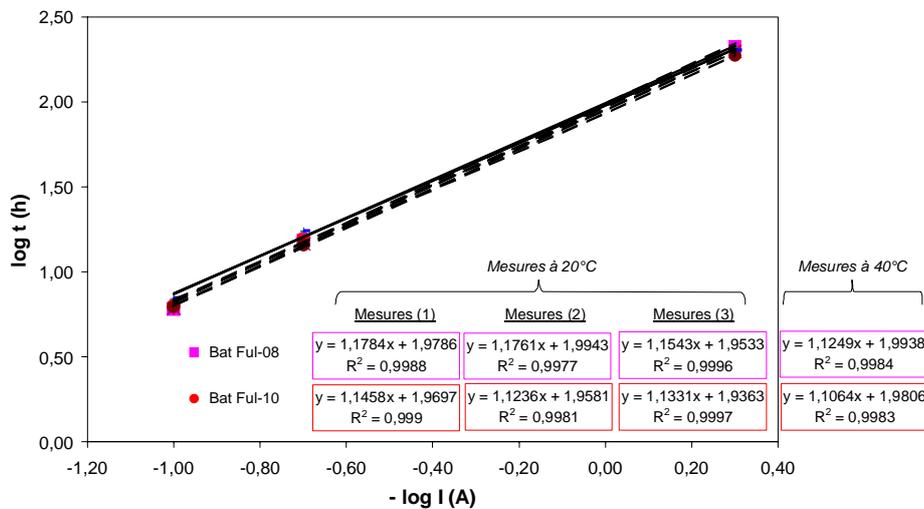


Figure 34. Calculs de l'exposant de Peukert à 20 °C puis à 40 °C.

La détermination de $\alpha_1(I_d)$ ne nécessite donc pas de mémoriser un grand nombre de performances relatives à une batterie, impliquant généralement l'emploi d'abaques, mais se limite simplement à l'enregistrement du seul coefficient de Peukert. En pratique, afin de s'affranchir du calcul donné par l'expression (96) particulièrement délicat à mettre en place au sein d'un microcontrôleur 8 bits, nous avons simplifié le problème en déterminant une série de valeurs de $\alpha_1(I_d)$ en fonction de différentes plages de courant. Nous avons par ailleurs préféré nous baser sur des valeurs de courant normalisé en fonction de la capacité de la batterie plutôt que sur des valeurs brutes de courant. Cela permet en effet d'étendre l'utilisation de la jauge à des batteries de capacité

quelconque. Compte tenu de l'expression de $\alpha_1(I_d)$ ci-dessus, le passage aux valeurs de courant normalisé est immédiat.

Soit $k = \frac{I_d}{I_{ref}}$ avec ici $I_{ref} = I_{10} = C_{10} / 10$, la relation (96) s'écrit en effet :

$$\alpha_1(k) = (k)^{n-1} \quad (97)$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de $\alpha_1(k)$ calculées pour différentes valeurs de k et un coefficient de Peukert égal ici à 1,2 (cas général pour les batteries plomb-acide). Ces valeurs ont ensuite été utilisées pour définir des valeurs moyennes de $\alpha_1(k)$ sur des plages de k données dans le logiciel de la jauge.

Tableau 7. Détermination de $\alpha_1(k)$ sur la base d'un coefficient de Peukert égal à 1,2.

| Courant I_d normalisé par rapport à C_{10} (en A) | Courant I_d normalisé par rapport à $I_{ref} = I_{10}$ (sans unité) | Calcul de $\alpha_1(k)$ pour $n = 1.2$ (sans unité) |
|---|---|---|
| $I_d = \frac{C_{10}}{t}$ | $k = \frac{I_d}{I_{ref}} = \frac{10}{t}$ | $\alpha_1(k) = (k)^{n-1}$ |
| $C_{10}/200$ | 0,05 | 0,55 |
| $C_{10}/100$ | 0,1 | 0,63 |
| $C_{10}/50$ | 0,2 | 0,72 |
| $C_{10}/20$ | 0,5 | 0,87 |
| $C_{10}/10$ | 1 | 1 |
| $C_{10}/5$ | 2 | 1,15 |
| C_{10} | 10 | 1,58 |
| $5C_{10}$ | 50 | 2,19 |

On peut noter ici qu'il y a tout intérêt à choisir un courant de référence le plus proche possible du courant de décharge moyen de l'application, dans le but de répartir convenablement les différentes plages de k autour de ce courant de décharge moyen. Si par défaut $I_{ref} = I_{10}$ est un très bon compromis, on pourra néanmoins opter pour un régime de courant de référence plus faible dans le cas d'un certain nombre d'applications photovoltaïques, pour lesquelles l'intensité du courant de décharge est généralement faible dans le but d'apporter une autonomie suffisante. Un courant de décharge moyen de $C_{120}/120$ est ainsi usuel pour ce type d'application [176, 2002]. Enfin, une valeur plus fine de $\alpha_1(k)$ peut également être obtenue en calculant deux, voire trois, coefficients de Peukert selon différentes plages de k , comme suggéré dans la référence [106, Song et al., 1994] dans le cas du véhicule électrique. Si ces auteurs ont cherché à améliorer la précision de la loi de Peukert pour des régimes de courant élevés, on pourra dans le cas des applications photovoltaïques chercher à en faire autant pour les faibles régimes. Un exemple donné dans la figure ci-dessous montre comment il est possible, à partir de décharges effectuées à trois régimes différents, de calculer un seul ou deux exposants de Peukert.

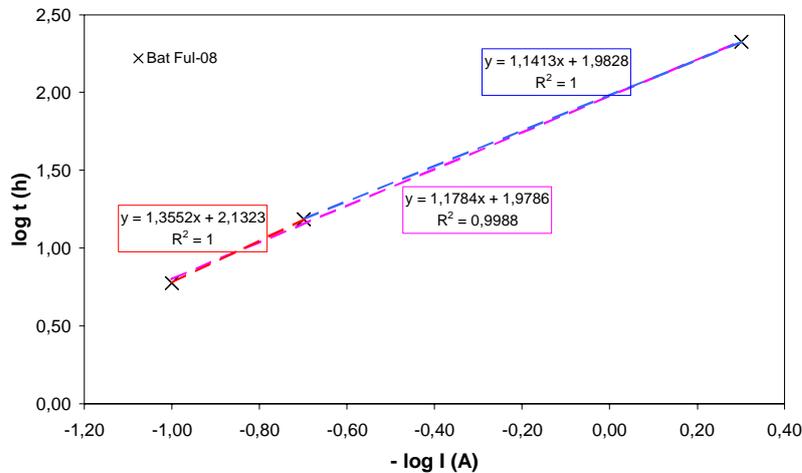


Figure 35. Calcul de l'exposant à partir de trois régimes de courant : C/5, C/10 et C/100 (courbe rose), puis à partir de chacun des deux régimes de part et d'autre de C/10 : C/5 et C/10 (courbe rouge) et enfin C/10 et C/100 (courbe bleue).

Cela nécessite néanmoins de pouvoir réaliser un certain nombre de tests, ce qui n'est pas toujours possible en pratique. Dans le cas général, les constructeurs indiquent en effet uniquement deux valeurs de capacité pour deux régimes de décharge donnés. Cela étant, d'après une série de mesures effectuées au laboratoire et à défaut de données du constructeur, un coefficient de Peukert de 1,15 apparaît comme un très bon compromis pour apprécier le comportement de l'ensemble des batteries plomb-acide sur une large gamme de courant (*Figure 36*). En plus d'une des batteries testées précédemment, figurent dans ce graphique quatre autres types de batteries, de fabricants différents, de technologies différentes (ouverte / étanche), de capacités différentes (de 50 Ah à 295 Ah valeur nominale à $C_{10}/10$) et disposant enfin d'un nombre d'éléments en série variable (4 ou 6). Les résultats obtenus montrent la fiabilité de la loi de Peukert pour l'ensemble des tests effectués et ce sur une très large gamme de régimes de courant, correspondant ici respectivement aux régimes de $C_{10}/10$, $C_{10}/15$, $C_{10}/20$ et $C_{10}/100$.

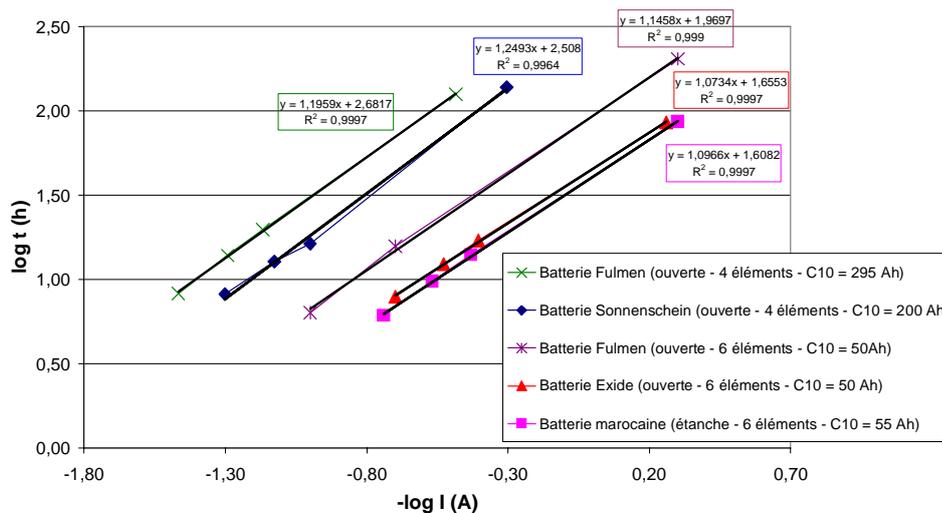


Figure 36. Calcul de l'exposant de Peukert pour différentes batteries plomb-acide.

L'exposant de Peukert variant de 1,1 à 1,2 dans les mesures expérimentales précédentes, nous avons alors cherché à voir quel pouvait être l'impact d'un tel changement de ce coefficient sur la capacité évaluée à partir de la loi de Peukert, en considérant une capacité de référence de 50 Ah au régime $C_{10}/10$ (Figure 37). Il est intéressant de noter ici que l'amplitude de la variation de la capacité évaluée à partir de trois coefficients de Peukert, équivalents respectivement à 1,10, 1,15 et 1,20, reste inférieure à 5 % pour des régimes compris entre $C_{10}/5$ et $C_{10}/20$. Cette amplitude est en revanche maximale aux bas régimes, atteignant ici 16 % à $C_{10}/100$. Le choix de l'exposant est donc primordial dans ce cas.

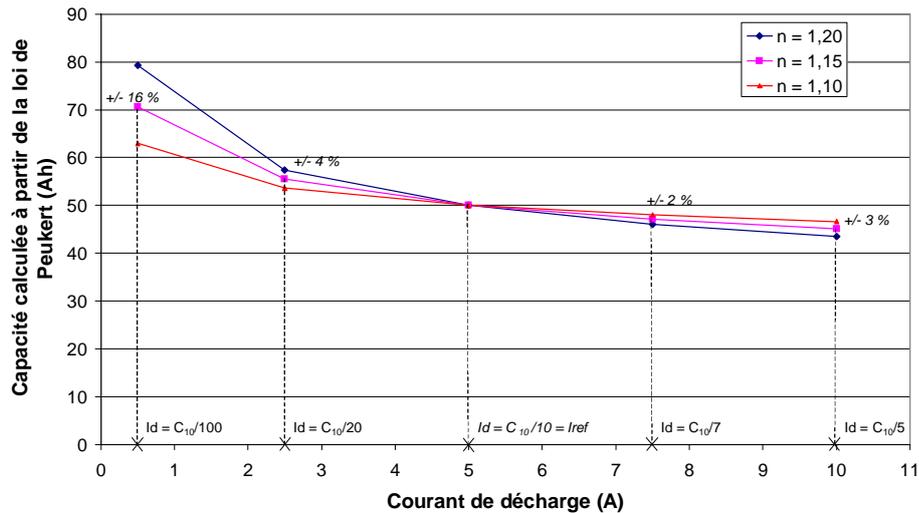


Figure 37. Calcul de la capacité à partir de la loi de Peukert pour différentes valeurs d'exposant de Peukert ($n = 1,1, 1,15$ et $1,2$) et pour une capacité de référence de 50 Ah à $C_{10}/10$.

Les premiers tests de validité de l'algorithme étant réalisés pour des régimes de courant compris dans la gamme $[C_{10}/20 - C_{10}/5]$, pour des questions de durée des expériences, l'influence de l'exposant de Peukert variant entre 1,10 et 1,20 peut dans ce cas être négligée. Dans le cas d'un système photovoltaïque donné pour lequel le courant est plus proche de $C_{100}/100$ que de $C_{10}/10$, une façon de s'affranchir de l'influence de l'exposant de Peukert peut alors consister à choisir la capacité de référence non plus au régime de $C_{10}/10$, mais au régime de $C_{100}/100$ (le plus proche possible du régime moyen de l'application tel qu'il a déjà pu être suggéré précédemment). Dans ce cas, l'influence du coefficient de Peukert se retrouve ainsi décalée vers des régimes de courant largement inférieurs ou largement supérieurs à $C_{100}/100$ (Figure 38), et la fiabilité de la loi de Peukert est ainsi assurée sur la gamme de courant utilisée au sein de l'application considérée.

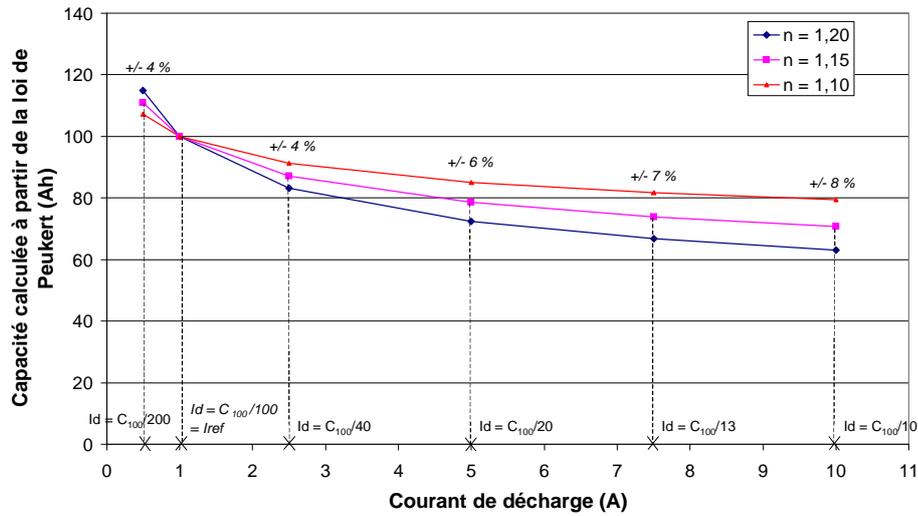


Figure 38. Calcul de la capacité à partir de la loi de Peukert pour différentes valeurs d'exposant de Peukert ($n = 1,1, 1,15$ et $1,2$) et pour une capacité de référence de 100 Ah à $C_{100}/100$.

1.2.1.2. Prise en compte de l'influence de la température sur la capacité : détermination de $\alpha_2(T)$

Une formule empirique donnée par la Commission Electrochimique Internationale (IEC) exprime la dépendance entre capacité et température (*relation 57, chapitre 2 § 1.1.2.5*). Cette formule traduit une augmentation de capacité (respectivement une diminution) par rapport à la capacité mesurée à 30 °C de $0,8 \text{ %}$ par °C supérieur (respectivement inférieur) à 30 °C . Dans la norme française NF C 58-510 destinée aux batteries plomb-acide à usage photovoltaïque [72, 1992], un facteur correctif de $0,75 \text{ %}$ est utilisé par rapport à une température de référence de 20 °C , rejoignant ainsi la relation précédente.

Le coefficient $\alpha_2(T)$ que nous cherchons à évaluer peut être exprimé par la relation suivante :

$$\alpha_2(T).C(T) = C_{ref}(T = 20) \quad (98)$$

$$\Leftrightarrow \alpha_2(T) = \frac{C_{ref}(T = 20)}{C(T)} \quad (99)$$

ce qui, d'après les relations qui viennent d'être évoquées, conduit au résultat suivant :

$$\alpha_2(T) = \frac{1}{1 + 0,008(T - 20)} \quad (100)$$

Comme dans le cas de la loi de Peukert, des mesures expérimentales réalisées sur les batteries Fulmen Solar Bloc ont été réalisées dans le but de vérifier la fiabilité de cette formule. Différents tests de capacité ont ainsi été effectués consécutivement à 20 °C puis à 40 °C , pour des conditions de décharge identiques par ailleurs. Les différents tests effectués ont présenté des écarts de capacité entre ces deux températures compris entre $0,6 \text{ % / °C}$ et $0,7 \text{ % / °C}$ (Figure 39). L'ordre de grandeur est donc tout à fait en accord avec la loi empirique adoptée dans la relation (100), sachant par ailleurs que les batteries ont dans nos expériences été placées dans des bains thermostatés, dont la précision de la température est de l'ordre de $\pm 1 \text{ °C}$.

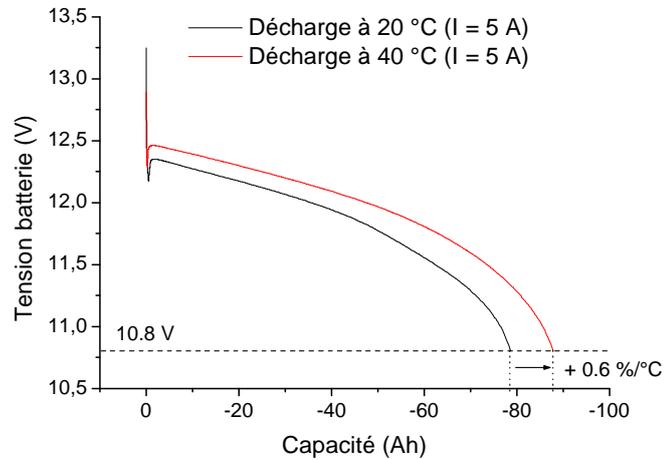


Figure 39. Influence de la température sur la capacité mesurée.

La formule de l'IEC permet ainsi la prise en compte de l'influence de la température sur la capacité, influence qui reste par ailleurs faible compte tenu du fait que l'estimation du SOC est donnée à 10 % près par la jauge. Des valeurs discrètes de $\alpha_2(T)$ en fonction de paliers de température de 5 °C peuvent du reste être utilisées pour atteindre cet objectif, car des pas de 5 °C équivalent d'après la loi de l'IEC à des pas de 4 % en capacité. Pour autant, de par la simplicité de la relation (100) et la précision de 1 °C obtenue par la jauge, nous avons utilisé directement cette relation dans l'algorithme.

1.2.2. Détermination des coefficients d'équivalence en charge

1.2.2.1. Prise en compte de l'influence de l'état de charge sur le rendement de charge : détermination de $\beta_1(SOC)$

Le rendement capacitif de la charge est le rapport de la quantité d'électricité débitée lors de la décharge d'un accumulateur à la quantité d'électricité nécessaire pour rétablir l'état de charge initial dans des conditions spécifiées. Le rendement des batteries au plomb est généralement de l'ordre de 80 % (de 75 % à 90 %) pour un cycle de décharge / charge complet, de sorte qu'un coefficient de surcharge de l'ordre de 1,2 (de 1,1 à 1,3) est généralement appliqué en pratique.

La façon la plus simple pour appréhender l'efficacité de la charge consiste donc à utiliser un coefficient constant, ce qu'utilisent certains indicateurs d'état de charge [129]. Il est toutefois important de souligner à ce niveau que le rendement est relatif à l'état de charge de la batterie. Celui-ci tend notamment à diminuer en fin de charge avec les pertes par électrolyse. Dans le cas des applications photovoltaïques pour lesquelles les batteries ne subissent pas des cycles complets de façon régulière, il est donc important de ne pas se contenter d'un facteur de surcharge constant et d'assigner le rendement à l'état de charge estimé.

Nous cherchons ainsi à évaluer ici $\beta_1(SOC)$ tel que :

$$\beta_1(SOC).Q_c = C_{ref} \quad (101)$$

$$\beta_1(SOC) = \frac{C_{ref}}{Q_c} \quad (102)$$

Lorsqu'il n'y a pas de données disponibles du fabricant, les rendements indiqués dans le tableau suivant peuvent être pris comme base [176, 2002] :

Tableau 8. Rendement des accumulateurs au plomb à différents états de charge à 20 °C.

| Etat de charge | Rendement accumulateur au plomb |
|----------------|---------------------------------|
| 90 % | > 85 % |
| 75 % | > 90 % |
| < 50 % | > 95 % |

La référence [177, Gounant, 1997] fournit une autre estimation de l'efficacité de charge en fonction de l'état de charge (*Figure 40*). Si aucune précision n'est donnée sur la signification de cette efficacité de charge, l'atteinte d'une efficacité de charge de 100 % montre qu'il s'agit bien ici d'une estimation du rendement faradique et non du rendement énergétique, ce dernier ne pouvant en aucun cas atteindre 100 % du fait de l'hystérésis qui existe entre la tension de charge et la tension de décharge.

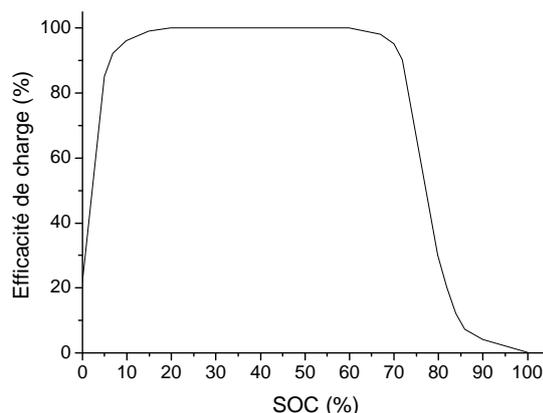


Figure 40. Efficacité de charge en fonction de l'état de charge des batteries plomb-acide [177, Gounant, 1997].

Une approximation générale de $\beta_1(SOC)$ dans le cas des batteries plomb-acide a été adoptée au sein de l'algorithme sur la base du tableau suivant :

Tableau 9. Estimation de $\beta_1(SOC)$ dans le cas des batteries plomb-acide.

| SOC (%) | $\beta_1(SOC)$ |
|----------|----------------|
| 0 - 20 | 0,9 |
| 20 - 50 | 1 |
| 50 - 80 | 0,7 |
| 80 - 100 | 0,6 |

Nous avons ici veillé à ce que la totalité d'une charge depuis SOC = 0 jusqu'à SOC = 1, affectée par les coefficients utilisés ici, permette d'obtenir un rendement global proche de 80 %, un facteur de surcharge proche de 1,25 ayant été utilisé au cours de nos expériences.

On peut remarquer que la valeur de $\beta_1(SOC)$ est définie à partir de l'évaluation du SOC, en supposant que cette dernière est donc correcte. Une valeur moyenne de $\beta_1(SOC)$ affectée à une plage d'état de charge relativement large est donc préférable à une définition plus minutieuse, puisqu'une erreur sur l'état de charge entraînerait dans ce cas une erreur de $\beta_1(SOC)$. Pour assurer une plus grande fiabilité à l'algorithme, nous avons ajouté la consigne suivante : dès lors que la tension est supérieure ou égale à 2.4 V/élément, $\beta_1(SOC)$ équivaut à 0.6 et ce quelle que soit la valeur du SOC. On est en effet alors assuré que la phase d'électrolyse est atteinte, pour laquelle le rendement est alors minimal. D'autres moyens d'évaluation des pertes de charge par électrolyse peuvent être utilisés, comme dans les références [99, Sauer, 1998], [79, Copetti et al., 1994]. Toutefois, dans un souci de disposer d'un algorithme généralisable à l'ensemble des batteries plomb-acide et compte tenu de la précision de 10 % souhaitée, nous pensons que l'estimation de $\beta_1(SOC)$ ci-dessus est suffisante.

Précisons pour finir qu'une autodécharge de 5 % par mois (cas général pour les batteries plomb-acide) a été prise en compte dans l'algorithme à chaque phase de repos.

1.2.2.2. Prise en compte de l'influence de la décharge précédente : détermination de $\beta_2(Q_d)$

Si l'influence du régime du courant de décharge sur la capacité déchargée est connue et peut être appréhendée par exemple par la loi de Peukert, cette influence n'est pas sans effet pour la charge suivante. En effet, en fonction du régime du courant de décharge, l'utilisation de la matière active est alors très différente (*chapitre 4 § 3.3.4.2*), de sorte que la quantité de charge nécessaire pour atteindre à nouveau l'état de pleine charge dépend du régime de courant de la décharge précédente.

Il s'avère ainsi nécessaire de tenir compte de la quantité d'électricité déchargée précédemment dans l'intégration des ampères-heures en charge, dans le cas d'une pleine décharge comme dans le cas d'une décharge partielle. Aussi avons-nous choisi d'introduire un coefficient $\beta_2(Q_d)$ jusqu'à présent totalement ignoré dans la littérature, permettant de prendre en compte les conditions de la dernière phase de décharge sur la phase de charge. Deux nouvelles variables ont pour cela été définies dans l'algorithme, nommée *Ahout2* et *Ahout3* dans le programme donné en annexe 6, et correspondant respectivement aux ampères-heures déchargés calculés à partir des coefficients d'équivalence utilisés en décharge et aux ampères-heures déchargés mesurés (sans coefficient).

L'évaluation de $\beta_2(Q_d)$ est alors donnée par la relation :

$$\beta_2(Q_d) \cdot Ahout3 = Ahout2 \quad (103)$$

$$\Leftrightarrow \beta_2(Q_d) = \frac{Ahout2}{Ahout3} = \frac{\sum_{k(I_d < 0)} \alpha_1(I_d) \alpha_2(T) \cdot |I_d| \cdot t_k}{\sum_{k(I_d < 0)} |I_d| \cdot t_k} \quad (104)$$

Un exemple numérique permet ici de mieux expliciter la signification de $\beta_2(Q_d)$:

§ soit le cas d'une batterie déchargée de $A_{hout3} = 5$ Ah mesurés, correspondant à $A_{hout2} = 2$ Ah calculés à l'aide des coefficients d'équivalence. $\beta_2(Q_d)$ vaut alors 0,4 et chaque Ah chargé doit être multiplié par 0,4 afin qu'une recharge effective de 5 Ah corresponde à une capacité calculée de 2 Ah ;

§ prenons à l'inverse le cas d'une batterie déchargée de $A_{hout3} = 2$ Ah mesurés, correspondant à $A_{hout2} = 5$ Ah calculés. $\beta_2(Q_d)$ vaut alors 2,5 et chaque Ah chargé doit être multiplié par 2,5 afin qu'une recharge effective de 2 Ah corresponde à une capacité calculée de 5 Ah.

On notera que la simplicité du raisonnement provient du fait qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte l'effet du rendement, puisque celui-ci est pris en compte par le coefficient $\beta_1(SOC)$.

Le dernier point important relatif à $\beta_2(Q_d)$ est le calibrage de A_{hout2} et A_{hout3} . Pendant la charge, ces deux grandeurs, et par suite $\beta_2(Q_d)$, restent constantes. En revanche, dès qu'une décharge débute, il faut veiller à calibrer ces grandeurs en tenant compte de la capacité A_{hin} qui vient d'être chargée. Pour cela, nous effectuons les opérations suivantes :

$$A_{hout2} = A_{hout2} - A_{hin} \quad (105)$$

$$A_{hout3} = A_{hout3} - \left(\frac{A_{hout3}}{A_{hout2}} \right) A_{hin} \quad (106)$$

Ces deux relations permettent de maintenir le rapport entre A_{hout2} et A_{hout3} constant, ce rapport étant modifié uniquement par les phases de décharge une fois pris en compte une phase antérieure de charge. A nouveau, l'utilisation d'un exemple numérique permet ici de mieux fixer les idées :

§ en admettant avoir chargé $A_{hin} = 1$ Ah suite au premier cas de décharge de l'exemple précédent, il vient lors du calibrage : $A_{hout2} = 2 - 1 = 1$ et $A_{hout3} = 5 - 2,5 = 2,5$. $\beta_2(Q_d)$ vaut alors bien toujours 0,4 jusqu'aux prochaines valeurs de A_{hout2} et de A_{hout3} , établies au cours de la prochaine phase de décharge ;

§ en admettant avoir chargé $A_{hin} = 1$ Ah suite au second cas de décharge, il vient lors du calibrage : $A_{hout2} = 5 - 1 = 4$, $A_{hout3} = 2 - 0,4 = 1,6$, et $\beta_2(Q_d)$ vaut alors toujours 2,5.

Aussi trivial qu'il puisse paraître, ce coefficient d'équivalence $\beta_2(Q_d)$ constitue à notre connaissance un point tout à fait innovant par rapport aux algorithmes existants dans la littérature. Ce point n'est en effet jamais discuté, et pourtant capital dans le but de maintenir la fiabilité d'un algorithme ampère-heure-métrique dans des conditions de cyclage irrégulières comme celles rencontrées dans les applications photovoltaïques.

1.2.3. Points de calibrage

Les seuls points de calibrage utilisés actuellement dans l'algorithme correspondent aux seuils de pleine charge et de pleine décharge, qui constituent en effet les seuls points pour lesquels l'état de charge est parfaitement identifié. Pour être tout à fait rigoureux, l'état de pleine décharge pourrait lui-même être remis en question puisque, suivant les conditions de décharge, l'état de la matière active n'est alors pas toujours le même une fois le critère de fin de décharge atteint (qui correspond le plus souvent à un seuil de tension d'arrêt). Quand bien même de nouveaux critères de fin de décharge mieux adaptés à l'état réel des batteries seraient mis en place, l'influence des conditions de

fonctionnement sur l'utilisation de la matière active serait toujours effective (participation plus ou moins importante du cœur de la matière active, taille et nombre des cristaux de sulfate de plomb formés plus ou moins importants, etc.). Les différents coefficients d'équivalence présentés précédemment doivent néanmoins permettre de prendre en compte l'influence des conditions de fonctionnement sur la capacité dans le cas d'une fin de décharge ajustée sur un simple seuil de tension. C'est la raison pour laquelle l'état de pleine décharge est ici utilisé au même titre que l'état de pleine charge pour calibrer la jauge.

Le calibrage de la jauge à ces états de charge utilisé dans l'algorithme se fait en deux temps. Un premier calibrage concerne uniquement l'affichage, de façon à indiquer à l'utilisateur une valeur en adéquation avec l'état de la batterie. Puis un second calibrage, qui n'a pas forcément lieu au même moment que le premier, permet un réajustement de la valeur de la capacité de référence choisie. Nous expliciterons ici uniquement le principe du calibrage effectué en fin de décharge, celui effectué en fin de charge étant similaire.

Il est bon de commencer par souligner que la définition des critères de fin de charge et de fin de décharge doit être faite en fonction du mode de fonctionnement du régulateur, et que ces définitions peuvent être ou non identiques pour la jauge et le régulateur. Pour ce qui est de la fin de décharge, les deux cas suivants sont alors à distinguer :

- § cas (A) : SOC = 0 selon la jauge (diagnostic) ;
- § cas (B) : SOC = 0 selon le régulateur (gestion).

Il est possible de définir un critère de fin de décharge pour la jauge différent de celui du régulateur, de sorte par exemple que le critère de la jauge soit atteint avant celui du régulateur. L'état de pleine décharge « SOC = 0 » est dans ce cas affiché avant l'interruption totale de la décharge par le régulateur, ce qui permet à l'utilisateur de disposer d'un bonus d'énergie malgré l'indication « SOC = 0 », comme dans le cas d'une jauge d'essence à bord d'un véhicule thermique. Une autre solution consiste à ajuster la jauge et le régulateur sur le même critère de fin de décharge, pour permettre d'ajuster le diagnostic au plus près de la valeur de coupure par le régulateur. Dans un cas purement théorique, (A) et (B) se produisent alors simultanément. Néanmoins, ceci a très peu de chance de se produire, en raison de l'imprécision du diagnostic d'une part, mais aussi de l'évolution normale de la capacité de référence avec le fonctionnement de la batterie (augmentation initiale due à la fin de formation des plaques, diminution suite à une dégradation, augmentation suite à une action de maintenance, etc.). Dans tous les cas, les deux cas de figure illustrés ci-dessous doivent être envisagés :

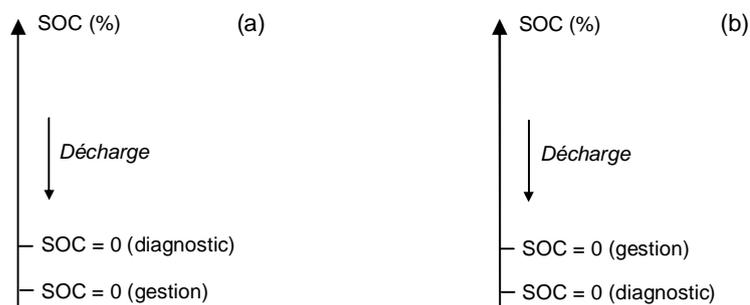


Figure 41. Illustration de la fin de décharge, (A) se produisant avant (B) (a) ou (B) se produisant avant (A) (b).

Dans le cas où (A) se produit avant (B) (Figure 41a), $C(t)$ est alors évalué à 0 avant le critère de fin de décharge. La quantité de charge supplémentaire déchargée jusqu'à l'arrêt imposé par le régulateur, ou tout simplement jusqu'à la prochaine phase de charge, continue d'être intégrée, avec

un calibrage de la capacité de référence choisie à la reprise de la charge (*chapitre 2 § 2.2.1.2*). Dans le cas où (B) se produit avant (A) (*Figure 41b*), un premier calibrage est effectué, imposant $C(t) = 0$ (et donc SOC = 0). Puis, de façon similaire au cas précédent, un second calibrage de la capacité de référence choisie a lieu lors de la reprise de la charge. On peut noter ici que l'algorithme est fait de telle sorte que malgré la remise à zéro des ampères-heures cumulés aussi bien en fin de charge qu'en fin de décharge, aucune quantité d'électricité déchargée ou chargée n'est pour autant perdue dans le décompte puisque les ampères-secondes ne sont eux pas réinitialisés.

La nouvelle valeur de référence définie après calibrage est alors utilisée pour donner une indication de l'état de santé. Une option permet à ce niveau de rapporter cette valeur à la capacité initiale entrée par l'utilisateur, correspondant en règle générale à la capacité nominale, ou de la rapporter à une moyenne des 5 premières valeurs de capacité de référence calibrées par la jauge. Cette seconde option est en effet plus judicieuse dans la mesure où la capacité nominale est bien souvent une valeur très approximative de la capacité mesurée.

Pour information, les critères de seuil de fin de décharge et de fin de charge utilisés à l'heure actuelle dans notre algorithme sont respectivement un seuil de tension de 10,8 V en décharge, et en charge une tension supérieure à 14,0 V avec un courant inférieur à 2 A, ceci en moyenne sur 1 minute. Encore une fois, ces critères peuvent être ajustés en fonction du mode de régulation propre au régulateur utilisé dans le système.

La gestion des seuils de fin de charge et de fin de décharge utilisés dans notre algorithme présente les avantages suivants :

§ pour l'utilisateur, l'information affichée est toujours comprise entre 0 et 100 %, ce qui n'est pas le cas de tous les indicateurs d'état de charge. Nous pensons en effet qu'un affichage du SOC supérieur à 100 % ou inférieur à 100 % alors que la batterie est pleinement chargée, comme dans la jauge développée dans la référence [111, Smimite, 1997], peut être déroutant pour l'utilisateur ;

§ derrière cette gestion de l'affichage en adéquation avec les attentes de l'utilisateur, l'algorithme utilisé permet dans le même temps de prendre en compte les écarts entre les seuils de pleine charge et de pleine décharge et le diagnostic établi, et ajuster ainsi la capacité de référence choisie au cours du fonctionnement de la batterie. Cette valeur peut alors être utilisée comme indiqué ci-dessus pour donner une indication de l'état de santé. Nous pensons néanmoins que la quantification de l'état de santé mérite des améliorations de l'algorithme puisqu'en l'état actuel, les erreurs d'évaluation peuvent conduire à une mauvaise estimation de ce paramètre. Dans cette perspective, l'utilisation de valeurs moyennes de capacité de référence sur plusieurs cycles pourrait être un moyen d'obtenir une information plus fiable ;

§ on notera enfin que le fait d'entrer une valeur initiale erronée de la capacité de référence ne compromet pas le bon fonctionnement de la jauge. La gestion aux seuils de calibrage qui vient d'être décrite permet en effet un réajustement de cette valeur de façon automatique au fur et à mesure du cyclage de la batterie. Ainsi, si aucune information précise sur la batterie n'est connue à la mise en route de la jauge, une simple valeur de capacité nominale fait parfaitement l'affaire.

Puisque les états de pleine charge ou de pleine décharge ne sont pas forcément atteints de façon très régulière au sein de la plupart des applications photovoltaïques, il est alors tentant de disposer d'un certain nombre de points de calibrage intermédiaires. Comme souligné à la fin du chapitre précédent, ces points de calibrage reviennent alors à établir une relation entre l'état de charge en tant que capacité disponible et l'état de charge en tant que quantité de matière disponible. L'établissement de ces relations est loin d'être évident, du fait notamment que l'état de la matière active, pour un même état de charge, diffère en fonction des conditions d'utilisation et d'usure de la batterie. Compte tenu de l'état de l'art dressé au chapitre précédent, la tension de repos apparaît comme le critère le mieux adapté pour définir de tels états de charge intermédiaires. Pour autant, ce critère ne constitue pas une valeur fiable à 100 %, comme il a déjà pu être mentionné. Un exemple

1. Le développement d'une jauge ampère-heure-métrique

parmi d'autres est le cas où la densité de l'électrolyte augmente à la suite d'une perte d'eau par électrolyse, entraînant alors une augmentation de la tension de repos.

En l'absence de toute mesure directe et fiable à 100 % de l'état de charge, il nous est donc apparu préférable, au moins dans un premier temps, de juger la fiabilité de l'algorithme en l'absence de tout autre point de calibrage. Par ailleurs, un argument potentiel pouvant servir à justifier l'absence de points de calibrage intermédiaires consiste à souligner que la marge d'erreur acceptable pour l'utilisateur aux états de charge intermédiaires est alors maximale, puisque qu'on est alors au plus loin des états de charge limites. Il reste qu'en fonction des résultats obtenus, un travail spécifique sur la mise en place de points de calibrage intermédiaires pertinents restera le meilleur moyen de maintenir la fiabilité de l'algorithme dans le temps.

1.3. FINALISATION DE DEUX PROTOTYPES

Deux prototypes de jauge ont été finalisés. Le premier a été réalisé à partir d'une plaque d'essai ayant permis son évolution (Photos 3), et le second à partir de la réalisation du circuit imprimé correspondant à la version finale de la jauge (Photos 4).



Photos 3. Photos du premier prototype : vue de dessus (a) ; intérieur (b) ; arrière (c).



Photos 4. Photos du second prototype : vue de dessus (a) ; intérieur face avant (b) ; intérieur face arrière (c).

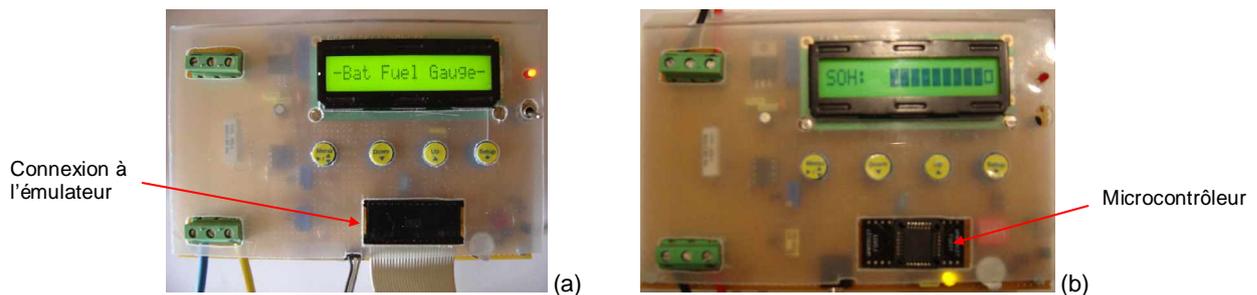
Nous allons à présent nous attacher à donner de plus amples détails quant à la réalisation du circuit imprimé de la jauge (partie « hardware ») et au développement de l'algorithme (partie « software »).

2. LE DEVELOPPEMENT DU CIRCUIT IMPRIME (PARTIE « HARDWARE »)

2.1. LES PRINCIPAUX ORGANES DU CIRCUIT

Comme il vient d'être présenté, l'algorithme de la jauge développée au cours de cette étude est basé sur la mesure des trois paramètres suivants : courant, tension, et température ambiante. Ces différentes mesures sont réalisées grâce à une carte électronique dotée d'un microcontrôleur, organe de commande, de mesure et de calcul de la jauge.

Voici une illustration de l'évolution de la jauge au cours de son développement, son schéma électrique étant donné en annexe 3 :



Photos 5. Photos de la jauge en cours de développement, avec un émulateur (a) puis un microcontrôleur (b).

Nous passerons en revue dans ce paragraphe les différents éléments de cette jauge.

2.1.1. Microcontrôleur

Un *microprocesseur* est un composant électronique permettant de manipuler des informations numériques, c'est-à-dire des informations codées sous forme binaire, et d'exécuter les instructions envoyées par un programme. Il est constitué de portes logiques que sont les transistors, disposés sur un circuit de silicium de quelques mm² et fonctionnant comme des interrupteurs programmables. Dotés d'un nombre croissant de transistors par boîtier, les microprocesseurs sont de plus en plus performants et ont donné naissance à des circuits intégrés encore plus complexes, rebaptisés *microcontrôleurs*. Ces derniers rassemblent alors en un seul boîtier de nombreuses fonctions telle qu'une unité centrale, des mémoires, des circuits d'entrées-sorties logiques et analogiques, des circuits de gestion du temps, etc.

Le microcontrôleur choisi dans le cadre de notre application est le microcontrôleur *PHILIPS P89LPC935*, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- § horloge interne de 12 MHz ;
- § 8 kilooctets de mémoire de programmes ;
- § 768 octets de mémoire vive de données RAM (Random Access Memory) ;
- § 512 octets de mémoire non volatile de données EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory) ;
- § 2 convertisseurs analogique-numérique de 4 entrées chacun, échantillonnant sur 8 bits ;
- § alimentation comprise entre 2,4 V et 3,6 V, tolérance de 5 V au niveau des broches ;
- § 28 broches dont 23 I/O (Input/Output).

Une présentation du brochage du microcontrôleur au sein de la jauge est donnée en annexe 4.

Soulignons enfin ici que le développement de l'algorithme s'est fait essentiellement à l'aide d'un émulateur (*Photo 5a*) en l'absence de ce microcontrôleur. L'émulateur permet à la fois de simuler le fonctionnement du microcontrôleur et de graver au final le programme développé, au sein du microcontrôleur, ce qui a été fait uniquement au cours d'une seconde phase de développement de la jauge (*Photo 5b*).

2.1.2. Alimentation

L'ensemble de la carte électronique nécessite une alimentation de 5 volts. Celle-ci est obtenue à partir de la tension de la batterie (12 V nominal), atténuée à 5 V par un régulateur de tension LM78L05 (*IC3*³⁵). Notons ici que la jauge ne peut donc pas être utilisée sur un seul élément (2 V nominal) sans source de tension extérieure. Le microcontrôleur fonctionne quant à lui avec une alimentation comprise entre 2,4 V et 3,6 V, bien qu'il tolère une tension de 5 V au niveau de ses broches. Plutôt qu'un second circuit intégré, une LED (*D4*) permet ici d'obtenir la tension désirée pour un moindre coût et une moindre consommation d'énergie, en jouant ainsi le rôle d'abaisseur de tension. La tension de jonction de 1,8 V de cette diode permet de passer de 5 V à 3,2 V. La stabilité de cette tension de 3,2 V en entrée du microcontrôleur a été vérifiée quelle que soit la tension appliquée en entrée de la carte, c'est-à-dire en pratique quelle que soit la tension de la batterie.

2.1.3. Horloge

Le microcontrôleur dispose d'une horloge interne de 12 MHz. Il a cependant été choisi l'ajout et l'utilisation d'une horloge externe (*Resonator 8 MHz*) afin de s'affranchir de l'effet de la température sur l'horloge interne du microcontrôleur. La fréquence de calcul est en effet un paramètre essentiel au sein d'un algorithme ampère-heure-métrique, puisque son principe repose sur l'intégration du courant dans le temps. Une « fiche test » a par ailleurs été attribuée à l'une des broches du microcontrôleur (*X1*) afin de pouvoir vérifier à l'aide d'un oscilloscope la fréquence d'échantillonnage des mesures, et d'ajuster de cette manière le temps de boucle d'intégration au niveau du programme (§ 2.3.4.). Notons enfin qu'une option du microcontrôleur est utilisée afin de multiplier par deux la fréquence de l'horloge externe, si bien que la fréquence utilisée est finalement de 16 MHz.

2.1.4. Transmission de l'information

L'information est transmise à l'utilisateur via un écran digital (*Display 1*), une diode lumineuse (*D2*) qui marque le temps de boucle du microcontrôleur ajusté au niveau du programme, et un signal sonore (*Buzzer 5Vdc*). Quatre boutons poussoirs (*S1, S2, S3 et S4*) sont disposés sous l'écran pour accéder aux différentes informations affichées ou bien encore pour entrer la valeur de certains paramètres utilisés dans l'algorithme. Enfin, un boîtier de quatre options permet de couper le signal sonore (*option 1*), limiter le menu d'affichage (*option 2*), et ajuster l'état de santé en fonction de la capacité entrée par l'utilisateur ou par rapport à la capacité initialement mesurée par la jauge lors des premiers cycles (*option 4*). L'option 3 demeure actuellement inutilisée.

Une fiche audio reliée au microcontrôleur permet par ailleurs l'envoi des données mesurées et calculées par la jauge à un ordinateur (PC), via un boîtier de conversion assurant le passage de l'information binaire en 0 V / 3 V à des niveaux de tension de -12 V / +12 V, niveaux utilisés dans les protocoles de communication RS232.

³⁵ Sont notés entre parenthèse dans ce paragraphe le nom des composants électroniques spécifiés dans le schéma de l'annexe 3.

2. Le développement du circuit imprimé (partie « hardware »)

Notons ici que le choix a été fait de développer un boîtier externe plutôt qu'intégré à la jauge pour deux raisons principales. La première est que la collecte des données est utile uniquement dans le cadre d'une phase de validation de la jauge, et non pour un fonctionnement ordinaire de celle-ci. La seconde vient du souci de ne pas altérer le fonctionnement de la jauge avec ce dispositif de communication propre à cette phase de test. Le boîtier possède ainsi sa propre alimentation (pile ou secteur) et peut être considéré comme totalement neutre dans l'architecture de développement de la jauge (Figure 30).

Enfin, une interface graphique (Figure 42) a été développée à l'aide du logiciel Agilent VEE PRO 6.1, afin de pouvoir visualiser en direct l'ensemble des données ainsi collectées, mais aussi et surtout afin de pouvoir les enregistrer dans des fichiers Excel et valider a posteriori le bon fonctionnement de la jauge à tous les niveaux : mesures, calculs et estimations.



Figure 42. Interface PC de la jauge en cours de fonctionnement.

2.2. LES MESURES EFFECTUEES PAR LA JAUGE

2.2.1. Mesure de la tension

La gamme de tension pouvant être mesurée est comprise entre 0,0 V et 24,0 V, avec une précision de 100 mV, précision suffisante dans la mesure où la tension est utilisée dans l'algorithme uniquement pour déterminer les seuils de pleine charge et de pleine décharge. Bien que la tension de fonctionnement d'une batterie plomb-acide soit comprise dans une gamme beaucoup plus restreinte (généralement entre 10 V et 16 V), cette gamme étendue jusqu'à 24 V permet au dispositif de mesure de supporter la tension des panneaux photovoltaïques si la batterie venait à être débranchée. Un pont diviseur de tension est alors utilisé pour ramener cette gamme de 0,0 V / 24,0 V à la gamme 0,0 V / 3,0 V en entrée du convertisseur analogique-numérique (CAN) dédié à la mesure de tension, un

potentiomètre (*P1*) permettant d'ajuster la valeur du pont (division ici par 8). Enfin, une diode (*D2*) permet de protéger le CAN des pics éventuels de tension. Ce dernier point a fait l'objet d'un travail spécifique que nous allons présenter ici brièvement ; l'emploi initial d'une diode Zener, entre la sortie du potentiomètre (*P1*) et la masse, pour protéger l'entrée du CAN (*encadré en pointillé dans le schéma donné en annexe 3*) a en effet entraîné une limitation de la gamme à mesurer lors des premiers essais.

Une première série de mesures³⁶ effectuée avec le montage disposant d'une diode Zener a permis de dresser le constat suivant (*Figure 43a*) : la diode Zener entraîne une forte diminution de la tension en entrée du CAN à partir d'une certaine tension appliquée, et par suite une forte imprécision dès que cet effet intervient. La diode Zener est sensée écrêter la tension à partir de 3,6 V, mais comme on peut le constater par ces mesures, son effet n'est pas de l'ordre du tout ou rien et intervient bien avant ce seuil. On notera ici que le pont diviseur de tension a alors été dans un premier temps réajusté pour permettre d'effectuer une division par 10, et assurer ainsi la linéarité de la mesure dans la gamme utile de 0 V / 15 V (*Figure 43a*). Une nouvelle campagne de mesure avec le retrait de la diode Zener a permis de confirmer son effet avec cette fois une linéarité parfaite entre la tension appliquée en entrée de la jauge et la tension mesurée en entrée du CAN (*Figure 43b*). Ici le pont diviseur a été à nouveau réajusté de façon à avoir une division par 8.

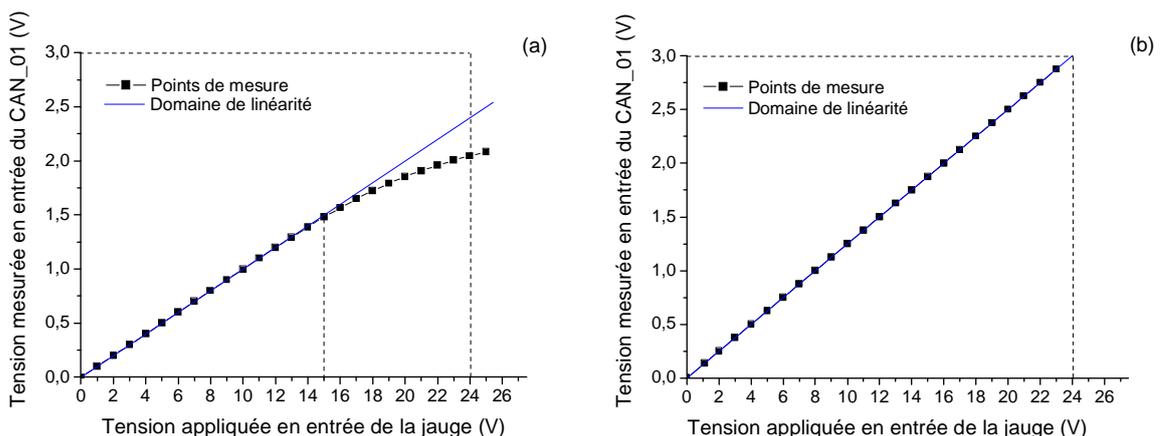


Figure 43. Mesures avec une diode Zener comme protection en entrée du CAN dédié à la mesure de la tension (a) et mesures sans protection (b).

Ce premier dispositif de protection n'étant pas satisfaisant, une diode (*D2*) a été ajoutée en entrée du convertisseur et reliée à la tension d'alimentation du microcontrôleur (*annexe 3*). Les nouvelles mesures effectuées à partir de ce montage sont tout à fait correctes puisque l'on constate alors une linéarité parfaite du pont diviseur jusqu'au-delà de 3,2 V, suivi d'un effet d'écrêtage de la tension en entrée du CAN par la diode (*Figure 44*). La tension en entrée du CAN tend alors vers une valeur asymptotique de 3,8 V, qui correspond à la somme de la tension d'alimentation du microcontrôleur (3,2 V) et de la tension de la diode lorsque celle-ci est passante (0,6 V). La diode joue donc parfaitement son rôle de protection de l'entrée du CAN sans altérer la qualité des mesures sur toute la plage de mesure. Pour les besoins de l'expérience, il est à noter que le diviseur de tension a ici été abaissé à une division par 5, permettant de visualiser ainsi l'effet de la diode sans pour autant devoir appliquer des valeurs de tension en entrée de la jauge très élevées.

³⁶ Mesures de la tension appliquée : HP34401A ; mesures de la tension en entrée du CAN : Fluke 183.

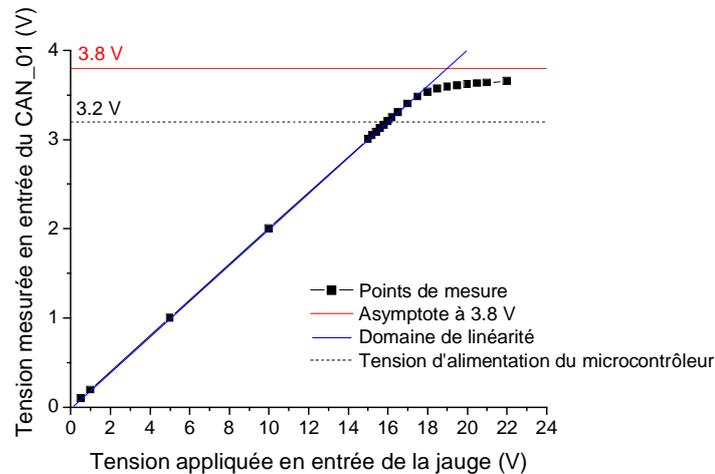


Figure 44. Mesures avec une diode comme protection en entrée du CAN dédié à la mesure de la tension.

On soulignera pour finir que les données présentées dans chacune des figures ci-dessus ont été mesurées sur la jauge sans microcontrôleur ni émulateur, et donc sans le bruit potentiellement apporté par ces organes. S'il a pu être constaté à l'oscilloscope que l'émulateur constitue une source de bruit susceptible d'altérer les mesures effectuées par la jauge, perturbations du reste observées en pratique, il est à noter que l'utilisation du microcontrôleur permet en revanche de s'affranchir totalement de cette source d'erreur.

Malgré l'étalonnage des mesures de tension, les premières mesures réalisées sur un banc de test (potentiostat / galvanostat BaSyTec) au cours du cyclage d'une batterie ont révélé une forte imprécision due à la résistance ohmique des câbles (*Figure 45a*). On peut en effet observer dans cette figure, qui présente un cycle de décharge / charge complet entrecoupé de périodes de relaxation, que la mesure de tension durant ces phases de repos est alors tout à fait correcte, ce qui confirme que le problème de mesure sous courant est bien lié à la résistance ohmique des câbles. Le montage actuel de la jauge permet en effet de s'affranchir uniquement de la surtension ohmique du câble associé à la borne positive, par le biais d'une sonde de potentiel (*P11*) reliée directement à la borne positive de la batterie. Le schéma électrique de la jauge ne permet pas d'en faire autant avec la borne négative. A ce niveau, l'utilisation d'une sonde de potentiel reliée à la borne négative de la batterie et d'un amplificateur différentiel, pour amplifier la différence de potentiel entre les 2 sondes de potentiel, permettrait de réaliser un montage à 4 points de mesure pour s'affranchir totalement des surtensions ohmiques dues à la connectique. Dans le cadre de cette étude de faisabilité, le problème a été résolu plus simplement en intégrant la résistance ohmique de la connectique dans la mesure de la tension au niveau de la programmation elle-même. Cette résistance a été déterminée à partir du courant appliqué et de la différence entre les tensions mesurées par la jauge et le BaSyTeC. La valeur obtenue de 30 mΩ a été couramment utilisée au cours de ce travail, dans la mesure où le montage et les câbles n'ont pas été modifiés par la suite. Les mesures de potentiel par la jauge sont alors tout à fait correctes (*Figure 45b*).

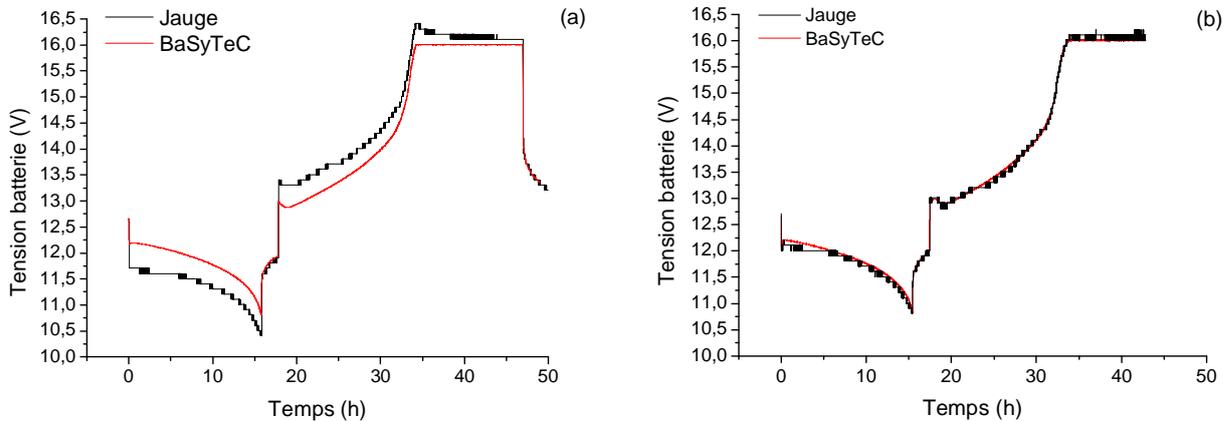


Figure 45. Mesures de tension au cours d'un cycle de décharge / charge, altérées par la chute ohmique des câbles (a), puis après la prise en compte de cette résistance (b).

2.2.2. Mesure du courant

Le courant est mesuré par le circuit intégré MAX472 (*IC1*) à partir de la tension mesurée aux bornes d'un shunt (*R1*) de $33\text{ m}\Omega$. Tension et courant sont reliés de façon linéaire sur le domaine d'utilisation du shunt. Ce dispositif permet de mesurer le courant dans une gamme comprise entre $-10,0\text{ A}$ et $10,0\text{ A}$, avec une précision de 100 mA . On soulignera ici que la précision de la mesure du courant est capitale puisqu'elle conditionne la précision des ampères-heures chargés et/ou déchargés, et donc la précision du diagnostic d'état de charge et d'état de santé des batteries. Dans cette étude de faisabilité prévue pour être testée et validée à des régimes de courant de l'ordre de $C_{10}/10$ (correspondant approximativement à 10 heures de décharge), l'intégration d'une erreur de $0,1\text{ A}$ pendant 10 heures entraîne une erreur de 1 Ah sur la capacité ce qui, rapportée aux 50 Ah et plus des batteries testées, donnent une erreur inférieure à 2% . La précision de 100 mA obtenue sur la valeur du courant est donc dans ce cas tout à fait suffisante pour évaluer l'état de charge à 10% près.

Indiquons par ailleurs que la tension aux bornes du shunt est une valeur algébrique dont le signe dépend du sens de circulation du courant (charge ou décharge de la batterie). Or, les CAN du microcontrôleur ne peuvent traiter que des tensions positives comprises entre 0 V et 3 V . Aussi le circuit intégré MAX472 est-il doté d'un étage redresseur permettant d'obtenir la valeur absolue de la tension aux bornes du shunt, tandis qu'une de ses broches permet d'apprécier le signe du courant pour les besoins de l'algorithme ampère-heure-métrique. Le choix a été fait d'indiquer ici négativement le courant de décharge et positivement le courant de charge, sachant que cette indication se limite à l'affichage puisque le microcontrôleur opère uniquement avec des nombres positifs.

Notons enfin qu'un potentiomètre (*P3*) permet de calibrer le courant mesuré, et qu'une diode (*D3*) permet de protéger le CAN dédié à la mesure du courant des pics de tension éventuels. Comme dans le cas des mesures de tension, cette protection initialement assurée par une diode Zener, entre la sortie du potentiomètre (*P3*) et la masse, a nécessité quelques modifications. Lors d'une première série de mesures³⁷, l'effet de la diode Zener sur la plage de mesure du courant a pu être identifié de façon analogue au cas des mesures de tension (*Figure 46a*), à savoir une perte de linéarité à partir

³⁷ Mesures du courant : Fluke 187 ; mesures de la tension en entrée du CAN : Fluke 183.

2. Le développement du circuit imprimé (partie « hardware »)

d'une certaine valeur critique. Ces mesures permettent de vérifier également que les valeurs de tension en entrée du CAN sont bien identiques pour des valeurs de courant identiques et de signe opposé, le signe du courant étant donné par le circuit intégré utilisé. Une nouvelle campagne de mesures sans diode Zener a permis d'obtenir une linéarité parfaite sur la plage de mesure complète (Figure 46b). Finalement, comme pour la mesure de la tension, la diode (D3) permet de protéger le convertisseur dédié à la mesure du courant, tout en conservant la linéarité sur toute la plage de mesure.

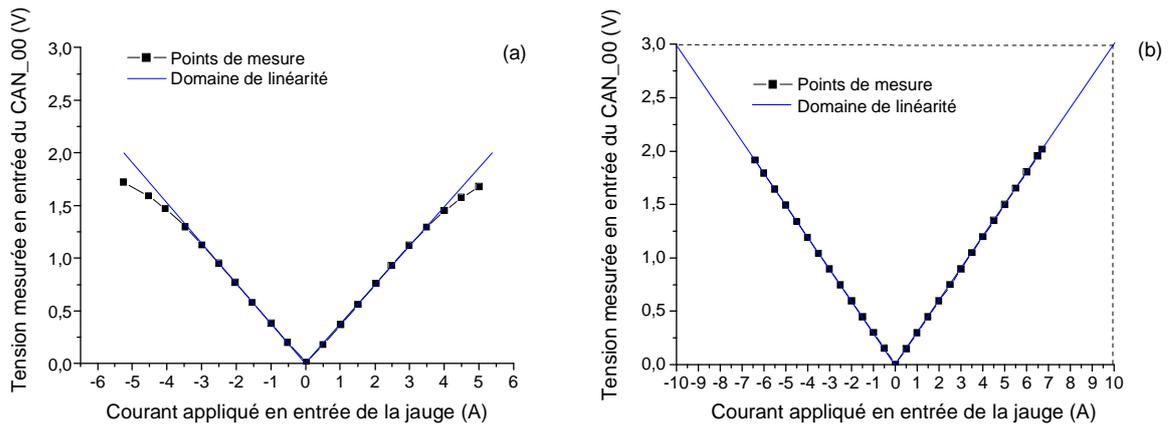


Figure 46. Mesures avec une diode Zener comme protection en entrée du CAN dédié à la mesure du courant (a) et mesures sans protection (b).

Les premières mesures réalisées sur le banc de test BaSyTeC en cours de cyclage ont montré un écart entre les valeurs du courant mesurées par les deux appareils, qui reste cependant faible (0,2 A) par rapport à la précision de la jauge (0,1 A) (Figure 47a). Cet écart est uniquement observé en décharge alors que le courant de décharge et le courant de charge sont en principe ici identiques. Le mode de fonctionnement de la jauge et la symétrie parfaite obtenue en fonction du signe du courant (Figure 47b), tendent à indiquer que l'écart de mesure constaté en décharge est imputable au BaSyTeC. Cela a été confirmé par la mesure de la valeur du courant à partir de la loi d'ohm sur deux shunts étalons (100 mΩ puis 10 mΩ), qui montre que la valeur correcte est bien celle indiquée par la jauge. Enfin, de nouveaux essais réalisés sur une autre voie du BaSyTeC et sans aucune modification de la jauge montre une correspondance parfaite entre les valeurs (Figure 47b), ce qui confirme à nouveau un problème d'étalonnage de certaines voies du banc de test lui-même.

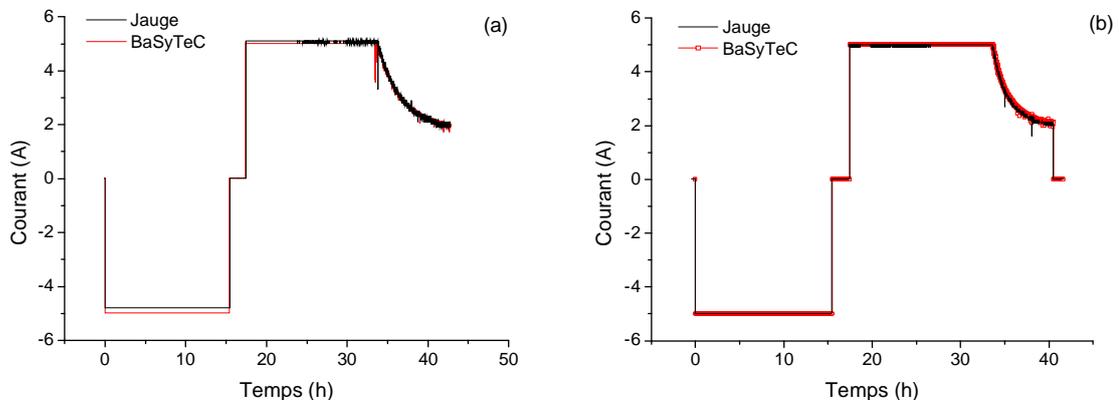


Figure 47. Mesures du courant au cours d'un cycle de décharge / charge, sur la voie CH03 du BaSyTeC (a), puis sur la voie CH01 (b).

On soulignera ici à nouveau que la mesure du courant est tout à fait primordiale au niveau de l'algorithme, puisqu'elle est à la base, avec la fréquence d'échantillonnage, de l'intégration des quantités d'électricité chargées et déchargées. Les figures précédentes permettent du reste de valider la fiabilité de la fréquence d'échantillonnage, de par la coïncidence des temps depuis l'origine jusqu'au-delà de 40 heures dans ces exemples (*Figure 45, Figure 47*).

2.2.3. Mesure de la température

La mesure de la température est effectuée à l'aide du capteur de température LM335Z (*IC4*). On obtient aux bornes de ce circuit intégré une tension image de la température, pouvant être comprise entre -40 °C et +100 °C avec une précision de 1 °C, la sensibilité de l'appareil étant de 10 mV/°C. Néanmoins, le CAN utilisé échantillonnant sur 8 bits et la gamme de tension d'entrée étant restreinte à 0 V / 3 V, la gamme de température a été ici volontairement restreinte entre -20 °C et +60 °C afin de conserver une précision de l'ordre de 1 °C. La figure ci-dessous permet d'illustrer la correspondance théorique qui existe entre la température et la tension en entrée du CAN dédié à cette mesure.

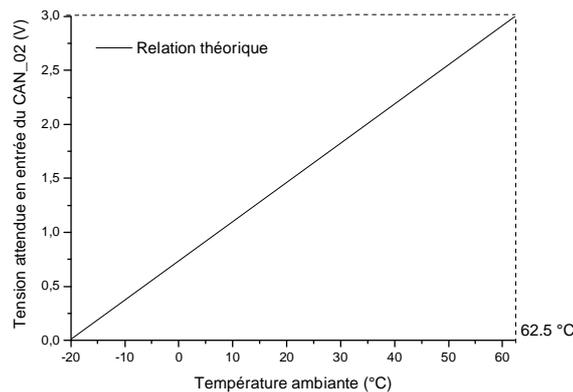


Figure 48. Correspondance théorique entre la tension mesurée en entrée du CAN et la température ambiante.

Comme pour les mesures de courant et de tension, un potentiomètre (*P2*) permet d'ajuster la température mesurée. En revanche, cette mesure n'a pas fait l'objet d'un véritable calibrage au sens propre du terme, qui nécessiterait en effet l'utilisation de thermocouples étalonnés et l'utilisation d'une enceinte climatique capable de faire varier la température dans la gamme indiquée ci-dessus. On soulignera toutefois que l'utilisation de la température au sein de l'algorithme ne nécessite pas une aussi grande précision que celle du courant ou encore de la fréquence d'acquisition des mesures. Une précision de l'ordre de 5 °C restant tout à fait acceptable pour un diagnostic de l'état de charge à 10 % près (§ 1.2.1.2), un travail de calibrage supplémentaire pour la mesure de la température n'est donc pas indispensable selon nous, au stade de faisabilité actuel de la jauge. On notera pour finir que le problème de protection du CAN ne s'est pas posé dans ce cas, puisqu'il n'y a aucune raison d'avoir des sauts de tension en entrée du CAN dans ce cas.

2.3. LE COUT ET LA CONSOMMATION DE LA JAUGE

2. Le développement du circuit imprimé (partie « hardware »)

Le coût et la consommation d'énergie de la carte n'ont pas fait l'objet d'un travail spécifique. Une optimisation de ces deux paramètres pourrait donc être obtenue par le choix des composants comme par l'optimisation du code de programmation. Le coût actuel de la jauge est d'environ 80 € : 60 € pour l'ensemble des composants et 20 € pour la réalisation du circuit imprimé une fois le premier circuit réalisé. Quant à sa consommation, elle est de l'ordre de 10 mA sans activation de la lumière de l'écran, et de 80 mA avec la lumière activée (*Tableau 10*). La consommation élevée de l'écran éclairé nous a tout de même conduit à activer la lumière uniquement sur des périodes de 5 secondes à chaque fois que l'un des boutons est actionné, l'écran sans lumière étant par ailleurs tout à fait lisible en plein jour. La consommation moyenne de la jauge reste ainsi inférieure à 20 mA la plupart du temps, ce qui est tout à fait acceptable. La mesure du courant de consommation de la jauge a été effectuée dans différentes conditions de fonctionnement. Le tableau ci-dessous dresse un récapitulatif de ces mesures :

Tableau 10. Consommation de la jauge mesurée dans différentes conditions d'utilisation de la jauge.

| | Consommation mesurée en mA (précision de la mesure ± 1 mA) | | |
|--------------------------------|---|--|---|
| | LED et LCD éteints | avec LED allumée (clignote chaque seconde) | avec LCD allumé (durant 5 s quand un bouton est activé) |
| Jauge + Emulateur | 10 | 15 | 115 |
| Jauge + Microcontrôleur | 15 | 20 | 80* |

*Cette baisse de la consommation du LCD par rapport au cas (jauge + émulateur) provient d'une diminution de son éclairage par un simple réglage manuel.

Il a enfin été vérifié que la liaison RS232 n'affecte pas du tout ces valeurs, résultat attendu puisqu'une alimentation externe a été prévue précisément pour que la récupération des données n'affecte pas le fonctionnement de la jauge.

3. LE DEVELOPPEMENT DU LOGICIEL (PARTIE « SOFTWARE »)

Le développement du programme a été réalisé à partir du logiciel *Keil μ Vision3* en langage C++, et de l'émulateur *KEIL EPM900* (Photo 6) qui permet à la fois de simuler le fonctionnement du microcontrôleur choisi et d'y graver ensuite le programme développé.



Photo 6. Emulateur utilisé pour développer et graver le programme de la jauge.

Il est important de souligner que le programme de la jauge comprend non seulement l'algorithme de calcul (évaluation du SOC, du SOH et du temps de décharge restant), mais aussi les instructions spécifiques aux mesures (tension, courant et température), aux commandes usuelles (gestion de l'affichage, configuration des valeurs initiales), ainsi qu'au protocole de communication RS232. Les différentes variables du programme sont présentées en annexe 5, et le programme lui-même est donné en annexe 6. De nombreuses explications étant mentionnées sous forme de commentaires tout au long du programme, nous apporterons dans ce paragraphe uniquement des informations relatives aux diverses fonctionnalités et modes de fonctionnement de la jauge, sans pour autant revenir sur le principe même de l'algorithme, lui-même largement décrit au premier paragraphe de ce chapitre.

3.1. LA GESTION DE L’AFFICHAGE

3.1.1. Menu principal

Le premier bouton poussoir (*S1*) permet de faire défiler un menu composé des 10 paramètres indiqués dans le tableau ci-dessous (*fonctions 'write_page' et 'update' dans le programme donné en annexe 6*).

Tableau 11. Menu de la jauge.

| Menu | Définition | Valeurs affichées et précisions |
|-------------------|---|---|
| 1. Remaining time | Réserve de temps d'utilisation disponible | h : min \pm 6 min ou en jour si \geq 24 h |
| 2. SOC | Etat de charge | Barre-graphe ; 0 / 100 % \pm 10 % |
| 3. SOH | Etat de santé | Barre-graphe ; 0 / 100 % \pm 10 % |
| 4. Voltage | Tension de la batterie | 0,0 V / 24,0 V \pm 0,1 V |
| 5. Current | Courant de charge (>0) ou de décharge (<0) | -10,0 A / 10,0 A \pm 0,1 A |
| 6. Power | Puissance de charge (>0) ou de décharge (<0) | -240 W / 240 W \pm 1 W |
| 7. Temp | Température ambiante | -20 °C / 60 °C \pm 1 °C |
| 8. Cref(t0) | Capacité totale de référence à l'instant initial (t0) | 0 Ah / 255 Ah \pm 1 Ah |
| 9. Cref(t) | Capacité totale de référence à l'instant (t) | 0 Ah / 255 Ah \pm 1 Ah |

3. Le développement du logiciel (partie « software »)

| | | |
|----------|-----------------------------------|--------------------------|
| 10. C(t) | Capacité restante à l'instant (t) | 0 Ah / 255 Ah \pm 1 Ah |
|----------|-----------------------------------|--------------------------|

L'Option 2 permet de limiter ce menu aux sept premiers paramètres, les valeurs de capacité ne constituant pas un intérêt particulier pour l'utilisateur. En revanche, celles-ci nécessitent d'être renseignées lors de la mise en service de la jauge comme nous allons le préciser par la suite. On notera enfin que la navigation dans ce menu n'altère en rien le fonctionnement de la jauge.

3.1.2. Initialisation des paramètres d'entrée

Le dernier bouton poussoir (S4) permet d'entrer dans la fonction « setup », ou fonction d'initialisation des paramètres d'entrée (fonction 'setup' dans le programme donné en annexe 6). Contrairement à l'utilisation du menu déroulant, l'activation de cette fonction entraîne un arrêt de l'algorithme ainsi qu'une réinitialisation de chacune des valeurs lors du retour au menu principal, correspondant également à la reprise du fonctionnement de la jauge. Son utilisation est donc réservée exclusivement à la mise en service de la jauge ou après une mesure spécifique de la capacité (équivalent alors à un calibrage manuel).

La poussée répétée de ce bouton permet d'afficher successivement « Cref(t0) », « Cref(t) » et « C(t) » (signification donnée dans le Tableau 11), et d'en fixer les valeurs respectives à l'aide des boutons (S2) et (S3) (réglage lent), voire (S2+S1) et (S3+S1) (réglage rapide). Ces différentes valeurs de capacité varient de 0 à 255 Ah par pas de 1 Ah. Une dernière poussée du bouton (S4) permet la prise en compte des nouvelles valeurs et le retour au menu principal.

On précisera de nouveau à ce niveau que la valeur de ces différents paramètres peut être renseignée de façon approximative sans que cela ait une influence significative sur l'évaluation de l'état de charge, du moins après quelques cycles. En effet, le principe de calibrage de la jauge permet de réajuster les valeurs de « Cref(t) » et de « C(t) » automatiquement aux bonnes valeurs après un ou deux calibrages. En revanche, la valeur de « Cref(t0) » est plus critique, puisqu'elle constitue une valeur de référence constante sur toute la durée de vie de la batterie. Afin de s'affranchir d'une éventuelle valeur de départ erronée, nous avons donc ajouté une option permettant de réajuster cette valeur à une valeur moyenne de capacité mesurée sur les 5 premiers cycles (§ 1.2.3).

3.1.3. Affichage de l'état de charge et de l'état de santé

L'état de charge et l'état de santé sont affichés sous forme de barre-graphe, comme le spécifie le tableau ci-dessous (fonction 'bargraph' dans le programme donné en annexe 6).

Tableau 12. Affichage du SOC et du SOH à l'écran.

| SOC / SOH | Affichage écran |
|---------------|---------------------|
| de 0 à 4 % | £ £ £ £ £ £ £ £ £ £ |
| de 5 à 14 % | £ £ £ £ £ £ £ £ £ £ |
| de 15 à 24 % | £ £ £ £ £ £ £ £ £ £ |
| de 25 à 34 % | £ £ £ £ £ £ £ £ £ £ |
| (...) | (...) |
| de 85 à 94 % | £ £ £ £ £ £ £ £ £ £ |
| de 95 à 100 % | £ £ £ £ £ £ £ £ £ £ |

Comme il a été mentionné précédemment (§ 1.2.3), les valeurs d'état de charge et d'état de santé affichées sont toujours comprises entre 0 % et 100 %. Nous pensons en effet qu'il n'est pas judicieux d'indiquer des valeurs supérieures à 100 % ou bien encore négatives, l'utilisateur n'étant pas en mesure d'en apprécier le sens.

3.1.4. Estimation de la réserve de temps de décharge restant

La réserve de temps de décharge restant est l'une des informations les plus pratiques et donc la plus attendue par l'utilisateur. Une fois déterminée la capacité disponible $C(t)$ à l'instant t , l'évaluation du temps de décharge restant t_r n'est plus qu'une formalité :

$$t_r = C(t)/I \quad (107)$$

avec :

t_r : le temps restant en [h] ;

$C(t)$: la capacité restante en [Ah] ;

I : l'intensité du courant de décharge en [A].

Une question se pose alors néanmoins au niveau de la valeur du courant : quelle valeur lui attribuer, puisqu'il s'agit ici en fait d'une prédiction de ce qu'il sera à l'avenir ? Que prendre également lorsque la batterie est en charge ou bien encore au repos ? Lorsque la batterie est en décharge, il paraît logique de prendre la valeur du courant instantané, ou encore une valeur moyenne comme nous l'avons fait sur la dernière minute afin de s'affranchir de brusques variations. Pour ce qui est du cas de la charge comme du repos, nous avons choisi de considérer par défaut le courant comme équivalent au courant nominal, c'est-à-dire jusqu'à présent équivalent au courant $C_{10}/10$. En toute logique, cette valeur nécessiterait d'être ajustée à la valeur moyenne du courant de chaque application.

Pour des raisons pratiques, une précision de 6 minutes (soit 0,1 heure) a été choisie pour indiquer ce temps de décharge restant lorsque celui-ci est inférieur à 24 heures, et un affichage en jour avec 1 décimal a été adopté dès qu'il excède 24 heures.

Il est enfin important de souligner que lorsque le courant de décharge I varie, la capacité disponible $C(t)$ devrait être fortement modifiée en raison de l'influence de I sur $C(t)$ (loi de Peukert), ce qui n'est pour autant pas le cas ici grâce au principe de l'algorithme utilisé. En effet, l'influence du courant est ici reportée sur les quantités d'électricité chargées ou déchargées, si bien qu'elle est parfaitement nulle sur $C(t)$! Par contre, la valeur du temps restant t_r dépend fortement de la valeur de I , d'après la relation (107), d'où l'utilité d'utiliser une valeur moyenne du courant plutôt qu'une mesure instantanée. On notera toutefois que ces variations de t_r ne sont au fond pas pénalisantes puisqu'elles traduisent une réalité tout à fait concrète pour l'utilisateur : plus il consomme, plus sa réserve d'énergie s'amenuise rapidement.

3.2. LA GESTION DE L'ALGORITHME

3.2.1. Fréquence d'échantillonnage

Comme il a déjà pu être indiqué, la fréquence d'échantillonnage constitue un point crucial au sein d'un algorithme ampère-heure-métrique. Aussi ce point a-t-il fait l'objet d'attentions particulières. La première a été de recourir à une horloge externe dont la précision n'est pas altérée par la température ambiante (§ 2.3.3.). La seconde a consisté à optimiser la régularité temporelle de la boucle principale, et par suite la régularité de la période d'échantillonnage des différentes mesures (courant, tension et température). Si une instruction 'delay(x)', x correspondant à un temps, permet de mettre le microcontrôleur en attente et par ce biais d'ajuster le temps de boucle du programme en disposant par exemple cette instruction en fin de séquence, cette méthode reste toutefois imprécise. Aussi a-t-il été préféré d'utiliser un compteur propre à l'horloge externe permettant de disposer d'un temps de délai extrêmement précis, égal à 2,6 ms (mesure à l'oscilloscope), et répété alors le nombre de fois nécessaire pour prolonger et ajuster la durée de la boucle principale à la valeur choisie comme pas de temps de base. Nous avons choisi de fixer ce pas de temps élémentaire à une seconde, afin de faciliter l'intégration des quantités de charge en ampères-secondes puis en ampères-heures. Soit d la durée propre à la boucle principale sans délai, mesurée à l'aide d'un oscilloscope, le nombre x de fois qu'il faut répéter le délai de 2,6 ms est alors donné par la simple relation :

$$x = (1000 - d) / 2,6 \quad (108)$$

le pas de temps souhaité étant ici de 1 seconde, soit 1000 ms.

La valeur de x est bien entendu à réajuster à chaque fois que des modifications significatives sont apportées au programme, susceptibles d'en modifier la durée d'exécution. Lors d'un des derniers calibrages de x , la durée d était égale à 496 ms, de sorte que x a été fixé à 194.

3.2.2. Filtrage et moyenne des valeurs mesurées

La conversion analogique-numérique revient à une discrétisation du signal continu, dans notre cas sur 1 octet (8 bits) soit encore 256 valeurs. Pour la mesure de tension par la jauge, la gamme de tension à mesurer définie sur 0 V / 24 V correspond ainsi aux valeurs entières comprises de 0 à 255, de sorte que la résolution (distincte de la propre résolution du CAN) est ici de 94 mV par pas de quantification ou ADU pour Analog to Digital Unit en anglais. Cette résolution étant tout juste inférieure à la précision que l'on souhaite afficher (100 mV), cela s'est initialement traduit en pratique par une variation de la valeur mesurée affichée sur deux voire trois valeurs. Afin de stabiliser cette mesure, un filtrage numérique a donc été utilisé consistant ici à moyenner la valeur affichée sur 32 mesures préalables, effectuées bien entendu en un temps largement inférieur à la fréquence d'acquisition fixée à 1 seconde³⁸ (*fonction 'meas2' dans le programme donné en annexe 6*). Si la résolution est de 39 mA/ADU pour ce qui est de la mesure du courant et de 0,3 °C/ADU pour la température, ne nécessitant donc pas de précaution particulière, un filtrage numérique identique à celui utilisé pour la mesure de la tension a néanmoins été utilisé pour chacune de ces deux grandeurs.

Par ailleurs, si des problèmes de bruit d'ordre analogique ont également pu être rencontrés initialement sur les mesures effectuées par la jauge, ceux-ci venaient néanmoins exclusivement de l'émulateur, de sorte que le passage à l'utilisation du microcontrôleur a suffi pour ne plus avoir ce type de perturbation des mesures.

Enfin, indiquons ici que pour les besoins de l'algorithme, des valeurs moyennes du courant, de la tension et de la température, sont également calculées sur une minute, soit encore sur 60 valeurs puisque la fréquence d'échantillonnage a été fixée à 1 seconde. Les valeurs moyennes de I, U et T

³⁸ La durée des 32 acquisitions multipliées par trois (tension, courant et température) et du calcul de la moyenne pour ces trois grandeurs est inférieure à 4 ms pour le microprocesseur utilisé (mesuré à l'oscilloscope).

sont de plus remises à jour chaque seconde à partir des 60 secondes (et donc des 60 valeurs) précédentes (*fonction 'average' dans le programme donné en annexe 6*). Des espaces sont pour cela attribués au sein de la mémoire vive RAM afin d'enregistrer les 60 dernières valeurs de chacune des 3 grandeurs. Nous avons ici veillé à pondérer ces moyennes arithmétiques par le nombre exact de valeurs enregistrées lorsque les 60 valeurs ne sont pas encore toutes enregistrées, lors de la mise en route de la jauge par exemple. Ce cas intervient également lors d'une réinitialisation des 60 dernières valeurs de courant ou de tension après un changement de signe du courant, ce qui permet d'éviter de moyenner des valeurs de courant ou de tension tandis que le courant n'a pas le même signe, ce qui n'aurait en effet aucun sens physique. Si ces cas sont relativement peu fréquents dans l'application concernée, ce mode de fonctionnement permet tout de même une plus grande rigueur, sans pour autant perdre la moindre information lors de la réinitialisation des valeurs puisque les quantités d'électricité continuent d'être intégrées chaque seconde.

Ces valeurs moyennes peuvent alors être utilisées dans la définition des critères de fin de charge ou de fin de décharge, dans le calcul des coefficients d'équivalence ou encore dans celui du temps de décharge restant. Dans le cas d'applications pour lesquelles le régime du courant serait particulièrement instable – ce qui n'est en principe pas le cas des applications photovoltaïques – le temps de décharge restant pourrait alors être établi à partir d'une valeur du courant moyenné sur une durée plus longue, de 5 à 15 minutes par exemple.

4. LA VALIDATION DU FONCTIONNEMENT DE LA JAUGE

4.1. LES PREMIERS RESULTATS OBTENUS

Il est aussi difficile de valider l'évaluation de l'état de charge d'une batterie qu'il est difficile d'en déterminer l'état de charge. Cela apparaîtra pour certains comme une évidence, tandis que d'autres y verront simplement une façon insidieuse de vouloir brouiller les pistes. Pourtant, la question se pose au moment de valider notre algorithme : comment s'assurer de la validité du diagnostic d'une grandeur dont nous ne disposons d'aucun autre moyen fiable pour l'évaluer ? Il est parfois d'usage dans la littérature de tracer l'évolution du diagnostic d'état de charge établi avec la tension mesurée. Comme nous le savons, l'indication donnée par la tension est cependant insuffisante pour déterminer l'état de charge (*chapitre 2 § 2.2.2*), si bien que la correspondance entre les deux grandeurs se résume finalement à la comparaison des seuils SOC = 0 et SOC = 1. Il est stupéfiant de constater du reste, dans une littérature particulièrement abondante sur le sujet, la quasi totale absence de résultats permettant de valider les algorithmes développés.

L'état de charge reste une notion relative. Il faut donc commencer par rappeler par rapport à quoi cette grandeur est déterminée. Est-ce par rapport à une capacité théorique, maximale, disponible, pratique, etc. ? Dans notre cas, les choses sont relativement simples, puisque nous déterminons l'état de charge par rapport à une capacité de référence fixe, sensée évoluer uniquement avec l'état de santé. Ensuite, dans le cas de notre algorithme, il faut encore distinguer l'état de charge indiqué à l'utilisateur et celui qui est calculé en fonction de cette capacité de référence. L'algorithme développé permet en effet de choisir d'indiquer SOC = 0 (respectivement SOC = 1) à partir d'un critère donné, tout en permettant à la décharge (respectivement à la charge) d'être poursuivie et aux ampères-heures de continuer d'être intégrés, sans que cela n'ait d'incidence ni même de lien avec une erreur de diagnostic. Un bon moyen pour s'assurer de la validité de l'algorithme consiste alors à fixer les critères d'indication de SOC = 0 et SOC = 1 identiques aux critères utilisés pour gérer la batterie. Dans ce cas, et dans ce cas seulement, le décalage entre le diagnostic établi et l'atteinte du critère est en effet significatif de l'erreur de diagnostic. Si cela est facile à mettre en place en décharge en considérant une valeur de tension de fin de décharge, cela s'avère déjà plus délicat en fin de charge lorsqu'une tension fixe (dite de floating) est utilisée. Il faut alors s'en remettre par exemple à l'évolution du courant de charge. En fin de compte, le meilleur moyen de s'assurer de la validité de l'algorithme dans notre cas consiste à s'affranchir de l'indication de SOC = 0 ou SOC = 1 à partir de ces critères arbitraires, et de considérer uniquement le diagnostic établi par rapport à la capacité de référence. L'erreur de diagnostic est alors identifiable en considérant la différence entre la capacité de référence utilisée au cours du fonctionnement de la batterie et le calibrage de la capacité de référence une fois la fin de charge ou fin de décharge effective, cette nouvelle capacité de référence étant par principe donnée comme la nouvelle valeur en vigueur. Une fois encore, le changement de cette grandeur peut être significatif d'une évolution réelle de la capacité de la batterie et non d'une erreur de diagnostic (dégradation ou réhabilitation). Un suivi de la capacité de la batterie, par un test de capacité, permet néanmoins de déterminer s'il y a ou non évolution de la capacité.

Aussi le calcul d'erreur suivant permet-il d'évaluer l'erreur sur l'état de charge :

$$\varepsilon(\%) = \frac{C_{\text{calibrage}}(n+1) - C_{\text{calibrage}}(n)}{C_{\text{calibrage}}(n)} \quad (109)$$

où $C_{\text{calibrage}}$ est la valeur de capacité de référence entrée initialement par l'utilisateur puis calibrée par la jauge.

La seule expérience de validation réalisée à présent a consisté à entrer comme consigne initiale la capacité nominale donnée par le constructeur (50 Ah) pour une des batteries Fulmen Solar Bloc préalablement testées (§ 1.2.1). 10 cycles ont alors été réalisés successivement, à 5 A jusqu'à 10,8 V

4. La validation du fonctionnement de la jauge

en décharge, et à 5 A jusqu'à 16 V puis à tension constante à 16 V en fin de charge, la quantité totale rechargée étant fixe ici, 100 Ah, ce qui correspond à peu de chose près à 1,3 fois la capacité déchargée. Cette dernière n'étant pas fixe, un ajustement de la quantité d'ampères-heures chargée aurait donc été préférable pour un fonctionnement optimal de la jauge.

D'après les expériences préalables, nous savions que la batterie utilisée ici décharge en réalité près de 80 Ah et non 50 Ah à 5 A. L'un des objectifs de cette expérience était précisément de s'assurer du bon fonctionnement de la jauge à partir d'une donnée d'entrée erronée, chose à prévoir puisque la capacité nominale est généralement la seule donnée dont dispose l'utilisateur. Les résultats obtenus (*Figure 49*) indiquent comme attendu une erreur grossière (36 %) au cours de la première phase de décharge, en raison de l'erreur commise sur la capacité de référence. Puis la capacité de référence se réajuste pour atteindre très rapidement une valeur stable. L'erreur ne dépasse alors plus les 10 % et est même comprise ensuite dans la gamme des 5 %.

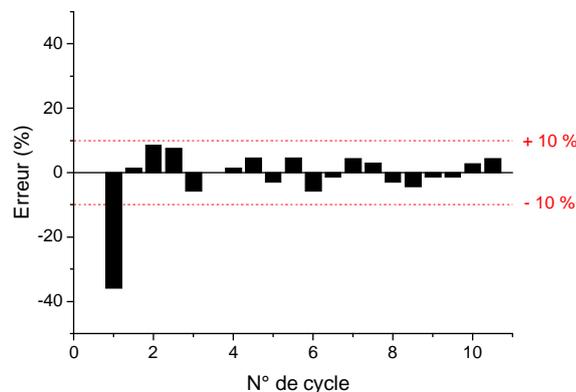


Figure 49. Suivi de l'erreur sur la capacité de référence fixe (et donc sur l'état de charge) au cours de 10 cycles de charge / décharge complets et réalisés à C/10.

La comparaison de la capacité mesurée sans coefficient d'équivalence par le BaSyTeC avec la capacité mesurée par la jauge avec les coefficients utilisés dans l'algorithme (*Figure 50*), montre comment, à partir de la donnée initiale erronée de 50 Ah entrée par l'utilisateur, la jauge s'adapte à la capacité réellement déchargée à 5 A qui est ici de 80 Ah environ, et réévalue ensuite la capacité de référence (fixée à C/10 dans l'algorithme actuel) à 70 Ah environ.

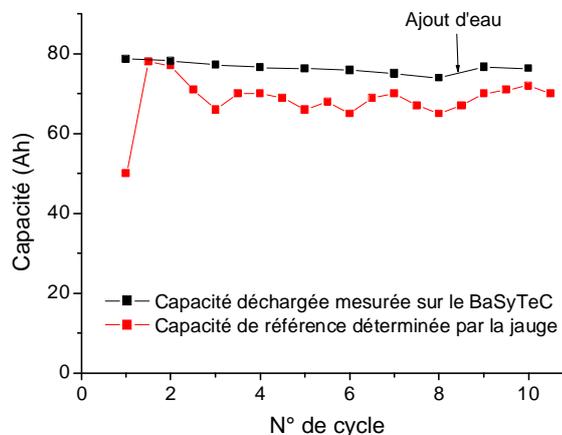


Figure 50. Suivi de la capacité mesurée sur le banc de test au cours de ces 10 cycles.

4.2. LES PERSPECTIVES

Il reste à valider la fiabilité de la jauge dans des conditions d'utilisation très irrégulières, ainsi que pour des régimes de courant très faibles, de l'ordre de $C_{100}/100$, comme ceux rencontrés dans les applications photovoltaïques. Des courants de l'ordre de $C_{10}/10$ ont jusqu'à présent été utilisés afin de réduire la durée des expériences. Ceci étant, le passage à de très faibles courants doit être précédé de quelques adaptations. La mesure du courant est en effet actuellement donnée à 100 mA près, ce qui, intégré sur 100 h de décharge au cours d'une décharge complète, aboutit à une imprécision de l'ordre de 10 Ah, soit de 10 % une fois ramenée à 100 Ah ! La résolution de la mesure du courant étant, pour la gamme de courant mesurée et le CAN 8 bits utilisé, de 39 mA/ADU (§ 3.2.2), il est possible de ramener la précision de la mesure du courant à 50 mA. Sur une décharge de 100 h, on tombe alors à une marge d'erreur de 5 %, plus acceptable pour indiquer l'état de charge à 10 %, bien qu'encore élevée. Idéalement, il va de soi qu'un CAN 12 bits ou 16 bits serait à ce niveau préférable, pour permettre de donner le courant avec une précision par exemple de 10 mA.

Une fois l'état de charge des batteries correctement évalué en cours d'utilisation au sein des applications photovoltaïques, il devient alors possible d'entrevoir une gestion des batteries à partir du diagnostic établi. La prochaine étape de ce travail devrait donc s'orienter vers un couplage jauge / régulateur. Si ce couplage apparaît de prime abord délicat, du fait que la jauge se calibre elle-même à partir des seuils du régulateur, une façon astucieuse de procéder serait de s'appuyer sur le concept du nouveau régulateur développé par Trama TecnoAmbiental dans le cadre du projet européen ABLE et coordonné par le GENEC [178, Lemaire-Potteau et al., 2005]. Le principe de ce régulateur, innovant à plusieurs égards dont celui d'être indissociable de la batterie, consiste à autoriser une certaine quantité d'électricité journalière à l'utilisateur (10 % de la capacité totale de la batterie par exemple) en fonction de l'historique électrique de la batterie (selon par exemple le nombre de seuils hauts atteints au cours de la dernière semaine). La solution que nous proposons serait de fixer cette quantité d'électricité journalière autorisée en fonction du SOC évalué par la jauge, c'est-à-dire par rapport à la capacité disponible totale et noté ici pour cette raison SOC_{tot} . Un second diagnostic d'état de charge pourrait en effet être défini par ailleurs en fonction de la quantité journalière, noté ici SOC_{jour} . Dans une gamme du SOC_{tot} comprise par exemple entre 20 % et 80 %, le régulateur établirait la quantité d'ampères-heures disponible en fonction du SOC_{tot} et stopperait la décharge en fonction du SOC_{jour} , dont la précision serait alors optimale puisque le SOC serait ainsi défini par rapport à une quantité d'ampères-heures parfaitement maîtrisée. Cette méthode de gestion permettrait qui plus est de maintenir la précision du diagnostic pour les états de charge intermédiaires, sans nécessité d'atteindre les états de pleine charge ou de pleine décharge de façon régulière, ni avoir besoin de points de calibrage intermédiaires. Pour les autres états de charge, c'est-à-dire supérieurs à 80 % ou inférieurs à 20 %, le régulateur se baserait sur les seuils de coupure habituels, et la jauge effectuerait son calibrage à partir de ces points de coupure.

Enfin, notons à ce niveau que le diagnostic de l'état de santé reste lui aussi perfectible, en moyennant par exemple les variations de capacité suivies dans l'algorithme actuel. Sur ce dernier point, nous pensons néanmoins qu'une approche différente de l'état de santé mériterait d'être envisagée, en fonction de l'historique électrique de la batterie et indépendamment de la capacité. A défaut de disposer alors d'une valeur quantitative de l'état de santé, une telle approche serait en effet susceptible de permettre d'indiquer, en fonction des connaissances générales des batteries plomb-acide, les actions de maintenance à réaliser pour assurer une meilleure gestion de la batterie. A titre d'exemple, la détection d'un risque d'assèchement sera suivie d'une vérification du niveau d'électrolyte, le risque de sulfatation par une charge forcée, etc. Le travail sur l'état de santé devrait être ainsi réorienté selon nous sur la base d'un ensemble d'indicateurs en fonction d'un ensemble d'actions de maintenance possibles, et non plus à travers l'évaluation d'une seule valeur qui apporte finalement peu d'information à l'utilisateur.

CONCLUSION

Les différents points soulignés dans ce chapitre permettent de mieux comprendre les raisons pour lesquelles l'ampère-heure-métrie se révèle aussi délicate à utiliser en pratique. Pour autant, une fois les différents points délicats ciblés et résolus, elle s'avère également particulièrement commode pour définir aussi bien l'état de charge que l'état de santé, ainsi que la réserve du temps d'utilisation restant.

L'évaluation de l'état d'une batterie par ampère-heure-métrie repose sur la prise en compte d'un certain nombre de paramètres dynamiques, c'est-à-dire eux-mêmes en constante évolution, que sont les conditions de fonctionnement et d'usure. Les conditions de fonctionnement sont ici prises en compte à partir de coefficients d'équivalence, eux-mêmes définis à partir de lois empiriques issues de la littérature, largement éprouvées et de nouveau approuvées par une série d'expériences retranscrites au cours de ce chapitre. Nous avons également enrichi cette approche d'un nouveau coefficient d'équivalence qui permet de prendre en compte l'effet du courant de décharge sur la charge ultérieure, et qui est selon nous essentiel pour maintenir la fiabilité de ce type d'algorithme dans le temps.

Un des avantages majeurs de l'algorithme utilisé est d'être suffisamment général pour pouvoir être facilement adaptable à l'ensemble des accumulateurs au plomb, voire facilement transférable à d'autres types d'accumulateurs électrochimiques.

Ce travail a par ailleurs été l'occasion de se confronter aux diverses difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre d'un nouvel appareil, depuis la partie « hardware » jusqu'à la partie « software ». Si la jauge actuelle nécessite encore de futurs développements, un outil est désormais opérationnel pour pouvoir implémenter facilement de nouveaux algorithmes, optimiser d'autres modes de calcul, s'adapter à des régimes de courant plus spécifiques à telle ou telle application, ou encore s'adapter à d'autres types de technologies d'accumulateurs électrochimiques. Soulignons enfin qu'une des perspectives les plus ambitieuses de ce travail consisterait à coupler désormais l'analyse des batteries à leur gestion, c'est-à-dire à coupler la jauge à un régulateur. Dans cette perspective, il apparaît intéressant d'étudier l'état de charge et l'état de santé non plus seulement en terme de capacité disponible, mais également en terme de quantité de matière active disponible, point que nous allons aborder à présent dans le prochain chapitre.

Chapitre 4.
***Méthodes d'évaluation de l'état de charge
et de l'état de santé des batteries en tant
que quantité de matière active disponible***

INTRODUCTION

En dehors des tests de capacité qui permettent d'établir de façon quantitative le vieillissement des batteries, mais qui ne sont généralement pas réalisables sur le terrain, les mesures d'impédance et l'analyse du phénomène du coup de fouet apparaissent, au vu de l'état de l'art établi au second chapitre, comme deux des voies les plus prometteuses en matière d'évaluation de l'état de santé. Des lois linéaires ont notamment été présentées, d'une part entre la résistance interne des batteries et leur capacité totale, et d'autre part entre les caractéristiques en tension du coup de fouet et la capacité totale. Aussi ce dernier chapitre est-il consacré à l'étude de ces deux nouveaux axes de recherche, rassemblés au sein d'un seul et même chapitre du fait qu'ils contribuent tous les deux à sonder l'état de la matière active des batteries.

Le premier paragraphe de ce chapitre présente les principales techniques expérimentales utilisées. Une présentation générale de la spectroscopie d'impédance électrochimique y est donnée, suivie par la description d'une méthode originale mise en œuvre pour suivre l'évolution de l'impédance haute fréquence de façon continue. Enfin, certaines informations relatives aux techniques de caractérisation ayant trait à la porosité des électrodes sont ici rappelées.

Le second paragraphe est ensuite consacré aux différentes études réalisées par spectroscopie d'impédance. Ces mesures ont été effectuées initialement sur cellules expérimentales, à partir de montages à 2 puis à 3 électrodes, avant d'être étendues au cas de batteries d'accumulateurs en série. Un intérêt particulier est ici accordé aux mesures dites haute fréquence, mesurables rapidement et pour lesquelles l'influence des conditions d'utilisation est minime, et qui, de ce fait, sont les plus à même de définir des critères de diagnostic pertinents.

Enfin, le dernier paragraphe est dédié à l'étude du coup de fouet et aux différents phénomènes avec lesquels nous avons pu le rapprocher. Initialement focalisée sur le coup de fouet observé en début de décharge, cette étude s'est ainsi ouverte plus largement à un phénomène très similaire apparaissant en début de recharge, ainsi qu'à des phénomènes dits de « double coup de fouet » et apparaissant comme une simple variation des deux phénomènes précédents.

1. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

1.1. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode de caractérisation particulièrement utile et efficace pour étudier la dynamique des processus électrochimiques aux interfaces électrode / électrolyte, en permettant de déconvoluer les phénomènes de constantes de temps différentes. Ses applications couvrent ainsi tout le large spectre de l'électrochimie, avec pour application principale l'étude de la corrosion, tout en étant bien entendu particulièrement bien adaptée à l'étude des accumulateurs électrochimiques. Dans ce cas qui nous intéresse, la SIE permet d'apporter une compréhension plus fine des processus électrochimiques qui se déroulent à chacune des électrodes, et d'accéder à un certain nombre de données d'ordre cinétique et géométrique, avec l'avantage indéniable par rapport à d'autres méthodes d'investigation d'être totalement non intrusive.

La SIE est une technique de mesure stationnaire, dite de relaxation, qui repose sur la mesure de la réponse électrique de l'interface électrochimique à une perturbation sinusoïdale de courant ou de potentiel pour différentes valeurs de fréquence. Elle impose que le système soit à la fois invariant dans le temps (mesure autour d'un état stationnaire ou quasi-stationnaire appelé point de fonctionnement) et linéaire (perturbation de faible amplitude car les systèmes électrochimiques sont par nature non linéaires). Si le premier point n'est généralement pas un problème en haute fréquence car les mesures sont rapides, les mesures réalisées en basses fréquences nécessitent davantage de précaution. Ainsi, dans le cas des batteries, ces mesures nécessitent que les batteries testées soient parvenues à un état d'équilibre. Des mesures préliminaires permettent d'ajuster à chaque système étudié l'amplitude de la perturbation de façon à ce qu'elle soit maximale tout en restant dans le domaine de linéarité, et optimiser ainsi la précision des mesures.

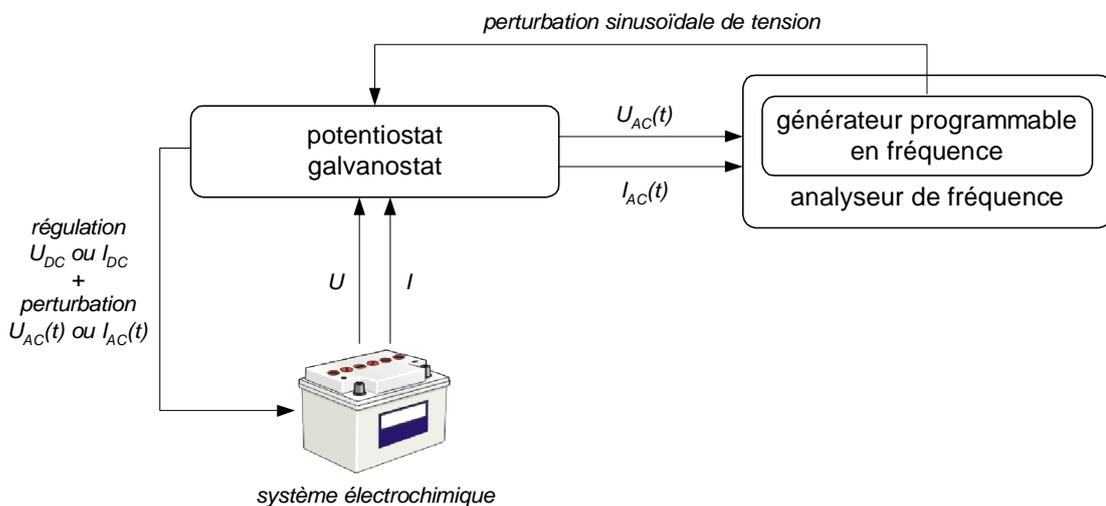


Figure 51. Dispositif expérimental de la SIE, le système électrochimique correspondant ici au cas d'une batterie.

Le dispositif de mesure tel qu'illustré dans la figure ci-dessus comprend un *potentiostat / galvanostat*, dont le rôle est d'amener le système électrochimique au point de fonctionnement auquel on désire l'étudier. La régulation du système électrochimique peut être faite selon deux modes, en appliquant soit un courant constant (mode galvanostatique), soit un potentiel constant (mode potentiostatique). Notons que le mode de régulation utilisé impose la nature de la perturbation appliquée, à savoir respectivement un courant sinusoïdal en mode galvanostatique et un potentiel sinusoïdal en mode potentiostatique. A ce propos, une étude du régime stationnaire du système (courbe courant-tension) est généralement nécessaire avant toute étude par spectroscopie

d'impédance, afin de définir le ou les points de polarisation que l'on désire étudier, mais aussi le mode de régulation adapté à leur étude. Toutefois, dans le cas des batteries qui nous intéressent ici, le mode galvanostatique est généralement imposé du fait que les batteries sont chargées et déchargées à des régimes de courant donnés, bien que des mesures en mode potentiostatique puissent également être faites lorsque les batteries sont maintenues au repos, ou encore à une tension constante (floating).

Le dispositif de mesure comprend également un *générateur programmable en fréquence*, dont le rôle est de permettre au potentiostat / galvanostat d'imposer la perturbation sinusoïdale, en courant ou en potentiel comme il vient d'être souligné, l'amplitude de cette perturbation (typiquement de l'ordre de 1 A_{cc} (cc pour crête-crête) ou de 15 mV_{cc} dans le cas des batteries plomb-acide), et enfin sa fréquence, balayée sur la gamme souhaitée en fonction de l'étude (typiquement de 1 kHz à 10 mHz dans le cas des batteries plomb-acide).

Enfin, le dispositif de mesure comprend un *analyseur de fréquence*, dont le rôle est de calculer l'impédance complexe à partir du traitement des signaux propres à la perturbation appliquée (courant ou tension mesurés sur le système électrochimique) et à la réponse du système électrochimique à cette perturbation, notés respectivement $e(t)$ (entrée) et $s(t)$ (sortie).

Comme il l'a été mentionné précédemment, la perturbation appliquée en mode potentiostatique est une tension sinusoïdale $U_{AC}(t)$ telle que :

$$e(t) = U_{AC}(t) = U_{\max} \sin(2\pi ft) = U_{\max} \sin(\omega t) \quad (110)$$

où U_{\max} est l'amplitude maximale du signal en [V], f la fréquence en [Hz], t le temps en [s] et ω la pulsation en [rad.s⁻¹].

La réponse à cette perturbation est dans ce cas un courant sinusoïdal $I_{AC}(t)$ tel que :

$$s(t) = I_{AC}(t) = I_{\max} \sin(2\pi ft - \phi) = I_{\max} \sin(\omega t - \phi) \quad (111)$$

où ϕ est l'angle de phase en [rad].

En mode galvanostatique, la perturbation appliquée est $I_{AC}(t)$ et la réponse mesurée est alors $U_{AC}(t)$. Dans les deux cas, l'impédance complexe est définie par la relation :

$$Z(f) = \frac{U_{\max}}{I_{\max}} e^{j\phi} \quad (\text{notation complexe, avec } j^2 = -1) \quad (112)$$

pouvant s'écrire sous la forme :

$$Z = |Z|(\cos\phi + j \sin\phi) \quad (\text{forme trigonométrique ou coordonnées polaires}) \quad (113)$$

ou encore sous la forme :

$$Z = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad (\text{forme algébrique ou coordonnées cartésiennes}) \quad (114)$$

Les diagrammes d'impédance obtenus sont alors représentés dans les plans de Bode (module et phase de l'impédance en fonction de la fréquence) ou de Nyquist (opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle), tels que représentés dans la figure ci-dessous :

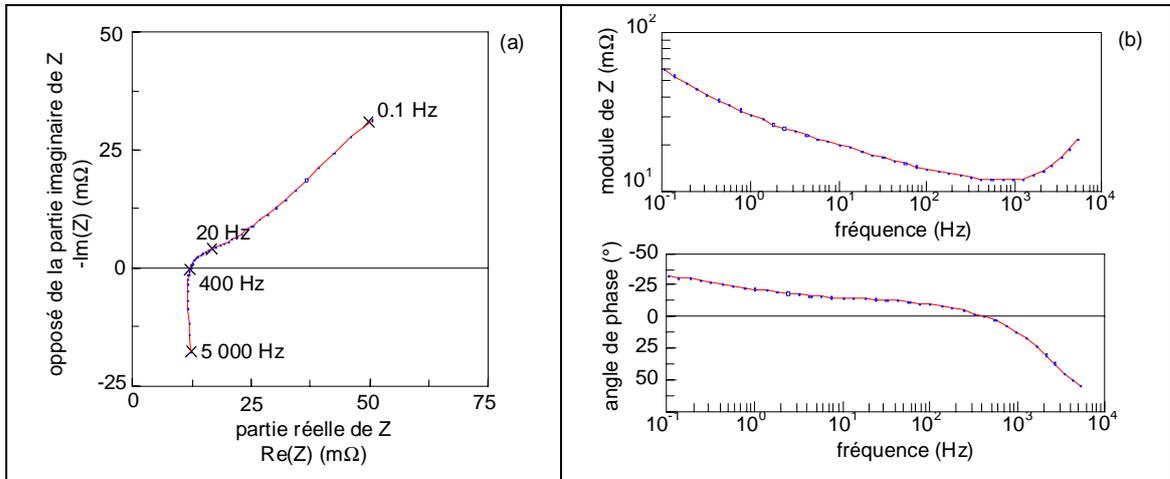


Figure 52. Spectres d'impédance complexe d'une batterie plomb-acide dans le plan de Nyquist (a) et dans les plans de Bode (b) (mesures expérimentales effectuées avec l'EISMeter sur une batterie Fulmen-12V-80Ah à SOC = 1).

Dans un diagramme de Nyquist, il est important de souligner que la fréquence est une variable implicite qui nécessite d'être spécifiée en certains points du spectre.

On peut spécifier dans l'exemple donné ici que ces diagrammes présentent :

§ une partie inductive aux fréquences supérieures à 400 Hz, attribuée à la géométrie des électrodes et aux connexions internes et externes à la batterie ;

§ une résistance haute fréquence R_{HF} autour de 10 mΩ, partie réelle de l'impédance à la fréquence f_{HF} où la partie imaginaire est nulle (cette fréquence pour laquelle la cellule électrochimique passe d'un comportement inductif à un comportement capacitif est appelée fréquence de transition, ou encore parfois fréquence de résonance en série). R_{HF} est attribuée aux connexions, aux électrodes, à la résistivité de l'électrolyte et au recouvrement de la surface des électrodes par des cristaux de sulfate de plomb ;

§ une première boucle capacitive aux fréquences comprises entre 100 Hz et 1 Hz, relative à la porosité des électrodes et attribuée à la résistance de transfert de charge ;

§ une droite à 45° aux fréquences inférieures à 1 Hz, attribuée à la réaction de sulfatation aux électrodes dont la vitesse est contrôlée par le transport de matière.

Le recours à la modélisation des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance à l'aide de circuits électriques équivalents est une pratique courante. Ainsi, dans le cas des batteries, le schéma ci-dessous est largement accepté :

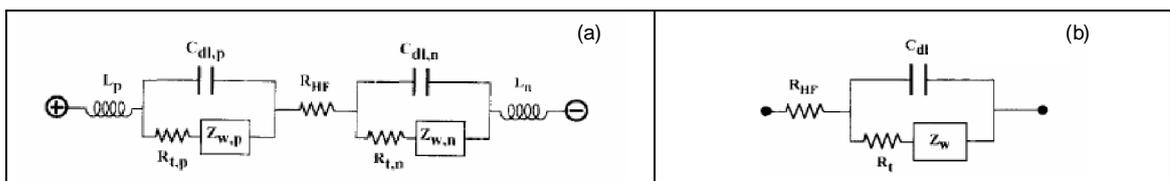


Figure 53. Circuit équivalent d'une batterie (a), schéma simplifié ou circuit de Randles (b) [136, Huet, 1998].

Les indices p et n désignent ici respectivement les électrodes positives et négatives. L_p et L_n sont les inductances des connexions, $R_{t,p}$ et $R_{t,n}$ représentent les résistances de transfert de charge aux électrodes, $C_{dl,p}$ et $C_{dl,n}$ sont les capacités dues à la distribution spatiale de charge dans les doubles couches électrochimiques, $Z_{w,p}$ et $Z_{w,n}$ sont les impédances de Warburg dues à la diffusion ionique dans l'électrolyte et dans les pores des électrodes, et R_{HF} est la résistance ohmique mentionnée précédemment. En pratique, le circuit simplifié (*Figure 53b*) est plus largement utilisé. Toutefois, il est important de souligner alors qu'excepté le cas où l'une des deux électrodes est beaucoup plus impédante que l'autre, R_t ne correspond pas à une résistance de transfert de charge, pas plus que C_{dl} ne correspond à une capacité de double couche, bien que cette terminologie soit parfois conservée par abus de langage. En effet, les électrodes positives et négatives contribuent chacune à leur façon à l'impédance mesurée aux bornes de la batterie sans que l'on puisse en dissocier les contributions respectives. La détermination des paramètres liés au transfert de charge (R_t , C_{dl}) et des paramètres liés au transport de matière (épaisseur de la couche de diffusion, coefficient de diffusion) propre à chaque électrode nécessite ainsi d'étudier chacune des interfaces électrochimiques séparément. L'étude d'une seule interface électrochimique est rendue possible grâce à un montage dit à trois électrodes, comprenant une électrode de travail (ou interface étudiée notée ET), une contre électrode (ou interface non étudiée notée CE) et une électrode de référence (ou électrode non polarisable notée ER).

Pour finir, il est important de souligner qu'une multitude de circuits équivalents peut être proposée pour s'ajuster parfaitement à un diagramme d'impédance donné. Le recours aux circuits électriques équivalents nécessite donc d'être en mesure d'apporter une signification physico-chimique à chaque élément du circuit équivalent proposé, ce qui nécessite une très bonne connaissance préalable du système étudié. Dans cette perspective, le recours à d'autres moyens de caractérisation s'avère généralement nécessaire. Sans cette connaissance préalable du système étudié et le recul nécessaire, il devient très délicat de proposer un circuit équivalent, ou encore très facile de dire à peu près tout et son contraire à partir de différents circuits équivalents valables pour un même spectre d'impédance.

1.2. LA MESURE CONTINUE DE LA RESISTANCE HAUTE FREQUENCE

Un dispositif a été mis au point au LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques) par François HUET, permettant de mesurer simultanément les fluctuations de courant ou de potentiel, selon la régulation utilisée, et les fluctuations de la résistance haute fréquence R_{HF} . Voici une vue générale de ce dispositif expérimental, avant d'en donner une explication plus détaillée, uniquement dans le cas d'une régulation galvanostatique qui correspond au mode utilisé au cours de ce travail, et dont le but a consisté à suivre l'évolution de R_{HF} au cours du phénomène du coup de fouet.

1. Les techniques expérimentales utilisées

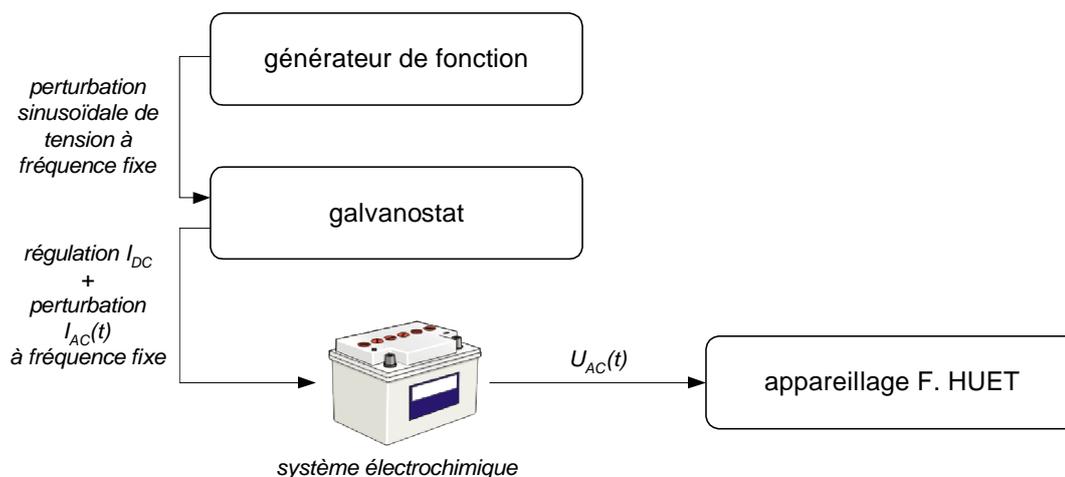


Figure 54. Schéma du dispositif expérimental.

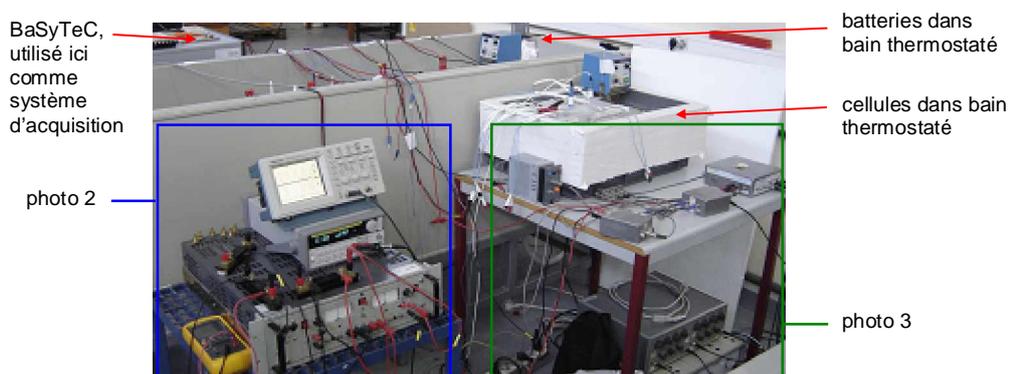


Photo 7. Dispositif expérimental.

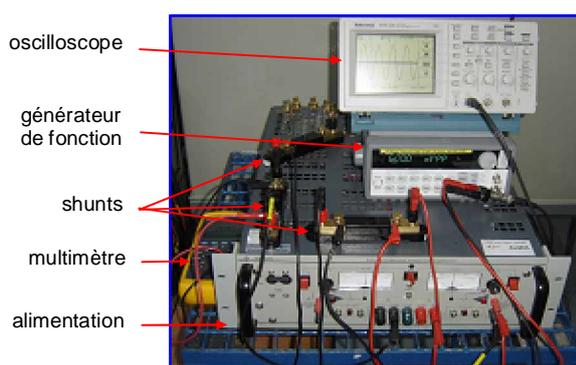


Photo 8. Système d'application de la polarisation et de la perturbation.

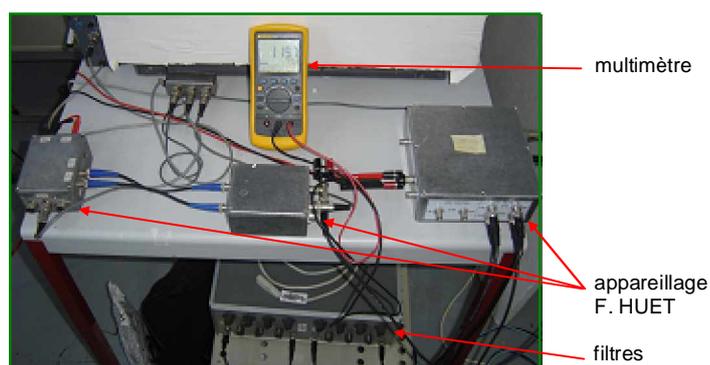


Photo 9. Système de traitement du signal.

La similitude de cette technique avec la spectroscopie d'impédance est qu'elle consiste à additionner au courant continu I_{DC} une composante sinusoïdale I_{AC} (régulation galvanostatique) et à étudier la réponse en potentiel du système électrochimique. Par contre, une différence notable est

que la mesure s'effectue ici à une fréquence fixe, et que l'appareil ne calcule pas l'impédance complexe du système à cette fréquence mais permet de suivre de façon analogique, et donc continue, une grandeur proportionnelle au module de l'impédance complexe. Cette grandeur est assimilable à la résistance R_{HF} lorsque la fréquence de la perturbation appliquée correspond à la fréquence de transition, définie comme la fréquence à laquelle le diagramme de Nyquist coupe l'axe des abscisses en haute fréquence. S'il est exact qu'une variation de la fréquence de transition se produit lors de l'application d'un courant continu à la batterie, la faible ampleur de cette variation d'une part (du moins aux états de charge étudiés), et l'allure des spectres en haute fréquence d'autre part, font que le module de l'impédance reste bien assimilable à R_{HF} .

Dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes, la différence de potentiel U entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) est égale à :

$$U = E + R_{HF} \cdot I \quad (115)$$

où E correspond au potentiel électrochimique de l'électrode, déterminé par les processus faradiques, R_{HF} est la résistance haute fréquence de la cellule (résistance d'électrolyte) et I est le courant circulant entre la contre-électrode (CE) et l'ET.

Sous régulation galvanostatique, I est le courant constant imposé et la technique consiste donc à lui additionner une composante sinusoïdale à la fréquence correspondant à la fréquence de transition :

$$I_{HF}(t) = I_{HF} \sin(2\pi f_{HF} t) \quad (116)$$

où I_{HF} représente l'amplitude du courant alternatif appliqué.

La différence de potentiel entre l'ET et l'ER est alors la somme de deux termes :

$$\langle U \rangle + U_{HF}(t) \quad (117)$$

où $\langle U \rangle$ est le potentiel moyen de la cellule électrochimique et $U_{HF}(t)$ est la composante sinusoïdale à la fréquence de transition telle que :

$$U_{HF}(t) = R_{HF} \cdot I_{HF} \sin(2\pi f_{HF} t) \quad (118)$$

L'application d'un courant sinusoïdal entraîne une variation sinusoïdale en tension, de fréquence identique à la fréquence appliquée, de déphasage nul du fait que la fréquence correspondra à la fréquence de transition, et d'amplitude proportionnelle à R_{HF} .

L'amplitude de la perturbation est choisie de sorte que l'amplitude moyenne crête-crête (cc) du signal en tension soit de l'ordre de quelques dizaines de millivolts pour que la réponse du système électrochimique soit linéaire. Une amplitude de l'ordre de 15 mV_{cc} a ainsi été employée, bien qu'il soit à noter que des amplitudes plus fortes peuvent ici être utilisées pour améliorer au besoin la précision des mesures, le système électrochimique restant linéaire dans ce cas puisque l'impédance se limite à celle d'un circuit linéaire en haute fréquence (R_{HF} en série avec L , deux grandeurs indépendantes du potentiel du système).

Le schéma de la figure ci-dessous montre la manière dont est mesurée la résistance R_{HF} à partir de la réponse $U_{HF}(t)$ à la perturbation $I_{HF}(t)$ appliquée en entrée.

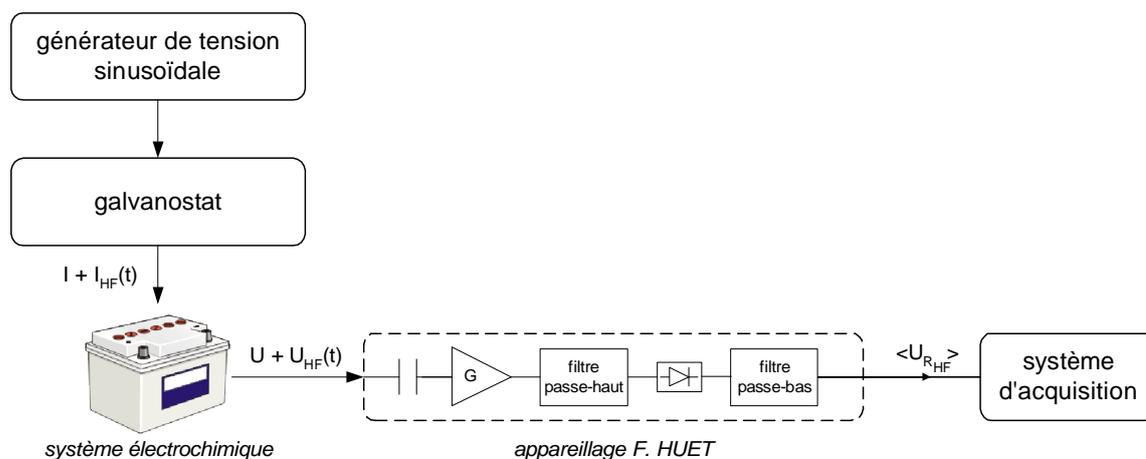


Figure 55. Dispositif expérimental permettant de mesurer $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ proportionnelle à R_{HF} en mode galvanostatique.

La composante continue U est tout d'abord éliminée par un premier filtre passe-haut, puis le signal est amplifié par un facteur G (ici $G = 10$) et les fluctuations de potentiel sont éliminées par un filtre passe-haut dont la fréquence de coupure est ici égale à 85 Hz (laisse passer les signaux de fréquences supérieures à 85 Hz dont la réponse à la perturbation appliquée). La composante sinusoïdale est alors redressée par une diode puis filtrée par un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure est ici égale à 50 Hz (laisse passer les signaux de fréquences inférieures à 50 Hz). Le signal obtenu, qui se compose essentiellement d'une composante continue $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ (valeur moyenne de $U_{R_{HF}}$), est enregistré par le système d'acquisition à une fréquence d'échantillonnage de 2 Hz. La composante continue $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ est proportionnelle à l'amplitude de $U_{HF}(t)$, elle-même proportionnelle à R_{HF} (relation 118). $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ est ainsi une fonction affine de la valeur moyenne de R_{HF} :

$$\langle U_{R_{HF}} \rangle = a \langle R_{HF} \rangle + b \quad (119)$$

La mesure de $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ est une mesure instantanée à l'échelle de temps donnée par l'inverse de la fréquence d'excitation (environ 2 ms). Lorsque R_{HF} varie lentement (constante de temps supérieure à 50 ms), la composante continue $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ évolue et permet ainsi de mesurer les variations de R_{HF} . Les constantes a et b sont mesurées par une procédure de calibrage qui consiste à remplacer la cellule électrochimique par des shunts et à mesurer la valeur de $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ pour les différents shunts en réponse à une perturbation identique (c'est-à-dire d'amplitude et de fréquence identiques à la perturbation utilisée avec la cellule électrochimique).

La figure ci-dessous présente un calibrage de l'appareil effectué sur une boîte de résistances variables r en réponse à une excitation de 22 mA_{cc} à 100 kHz. On peut constater une linéarité parfaite de la courbe lorsque la tension de sortie moyenne est comprise entre 0,1 V et 0,9 V. C'est dans cette zone qu'ont été faites toutes les mesures de $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ lors des différentes expériences réalisées au cours de cette étude, la relation (119) permettant de remonter dans chaque cas à la valeur moyenne de R_{HF} . Nous avons vérifié que cette dernière valeur correspond parfaitement à la résistance que nous mesurons par impédancemétrie classique.

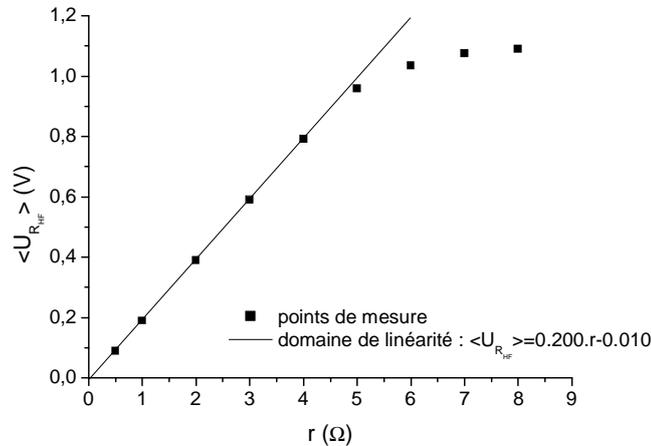


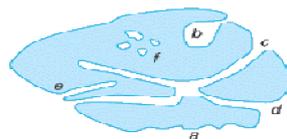
Figure 56. Exemple de courbe de calibration du dispositif de mesure continue de R_{HF} .

1.3. LES MESURES DE POROSITE

Les propriétés d'un solide poreux dépendent essentiellement de la *géométrie* des pores et de leur *taille*.

S'agissant de la géométrie des pores, on distingue généralement les cas suivants, illustrés par la figure ci-dessous (Figure 57) :

- § les irrégularités (a) à la surface d'un échantillon donné, caractéristiques de sa rugosité mais ayant néanmoins un léger impact sur l'évaluation de sa porosité ;
- § les pores ouverts (b, c, d, e) qui débouchent à la surface des échantillons ;
- § les pores fermés (f), décelables par exemple par poussée d'Archimède ;
- § les pores borgnes (b, e), c'est-à-dire ouverts à une seule extrémité ;
- § les pores en intercommunication (c, d).



a irrégularité
 b, c, d, e pores ouverts
 f pore fermé
 b, e pores borgnes
 c, d pores en intercommunication

Figure 57. Schéma d'un grain poreux [19, Rouquérol et al., 2003]

La géométrie des pores donne lieu à la définition de deux grandeurs, qui ne présentent pas de relation univoque entre elles bien que l'augmentation de l'une entraîne une augmentation de l'autre :

§ la *porosité* ou *volume poreux*, notée ε , grandeur adimensionnelle exprimée en % ; elle est définie par le rapport du *volume poreux total* $V_{p,t}$ (correspondant à la porosité ouverte, fermée, et intergranulaire) sur le *volume total apparemment occupé par le solide* $V_{p,t} + V_s$ (où V_s est le volume qu'occuperait la matière si elle était dense, c'est-à-dire non poreuse) :

$$\varepsilon = \frac{V_{p,t}}{V_{p,t} + V_s} \quad (120)$$

§ l'aire spécifique ou surface interne, notée a et exprimée habituellement en $[\text{m}^2.\text{g}^{-1}]$; elle donne l'étendue de la surface interne d'un gramme de solide. Cette surface est primordiale dans bon nombre d'applications puisqu'elle constitue l'interface entre le matériau et son environnement. Dans le cas des accumulateurs électrochimiques, cette surface est directement reliée à la capacité et, bien que la relation entre ces deux grandeurs ne soit pas linéaire en raison d'un certain nombre d'autres paramètres qui entrent en jeu, il est avantageux de disposer de la plus grande surface active (ou aire spécifique) possible, d'où l'utilisation d'électrodes poreuses.

S'agissant de la taille des pores, le plus courant est de supposer que les pores sont assimilables à des cylindres et de définir alors un rayon moyen $\overline{r_p}$ tel que :

$$\overline{r_p} = \frac{2V_p}{A_p} \quad (121)$$

où V_p est le volume poreux accessible au fluide et A_p est la surface latérale des pores considérés.

On distingue alors traditionnellement trois types de pores en fonction de leur diamètre [19, Rouquérol et al., 2003] :

- § les micropores, dont la largeur est inférieure à 2 nm ;
- § les mésopores, dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm ;
- § les macropores, dont la largeur est supérieure à 50 nm.

La caractérisation des pores consiste à évaluer la distribution de leur taille, c'est-à-dire la répartition des pores en fonction de leur largeur, en considérant leur contribution à la porosité ou encore à l'aire spécifique. L'estimation de cette distribution est généralement obtenue par porosimétrie au mercure, bien qu'il soit également possible d'y accéder par adsorption de gaz à partir de la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (dite méthode BJH), méthode néanmoins valable uniquement dans le cas des mésopores.

Dans le cadre de ce travail, les deux types de mesure cités ont été effectués sur des échantillons de matière active prélevés à partir d'électrodes de cellules plomb-acide, à savoir :

§ des mesures d'aire spécifique par adsorption de gaz, réalisées au STPA (Service des Technologies et des Procédés Avancés) du CEA de Cadarache par Nicole SIMON et Serge TRAMBAUD ;

§ des mesures de distribution de taille des pores par porosimétrie au mercure, réalisées au LTHE (Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement) de Grenoble par Hervé DENIS.

Aussi rappellerons-nous ici brièvement le principe de ces deux méthodes, à commencer par les mesures par adsorption de gaz :

L'adsorption est un phénomène très général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Il s'agit d'un phénomène de surface qui ne doit pas être confondu avec l'absorption qui implique une pénétration du fluide dans la masse du solide. Deux types d'adsorption peuvent par ailleurs être distingués :

§ l'adsorption chimique qui met en jeu des réactions chimiques entre la surface du solide et les molécules adsorbées, et qui ne peut par conséquent être utilisée pour caractériser la texture des matériaux poreux ;

§ l'adsorption physique qui met en jeu uniquement les forces responsables des interactions entre les molécules de gaz et de la condensation des vapeurs, qui ne change donc pas les propriétés de l'adsorbant et est ainsi utilisée pour l'étude de la texture des matériaux.

La méthode de mesure par adsorption de gaz la plus répandue est la *manométrie d'adsorption*. Le volume occupé par le gaz adsorbable (le plus souvent du diazote) est dans ce cas constant, tout comme la température qui est maintenue à la température de liquéfaction du gaz utilisé (soit 77,4 K dans le cas du diazote). La mesure de la quantité adsorbée repose sur la mesure de la pression du gaz adsorbable au cours de l'introduction d'une succession de doses de gaz adsorbable, depuis un vide primaire (de l'ordre de 3 kPa) jusqu'à la pression de vapeur saturante de ce gaz (près de 100 kPa dans le cas du diazote à 77,4 K). Par analogie avec l'équilibre qui s'établit entre un liquide et sa vapeur, précisément à partir de la pression de vapeur saturante du gaz considéré, on peut dire que la substance adsorbable est en équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. L'introduction du gaz adsorbable doit cependant être suffisamment lente pour que cet équilibre soit établi à chaque point de mesure. L'ensemble de ces états d'équilibre est appelé *isotherme d'adsorption physique*. Elle est habituellement représentée sous forme graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport p/p° appelé *pression relative d'équilibre*, rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable p et de sa pression de vapeur saturante p° .

L'allure des isothermes d'adsorption physique est alors le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives. L'analyse peut être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique en cinq types, classification donnée par exemple dans la référence [19, Rouquérol et al., 2003]. La courbe d'adsorption permet par ailleurs de déterminer l'aire spécifique du matériau étudié à partir de la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (dite méthode BET). D'autres méthodes moins courantes mais utiles dans certains cas spécifiques sont par exemple décrites dans la référence [19, Rouquérol et al., 2003]. Enfin, les hystérésis qui apparaissent dans certain cas entre la courbe d'adsorption et la courbe de désorption font également l'objet d'une classification, puisqu'elles peuvent eux-mêmes être révélateurs des caractéristiques texturales du matériau étudié. Il est important de souligner que les classifications citées (isotherme d'adsorption physique et hystérésis) ont été établies à partir d'adsorbants simples et bien définis. En pratique, les isothermes d'adsorption obtenues sont le plus souvent des isothermes composites, révélant la complexité des matériaux poreux étudiés.

Enfin, s'agissant des mesures par intrusion de mercure, cette seconde technique consiste à introduire, sous pression, du mercure liquide dans les pores du matériau étudié. La pression d'intrusion dépend du diamètre des pores ; le volume introduit à une pression donnée permet donc de remonter au volume des pores d'une dimension connue, et donc à la loi de distribution de la porosité, sur un large domaine de taille de pores (d'environ 360 μm pour 3 kPa à 3 nm pour 400 MPa). Contrairement à la manométrie d'adsorption, le volume occupé par l'échantillon et le mercure contenus dans un pénétromètre n'est pas constant, et c'est précisément par changement de volume que sont effectués les incréments de pression, depuis un vide primaire (de l'ordre de 3 kPa) jusqu'à une pression finale (de l'ordre de 400 MPa). A chaque incrément, la quantité de mercure introduite dans les pores est mesurée à partir de la valeur de pression (notée p) et on obtient le diamètre accessible des pores (noté r) par l'équation de Washburn :

$$r = -\frac{2\gamma \cos\theta}{p} \quad (122)$$

où γ et θ sont des constantes, correspondant respectivement à la tension superficielle du liquide et à l'angle de mouillage du liquide avec le matériau.

Cette technique permet également de donner une estimation de l'aire spécifique, bien qu'elle soit alors moins fiable que celle obtenue par adsorption physique de gaz, et donne accès à la porosité inter et intra-particules, ainsi qu'à la taille des particules. Enfin, la courbe d'extrusion peut elle-même être révélatrice de certaines caractéristiques du matériau étudié.

2. LE SUIVI DE L'ETAT DES BATTERIES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

INTRODUCTION

Au vu de la littérature, il ne fait aucun doute que le diagnostic de l'état interne des batteries plomb-acide ne peut être établi à partir d'un seul paramètre. C'est l'une des raisons pour lesquelles la spectroscopie d'impédance apparaît comme l'une des voies les plus prometteuses dans cette démarche, puisqu'elle permet à elle seule de sonder un ensemble de paramètres intrinsèques aux batteries. Toutefois, nos premiers résultats comme ceux issus de la littérature [136, Huet, 1998] ont montré qu'il s'avère particulièrement délicat de chercher à exploiter les mesures réalisées dans les basses fréquences, en raison de l'influence des conditions d'utilisation sur ces valeurs (courant, température, temps de repos, etc.). Ces mesures semblent donc davantage réservées à des études de type laboratoire, où les conditions de mesure peuvent être parfaitement contrôlées, plutôt qu'à la détermination de critères utilisables sur le terrain. C'est la raison pour laquelle un intérêt majeur est ici accordé aux mesures réalisées dans les hautes fréquences.

2.1. ETUDE EXPERIMENTALE DE CELLULES

2.1.1. Matières premières, appareillages et protocoles expérimentaux

Trois cellules expérimentales ont été assemblées selon le protocole décrit en annexe 7. Seuls les résultats obtenus sur l'une de ces cellules sont présentés dans ce paragraphe, mais ils ont été validés sur plusieurs séries d'expériences et sur plusieurs cellules. Les cellules étudiées dans ce premier paragraphe sont constituées de deux plaques négatives pour une plaque positive (électrode positive limitante), en provenance de la CEAC :

- § plaques planes négatives UXR CS 2308705 ;
- § plaques planes positives UXR CS 2300180 ;
- § grilles en alliage plomb-antimoine (< 3 % en masse).

Ces cellules ont une capacité de l'ordre de 20 Ah à 1 A. Enfin, un volume d'électrolyte de l'ordre de 200 mL a été utilisé pour chaque cellule, de densité égale à 1,28 (correspondant à 0,91 mol d'acide, et donc en excès puisque 0,74 mol correspondent à 20 Ah)³⁹.

Chaque cellule a été placée dans un bain thermostaté à 20 °C, tel qu'illustré par la photo ci-dessous :

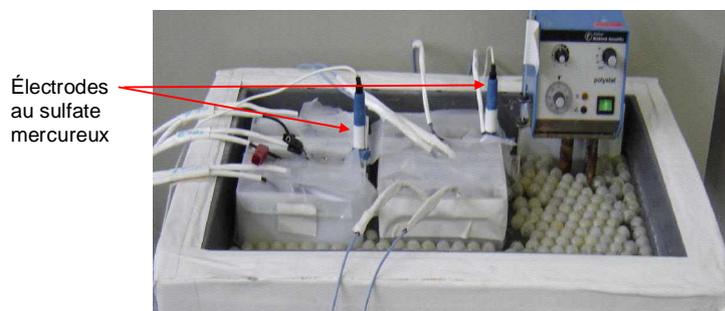


Photo 10. Cellules plomb-acide au sein d'un bain thermostaté.

³⁹ Calculs donnés en annexe 8.

2. Le suivi de l'état des batteries par spectroscopie d'impédance

Les cellules ont été cyclées à l'aide d'un multi-potentiostat / galvanostat Solartron 1470, couplé au générateur programmable en fréquence / analyseur de fonction de transfert Solartron 1250 pour effectuer les mesures d'impédance. L'ensemble a été piloté par un PC avec le logiciel Corrware, tel qu'illustré par les photos ci-dessous :

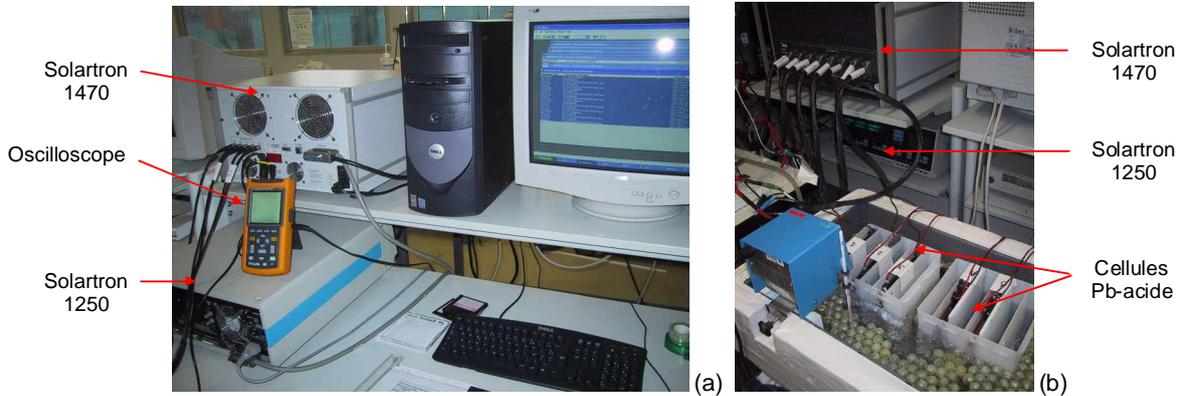


Photo 11. Dispositif expérimental : faces arrière et PC (a) ; faces avant et cellules (b).

Les mesures d'impédance ont ensuite été analysées à l'aide du logiciel Zview.2 et à l'aide d'un programme développé au GENEC sous MATLAB permettant de déterminer R_{HF} et f_{HF} par extrapolation des courbes expérimentales (Figure 58).

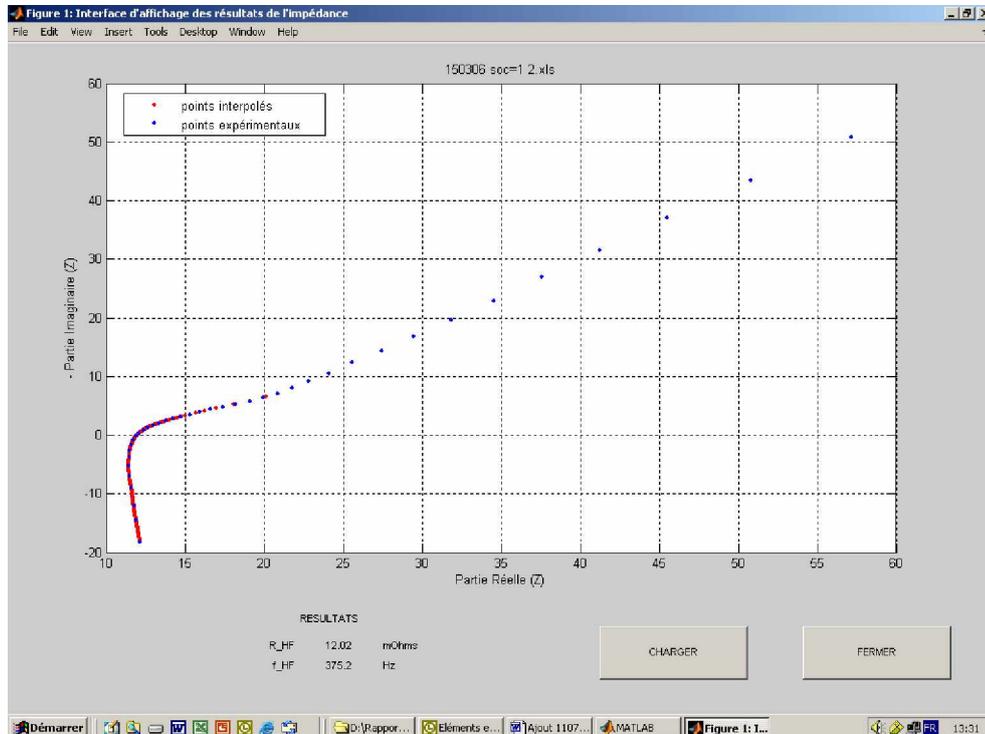


Figure 58. Logiciel développé sous MATLAB pour déterminer R_{HF} et f_{HF} (le repère n'est ici pas orthonormé).

Différents protocoles de cyclage des cellules ont été utilisés au cours de cette étude. Ceci étant, et sauf indication complémentaire mentionnée dans le texte, les décharges ont globalement toutes été réalisées en mode galvanostatique, à un régime proche de C/20, et stoppées suivant une consigne en tension fixée à 1,75 V. Quant aux charges, elles ont la plupart du temps été réalisées en deux phases galvanostatiques, au même régime de courant C/20 : une première phase jusqu'au seuil de tension correspondant à la surtension d'électrolyse (voisin de 2,40 V), suivie par une poursuite de la charge jusqu'à l'obtention d'un plateau en tension ($dU < 0,5$ mV sur 60 s, soit $dU/dt < 8.10^{-3}$ mV.s⁻¹) ou encore jusqu'à l'obtention d'une certaine quantité d'ampères-heures (typiquement 5 Ah, correspondant ici à une quantité d'ampères-heures chargés au total équivalent à 1,3 fois la quantité déchargée). Cette gestion de la charge en deux phases a été rendue nécessaire en raison du fait que le logiciel Corrware ne permet pas d'appliquer une quantité d'Ah selon la capacité préalablement déchargée. Par ailleurs, nous avons évité d'effectuer les fins de charge en mode potentiostatique (floating) avec cet appareillage, qui entraîne en effet l'atteinte de seuils de courant limites et l'arrêt prématuré des expériences.

Les mesures d'impédance, sauf indication contraire, ont été réalisées en mode potentiostatique, avec une amplitude de perturbation $dU = 10$ mV_{RMS} $\approx 28,3$ mV_{CC}, un balayage en fréquence de 50 kHz à 10 mHz, après relaxation des cellules sur une consigne en tension ($dU_{\text{repos}} < 1$ mV sur 60 s, soit $dU_{\text{repos}}/dt < 0,017$ mV.s⁻¹, soit environ 5 minutes) ou en temps (typiquement 1 heure). Des mesures préliminaires ont permis de fixer l'amplitude des perturbations appliquées de façon à avoir une amplitude maximale (et donc une bonne précision) sans pour autant altérer les mesures.

Enfin, certaines mesures ont nécessité l'emploi d'une électrode de référence au sulfate mercurieux saturé (Hg/Hg₂SO₄)⁴⁰. Les différentes électrodes de référence utilisées ont toutes été vérifiées, à plusieurs reprises dans le temps, à l'aide d'un voltmètre étalon et d'une électrode étalon au calomel saturé dans une solution de KCl saturée, selon la procédure donnée en annexe 9.

2.1.2. Mesures à deux électrodes

2.1.2.1. Evolution des mesures d'impédance complexe en cours de cyclage

Des mesures d'impédance ont été effectuées au cours de cycles de charge / décharge de cellules à électrode positive limitante (§ 2.1.1.1). Ces mesures ont été réalisées en mode potentiostatique, après coupure du courant de charge / décharge et à la suite d'une brève relaxation des cellules ($dU_{\text{repos}}/dt < 0,017$ mV.s⁻¹, soit environ 5 minutes). Suite à la mesure d'impédance, la charge / décharge est reprise. En décharge comme en charge, des balayages en fréquence de 50 kHz à 0,01 Hz ont été effectués toutes les 5 h, ainsi qu'aux seuils de pleine charge et de pleine décharge. Des balayages plus limités, de 50 kHz à 10 Hz, ont de plus été effectués toutes les heures. Enfin, en raison de la chute rapide des valeurs d'impédance observée en début de charge lors de mesures préliminaires, des mesures réalisées entre 50 kHz et 10 Hz ont également été effectuées toutes les 2 minutes durant la première heure de charge.

Ces mesures ont ainsi permis de suivre l'évolution en cours de cyclage de la résistance haute fréquence R_{HF} , du module de l'impédance $|Z|$ à différentes fréquences, ainsi que l'évolution de la fréquence de transition f_{HF} . Pour rappel, $|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2}$.

⁴⁰ Dite SSE pour Saturated Sulphate Electrode en anglais, avec $E_{\text{SSE}} \approx 655$ mV par rapport à une électrode normale à hydrogène ou SHE pour Standard Hydrogen Electrode en anglais.

Les résultats obtenus en cours de décharge (Figure 59) indiquent une évolution quasi-synchrone des différentes valeurs d'impédance en fonction de l'état de charge, à savoir un plateau jusqu'à une profondeur de décharge de l'ordre de 60 % (soit un état de charge de 40 %), suivi d'une augmentation exponentielle de chacune de ces grandeurs en fin de décharge, et d'autant plus importante que la fréquence de mesure est faible (Tableau 13). Cela tend à plaider en faveur du suivi des mesures d'impédance en basses fréquences, plus sensibles à l'état de charge. Elles sont néanmoins également plus sensibles aux conditions d'utilisation, ce qui en réduit leur intérêt. Il est à souligner que la plus forte augmentation est finalement observée pour la fréquence de transition (Tableau 13), ce qui en fait ainsi un paramètre à mettre au premier plan. Celui-ci allie en effet l'avantage d'être mesuré en haute fréquence et d'être particulièrement sensible à l'état de charge, tout au moins en fin de décharge.

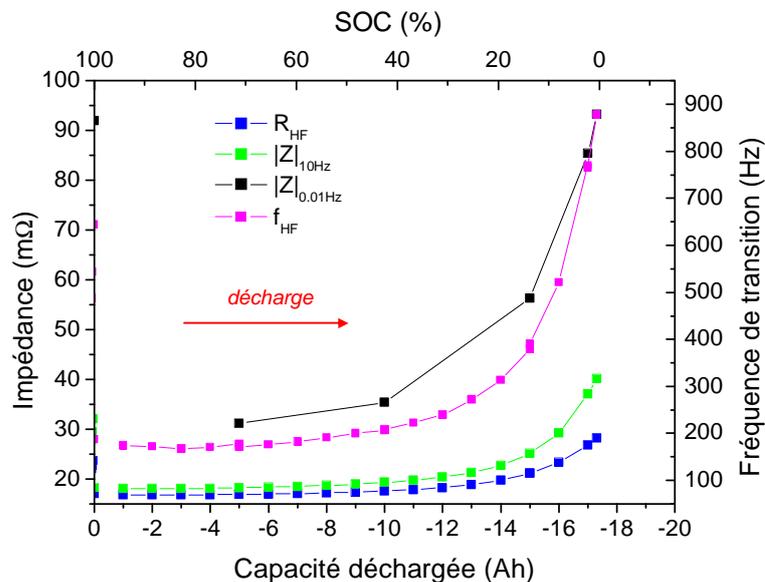


Figure 59. Evolution de R_{HF} , du module de Z à 10 Hz et à 10 mHz, et de f_{HF} , en fonction de la quantité d'ampères-heures déchargés à un régime de l'ordre de C/20.

Tableau 13. Amplitude de la variation de chacune des grandeurs étudiées.

| Grandeur mesurée | Amplitude de la variation | |
|------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| | entre 0 et 87 % de DOD ⁴¹ | entre 0 et 100 % de DOD |
| R_{HF} | 4,4 mΩ (+ 26 %) | 11,4 mΩ (+ 68 %) |
| $ Z $ à 10 Hz | 7,0 mΩ (+ 39 %) | 22,0 mΩ (+ 122 %) |
| $ Z $ à 10 mHz | 25,0 mΩ (+ 80 %) | 62,0 mΩ (+ 199 %) |
| f_{HF} | 215 Hz (+ 124 %) | 704 Hz (+ 405 %) |

Dans le tableau ci-dessus, la valeur à DOD = 0 % de chacun des paramètres étudiés est prise à Q = -1 Ah, voire à Q = -5 Ah pour $|Z|_{0,01Hz}$ (valeur au niveau du plateau). Les mesures effectuées à l'état de pleine charge sont en effet supérieures aux valeurs dites ici de plateau et atteintes après

⁴¹ DOD = Depth Of Discharge (profondeur de décharge).

quelques minutes de décharge. Les valeurs à l'état de pleine charge dépendent en fin de compte à la fois du temps de surcharge précédent et de la période de relaxation préalable à la mesure (*Figure 60*), les valeurs de plateau permettant de s'affranchir de ces paramètres. Les chiffres indiqués dans ce tableau doivent être considérés uniquement à titre indicatif et à titre de comparaison entre les diverses grandeurs étudiées. On retiendra cependant que tous nos résultats obtenus sur cette cellule comme sur nos autres cellules expérimentales ont permis de conforter l'intérêt du suivi de la fréquence de transition.

Il est important de souligner à ce niveau que l'intérêt accordé ici à la fréquence f_{HF} vient en fin de compte conforter de récents résultats obtenus parallèlement par deux autres équipes de chercheurs. Le même type de constat a ainsi pu être établi dans les références [179, Hammouche et al., 2004], [161, Baert et al., 2004], [162, Blanke et al., 2005]. Un brevet sur l'utilisation de ce paramètre dans le suivi de l'état de charge des batteries a également été déposé dernièrement [180, De Doncker, 2005]. Si nous ne pensons pas que ce paramètre puisse réellement permettre de suivre l'état de charge, du fait de sa faible variation durant la majeure partie de la décharge, nous pensons en revanche qu'il est en mesure de constituer un critère de fin de décharge tout à fait pertinent. Il est important de souligner à ce niveau qu'en plus de la forte amplitude observée en fin de décharge, de l'ordre ici de 700 Hz, f_{HF} peut être déterminée avec une grande précision, ici de l'ordre de 10 Hz.

On notera par ailleurs que la tension est passée de 2,05 V (valeur prise au niveau du plateau du coup de fouet⁴²) à 1,75 V en fin de décharge, soit 300 mV de différence. La décharge ayant été effectuée à 1 A, la différence de R_{HF} (*Tableau 13*) permet ainsi d'expliquer moins de 4 % de cette chute de tension, tandis que la différence de $|Z|_{0,01Hz}$ (*Tableau 13*) en explique 21 %, soit 5 fois plus. Ces valeurs sont néanmoins sous-estimées du fait que les mesures d'impédance ont été réalisées après une courte période de repos et non sous courant comme est donnée ici la différence de tension. Si ces mesures doivent donc être considérées avec prudence, elles permettent tout de même d'indiquer que la fin de décharge est ici principalement marquée par une limitation due au transport de matière, synonyme d'appauvrissement de l'électrolyte au sein des pores.

Les résultats obtenus lors de la recharge consécutive à la décharge qui vient d'être étudiée sont présentés ci-dessous. Nous avons choisi de dissocier ici les valeurs d'impédance mesurées en charge et en décharge en rapportant positivement les ampères-heures chargés, et négativement les ampères-heures déchargés. Ceci permet en effet d'éviter de comparer des valeurs d'impédance qui, en raison du rendement faradique non unitaire, ne correspondent pas aux mêmes états de charge.

⁴² Phénomène étudié au paragraphe 3 de ce chapitre et défini notamment au § 3.1.

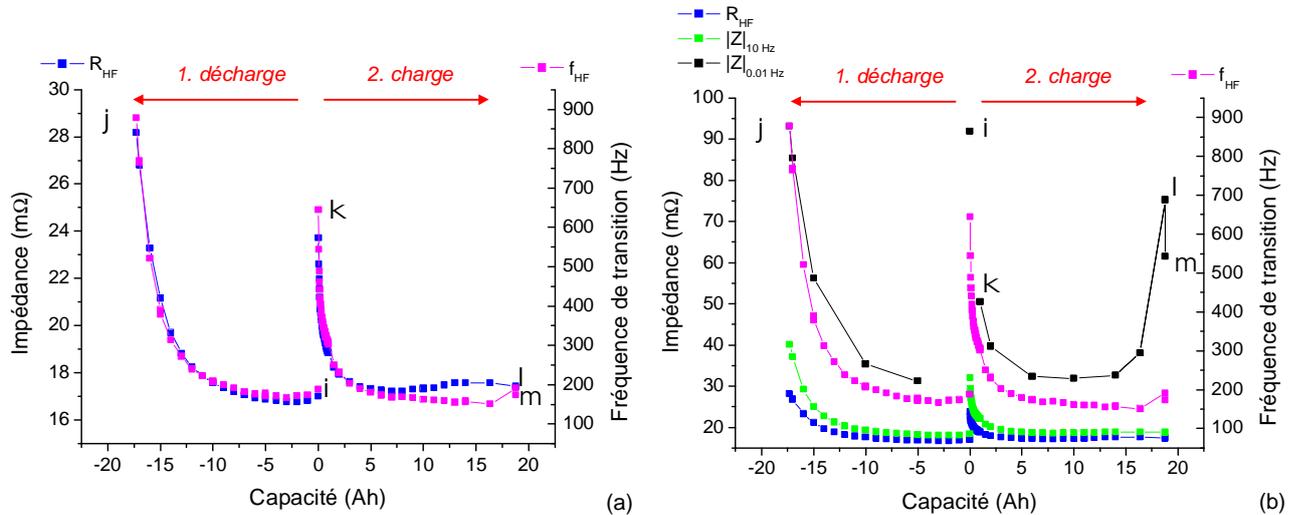


Figure 60. Evolution des paramètres d'impédance (R_{HF} et f_{HF} dans le graphique a ; R_{HF} , f_{HF} , $|Z|_{10\text{ Hz}}$ et $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ dans le graphique b), en fonction de la quantité d'ampères-heures déchargés ($Ah < 0$) puis rechargés ($Ah > 0$). Sur ces graphiques, on peut observer chronologiquement les mesures à : i : SOC = 1, cycle (n-1) ; j : SOC = 0, cycle (n) ; k : SOC = 0 + deux minutes de charge ; l : SOC = 1, cycle (n) ; m : SOC = 1 + deux heures de repos.

Après la forte chute de R_{HF} observée en début de charge et l'atteinte de la valeur de plateau, on constate une légère augmentation de R_{HF} qui finit par diminuer à nouveau en toute fin de charge (Figure 60a). Un parallèle entre ce phénomène et l'étude de la courbe en tension permet d'associer la rediminition de R_{HF} au franchissement du palier d'électrolyse. Ainsi la lente augmentation peut-elle être associée à l'apparition progressive de bulles à la surface des électrodes, et la rediminition à une accélération de la cinétique d'électrolyse qui, si elle amplifie l'apparition de bulles, se traduit également par une durée de vie moyenne des bulles à la surface des électrodes diminuée d'autant. Ce résultat, reproductible lors de nos différentes expériences, a déjà été mentionné dans la référence [148, Huet et Al., 2003].

L'évolution de f_{HF} se distingue à ce niveau de celle de R_{HF} . Cette grandeur atteint rapidement une valeur de plateau pour augmenter très légèrement en toute fin de charge. Il est à noter qu'une période de repos suite à la surcharge permet d'observer une rediminition de f_{HF} , et qu'une reprise de la charge (ou surcharge à ce niveau d'état de charge) entraîne une nouvelle augmentation de sa valeur. Ce comportement de f_{HF} peut être rapproché de celui des valeurs d'impédance mesurées dans les basses fréquences, dont l'augmentation observée en fin de charge (Figure 60b) a déjà pu être établie et proposée dans la littérature comme indicateur de fin de charge [181, Rybalka et al., 1996]. Dans cette référence, les auteurs avaient alors calculé l'impédance d'une batterie plomb-acide à partir de créneaux de courant. Le calcul de l'impédance selon différentes durées de créneau leur avait permis de montrer que plus cette durée est courte, plus l'impédance mesurée présente en fin de charge un plateau (parallèle à faire ici avec les mesures d'impédance haute fréquence) et que plus la durée est longue, plus l'impédance présente une remontée significative en fin de charge (parallèle à faire ici avec les mesures basses fréquences). Bien que l'augmentation de f_{HF} (ici de 26 %) soit sans commune mesure avec celle de l'impédance en basses fréquences (ici de l'ordre de 97 % pour le module de l'impédance mesurée à 10 mHz), l'avantage de f_{HF} est de pouvoir être mesurée de façon continue sans arrêt du courant de charge ni période de repos préalable. En plus du critère de

fin de décharge précédemment évoqué, ces résultats tendent ainsi à faire de f_{HF} un indicateur de fin de charge. Des résultats contradictoires ont néanmoins été obtenus à ce niveau au cours de nos diverses observations, certaines charges s'étant ainsi accompagnées d'aucune remontée sensible de f_{HF} en fin de charge. Aussi nous sommes-nous focalisés dans la suite de notre étude sur l'évolution des paramètres d'impédance haute fréquence mesurés en cours de décharge, à la fois plus prometteurs et plus reproductibles.

2.1.2.2. Influence du temps de repos sur les paramètres d'impédance haute fréquence

Suite au constat de l'influence du temps de pause sur les mesures, en particulier sur les mesures basses fréquences, nous avons effectué deux séries de mesures successives avec un balayage en fréquence de 50 kHz à 0,01 Hz. La réalisation d'un tel balayage durant approximativement 40 minutes, les deux balayages successifs réalisés à chaque état de charge nous ont ainsi permis d'étudier l'effet du temps de repos sur les paramètres haute fréquence (mesurés ici à 40 minutes d'intervalle). La figure ci-dessous illustre la différence entre la première et la seconde mesure de R_{HF} (respectivement de f_{HF}), en cours de décharge puis de charge.

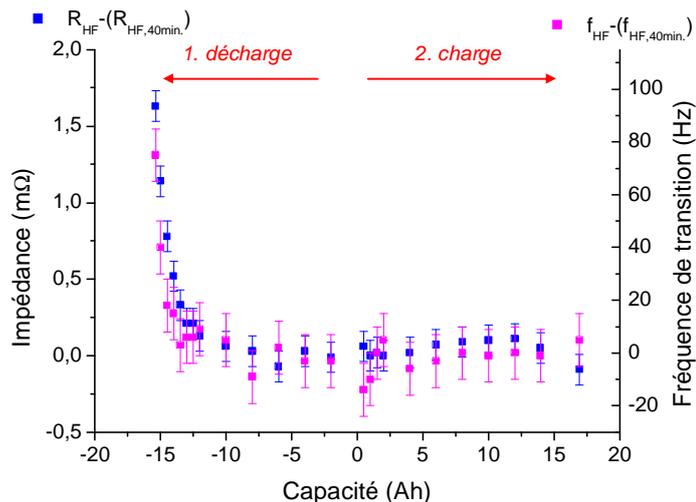


Figure 61. Etude de l'influence d'une période de repos (fixée ici à 40 minutes) sur les mesures de R_{HF} et de f_{HF} en cours de cyclage.

On constate d'après ces mesures que la période de repos imposée a un effet significatif sur R_{HF} à partir de 80 % de profondeur de décharge (DOD), et sur f_{HF} au-delà de 90 % de DOD. Avant cela, les mesures peuvent être considérées comme stables, dans les conditions de l'expérience. Au-delà de ces seuils respectifs, R_{HF} et f_{HF} présentent une diminution qui se fait de plus en plus importante au fur et à mesure que se poursuit la décharge. Une diminution immédiate de R_{HF} à l'arrêt du courant de décharge avait déjà pu être observée en fin de décharge [148, Huet et al., 2003]. Dans cette étude, les mesures étaient alors effectuées sous courant contrairement à nos mesures effectuées à l'abandon.

On soulignera à ce niveau que si la différence de temps entre nos deux mesures a été scrupuleusement respectée, la première série de mesures d'impédance a en revanche été réalisée

après une période de relaxation stoppée selon la consigne $dU_{eq}/dt < 0,017 \text{ mV.s}^{-1}$ et/ou $t > 30 \text{ minutes}$. Le tracé de la tension d'équilibre en fonction du temps (Figure 62) permet de constater que cette période de relaxation est stable - de l'ordre de 8 minutes - jusqu'à environ 80 % de DOD, et croît ensuite jusqu'à 20 minutes en toute fin de décharge. Le fait d'avoir réalisé la première mesure après une période de relaxation plus grande en fin de décharge laisse donc supposer qu'en maintenant constante la durée de repos préalable à la première mesure, c'est-à-dire en effectuant cette première mesure après un temps plus court, aurait très certainement permis de constater une variation de R_{HF} et de f_{HF} similaire jusqu'à environ 80 % de DOD, puis une variation de plus forte amplitude que celle mesurée ici. Plutôt que de réaliser une nouvelle série de deux mesures consécutives, cette hypothèse a pu être confirmée par la suite à partir de mesures réalisées en mode galvanostatique, en cours de décharge suivie d'une relaxation (§ 2.1.2.3).

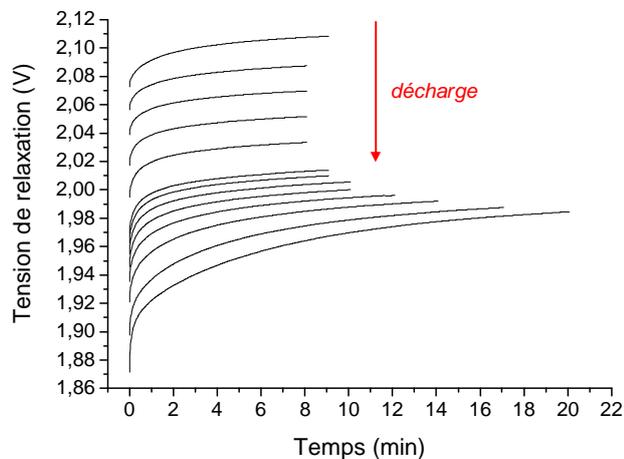


Figure 62. Période de relaxation suite à l'arrêt du courant de décharge et avant la première série de mesure d'impédance réalisée au cours de l'expérience discutée dans ce paragraphe.

On notera par ailleurs qu'en charge, les valeurs d'impédance haute fréquence présentent une stabilité quasi-constante. Seul le point de mesure en toute fin de charge présente une légère diminution de f_{HF} après relaxation et une légère augmentation de R_{HF} , sans commune mesure avec les variations observées en fin de décharge. On retiendra finalement que l'influence de la période de relaxation sur ces paramètres d'impédance en fin de décharge oriente leur utilisation, dans la détermination d'un critère de fin de décharge, vers un critère basé, non pas sur un seuil de la valeur mesurée, mais sur un seuil de la pente déduite des mesures effectuées en cours de décharge.

2.1.2.3. Influence du courant de décharge sur les paramètres d'impédance haute fréquence

L'intensité du courant n'a pas d'effet sur la valeur mesurée de la résistance haute fréquence à un instant donné. En revanche, la valeur du courant a une conséquence sur l'évolution de la matière active en terme de germination / croissance, de transport de matière, et par conséquent sur la participation et la transformation de la matière active. On désigne généralement ce type d'influence sous l'appellation d'« historique électrique » de l'accumulateur. L'historique électrique dont fait partie la valeur du courant se traduit alors par une influence non négligeable sur la résistance haute fréquence, comme il a déjà pu être montré dans les références [147, Huet et al., 2000] ou encore [144, Karden et al., 2002]. Aussi avons-nous souhaité étudier ici l'influence du régime de décharge sur la fréquence de transition, en plus de celle de la résistance haute fréquence réexaminée ici.

Une cellule expérimentale, dont la capacité limitée par l'électrode positive a été mesurée égale à 11 Ah à 1,1 A, a été déchargée successivement au régime de C/10 (1,1 A), C/5 (2,2 A), et C/20 (0,55 A). Afin de suivre l'évolution des paramètres d'impédance haute fréquence au cours de ces trois décharges, des mesures d'impédance ont ici été réalisées en mode galvanostatique, avec le Solartron 1250 couplé au Solartron 1470. La perturbation appliquée est équivalente à 200 mA_{RMS}, (amplitude ajustée à partir de mesures réalisées préalablement à l'état de pleine charge et à l'abandon), superposée au courant continu de décharge, avec un balayage de 5 kHz à 100 Hz. Les résultats obtenus montrent l'impact du courant de décharge sur l'évolution de la résistance haute fréquence (Figure 63) et sur la fréquence de transition (Figure 64). Ils montrent que ces paramètres sont ainsi en mesure de suivre les modifications de la matière active en fonction du courant de décharge, contrairement à la tension, les trois décharges ayant été stoppées selon une consigne en tension fixe et égale à 1,75 V.

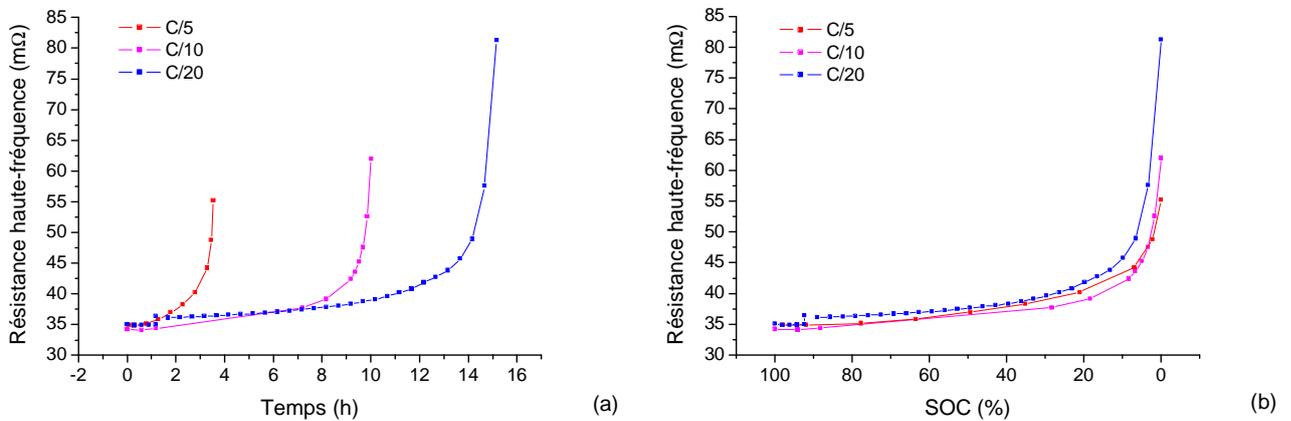


Figure 63. Evolution de la résistance haute fréquence au cours de décharges à trois régimes de courant, en fonction du temps de décharge (a) et en fonction de l'état de charge normalisé donné par la capacité déchargée (b).

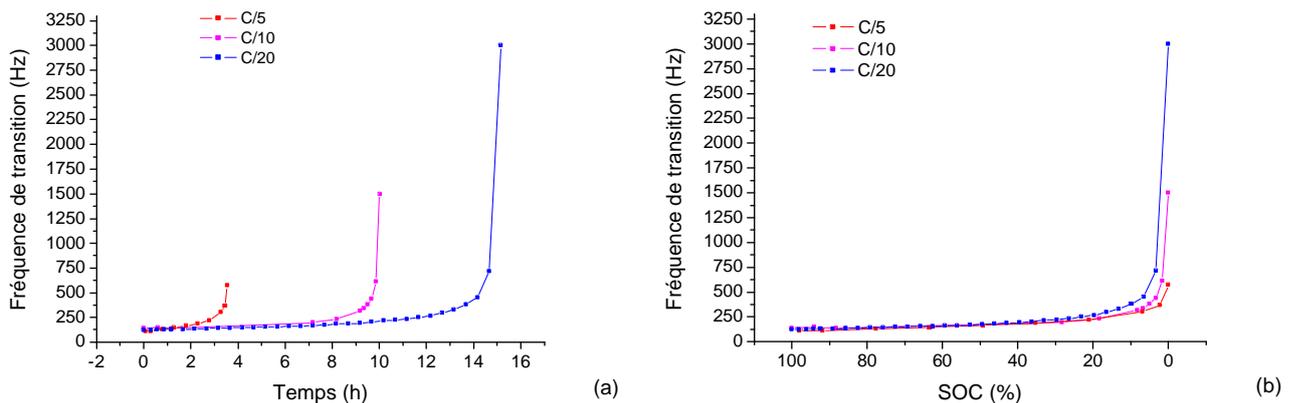


Figure 64. Evolution de la fréquence de transition au cours de décharges à trois régimes de courant, en fonction du temps de décharge (a) et en fonction de l'état de charge normalisé donné par la capacité déchargée (b).

2.1.3. Mesures à trois électrodes

De nouvelles mesures d'impédance ont été réalisées sur la cellule dont les résultats ont été présentés jusqu'à présent, toujours en mode potentiostatique, après relaxation de la cellule et avec la même amplitude de perturbation, en utilisant cette fois-ci une électrode de référence au sulfate mercurieux saturé. Ce montage à trois électrodes a eu pour objectif d'étudier la contribution de chacune des électrodes, positive et négative.

Des mesures initiales ont été réalisées à l'état de pleine charge, successivement entre les bornes de la cellule (Z_{tot}), entre l'électrode négative et l'électrode de référence (Z_{neg}), et enfin entre l'électrode positive et l'électrode de référence (Z_{pos}). L'analyse des trois spectres obtenus montre que pour l'essentiel des fréquences, $|Z_{tot}| = |Z_{pos}| + |Z_{neg}|$ ⁴³ (Figure 65). Ces résultats permettent ainsi de valider les mesures réalisées avec l'électrode de référence. Les écarts constatés en très haute fréquence (de 50 kHz à quelques MHz) sont très certainement dus au fait que la connectique diffère entre les mesures avec et sans électrode de référence, ce qui n'est toutefois pas gênant puisqu'ils correspondent à une partie du spectre qui ne nous intéresse pas dans le cadre de cette étude. Enfin les écarts constatés en très basses fréquences (en dessous de 100 mHz) peuvent provenir du fait que les trois séries de mesures ont été, pour des questions de faisabilité, réalisées les unes après les autres et non pas simultanément. Or nous avons déjà pu mettre en évidence l'influence non négligeable du temps de relaxation sur les mesures, et plus particulièrement sur les valeurs basses fréquences, illustration donnée dans la figure 60.

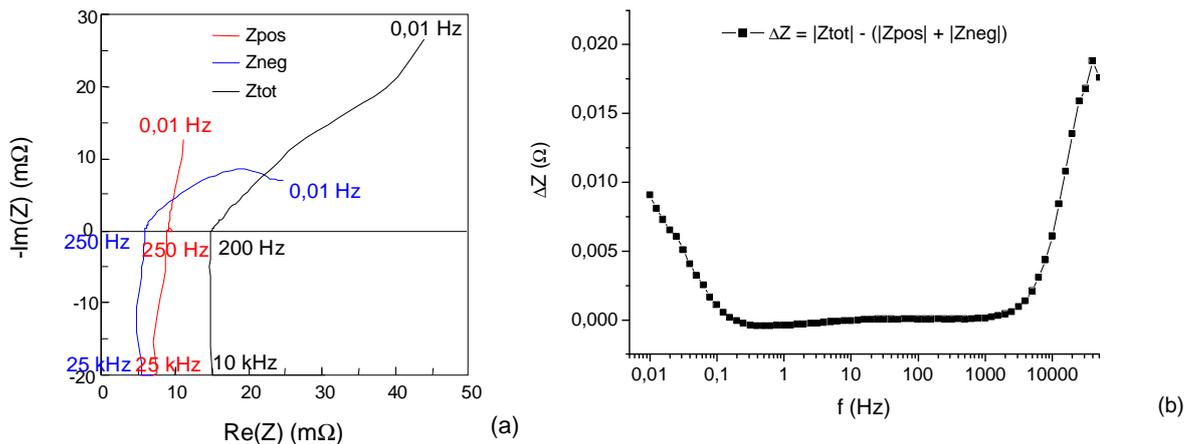


Figure 65. (a) Spectres d'impédance à SOC = 1 aux bornes de la cellule (Z_{tot} en noir), au niveau de l'électrode positive (Z_{pos} en rouge) et au niveau de l'électrode négative (Z_{neg} en bleu). (b) Différence entre $|Z_{tot}|$ et $(|Z_{pos}| + |Z_{neg}|)$ à chaque fréquence.

Nous avons ensuite suivi l'évolution de l'impédance mesurée aux bornes de la cellule, au niveau de l'électrode positive et au niveau de l'électrode négative, respectivement au cours de trois cycles successifs (pleine décharge à 1 A jusqu'à 1,75 V puis recharge à 1 A de 1,3 fois la capacité déchargée). Le diagramme de Nyquist ci-dessous (Figure 66) présente les différents spectres obtenus à l'état déchargé. Il est cette fois-ci inutile de chercher à comparer $|Z_{tot}| = |Z_{pos}| + |Z_{neg}|$, les différents spectres ayant été obtenus au cours de trois cycles différents. On se contentera de souligner ici que l'électrode positive comme l'électrode négative participent à l'augmentation de R_{HF} et à celle de f_{HF} de façon sensiblement analogue (R_{HF} augmente dans les deux cas de 3 mΩ environ, tandis que la fréquence de transition passe dans les deux cas de 250 Hz à 500 Hz). Des mesures d'impédance réalisées sous courant et simultanément aux bornes de la cellule, au niveau de

⁴³ Il s'agit ici de valeurs du module des diverses impédances mesurées.

l'électrode positive et au niveau de l'électrode négative, seraient toutefois nécessaires pour comparer de façon plus minutieuse l'évolution de chacune des contributions de l'impédance mesurée aux bornes de la cellule, ce qui n'a pas été rendu possible avec le montage utilisé.

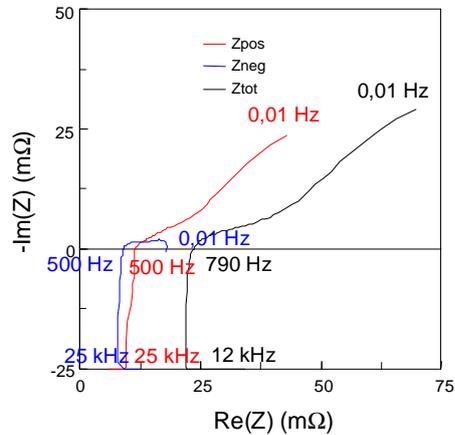


Figure 66. Spectres d'impédance à SOC = 0 aux bornes de la cellule (Z_{tot} en noir), au niveau de l'électrode positive (Z_{pos} en rouge) et au niveau de l'électrode négative (Z_{neg} en bleu).

Nous nous arrêtons finalement ici sur les résultats obtenus à partir de l'électrode positive, électrode limitante de la cellule étudiée et dont le comportement suscite un intérêt particulier. Les spectres obtenus présentent en effet une boucle inductive particulière, précisément dans le domaine des hautes fréquences qui nous intéresse (Figure 67), observations qui n'ont fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune publication ni étude particulière.

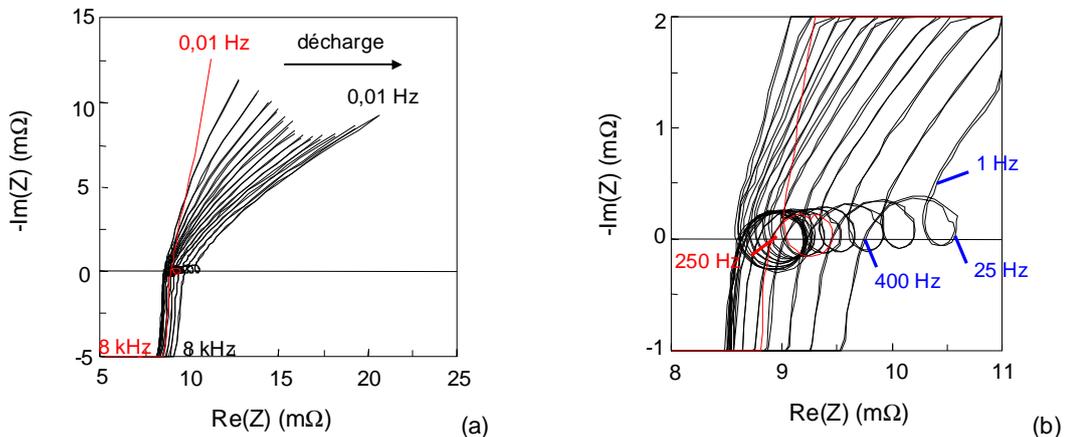


Figure 67. (a) Spectres d'impédance de l'électrode positive à l'état de pleine charge (en rouge) puis en cours de décharge à chaque Ah déchargé jusqu'à environ 80 % de profondeur de décharge (en noir). (b) Zoom de la figure (a) en haute fréquence.

Ces boucles inductives ayant été observées lors de mesures préliminaires, chacune des mesures réalisées en cours de décharge et présentées ici a été répétée, après 40 minutes environ en raison de la durée du premier spectre. Nous avons en effet envisagé que ces boucles puissent être dues à un problème de stationnarité de la cellule au moment de la mesure. Or, chacune des mesures répétées se superpose à la mesure initiale réalisée 40 minutes plus tôt au même état de charge,

comme il est possible de le constater sur le zoom de la figure 67b, ce qui exclut notre hypothèse de non-stationnarité.

On notera par ailleurs que l'état de pleine décharge s'accompagne d'une disparition de cette boucle, en raison vraisemblablement du décalage des différentes constantes de temps et de la forte augmentation des valeurs d'impédance qui marquent la fin de la décharge. Cette boucle réapparaît ensuite après une certaine période de charge, correspondant ici à environ 25 % d'état de charge, mais présente une allure modifiée qui dénote une grande influence de l'historique électrique sur ce phénomène (Figure 68).

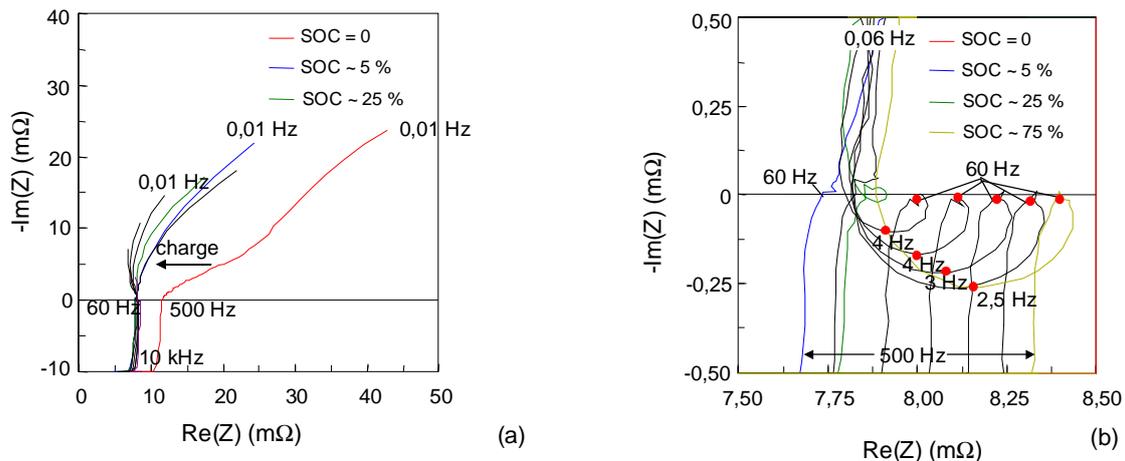


Figure 68. (a) Mesures d'impédances de l'électrode positive durant la phase de recharge ; (b) zoom de la figure (a) en haute fréquence.

Une étude complémentaire de ce phénomène de boucle observée en haute fréquence au niveau de l'électrode positive a été réalisée par Angel KIRCHEV, en post-doctorat au sein de notre laboratoire. Ce dernier a ainsi réitéré les mesures d'impédance retranscrites précédemment, sur de nouvelles cellules plomb-acide identiques aux nôtres, avec le même appareillage (Solartron 1470 + 1250) et dans des conditions de mesure très similaires. Ces nouvelles mesures ont ainsi été réalisées en mode potentiostatique, après deux heures de relaxation et une amplitude de perturbation de 5 mV_{RMS}. On soulignera en revanche que la nature de l'électrode de référence utilisée au cours de cette nouvelle étude est différente, puisqu'il s'agit ici d'une électrode au sulfate d'argent Ag/Ag₂SO₄ confectionnée par Angel KIRCHEV lui-même, tandis que nous avons précédemment utilisé une électrode de référence commerciale au sulfate mercureux saturé. Il est alors tout à fait intéressant de constater que les résultats obtenus par Angel KIRCHEV présentent eux-aussi cette boucle aux états de charge différents de 0 % (Figure 69), ce qui permet ainsi d'écarter le rôle éventuel de l'électrode de référence dans ce phénomène.

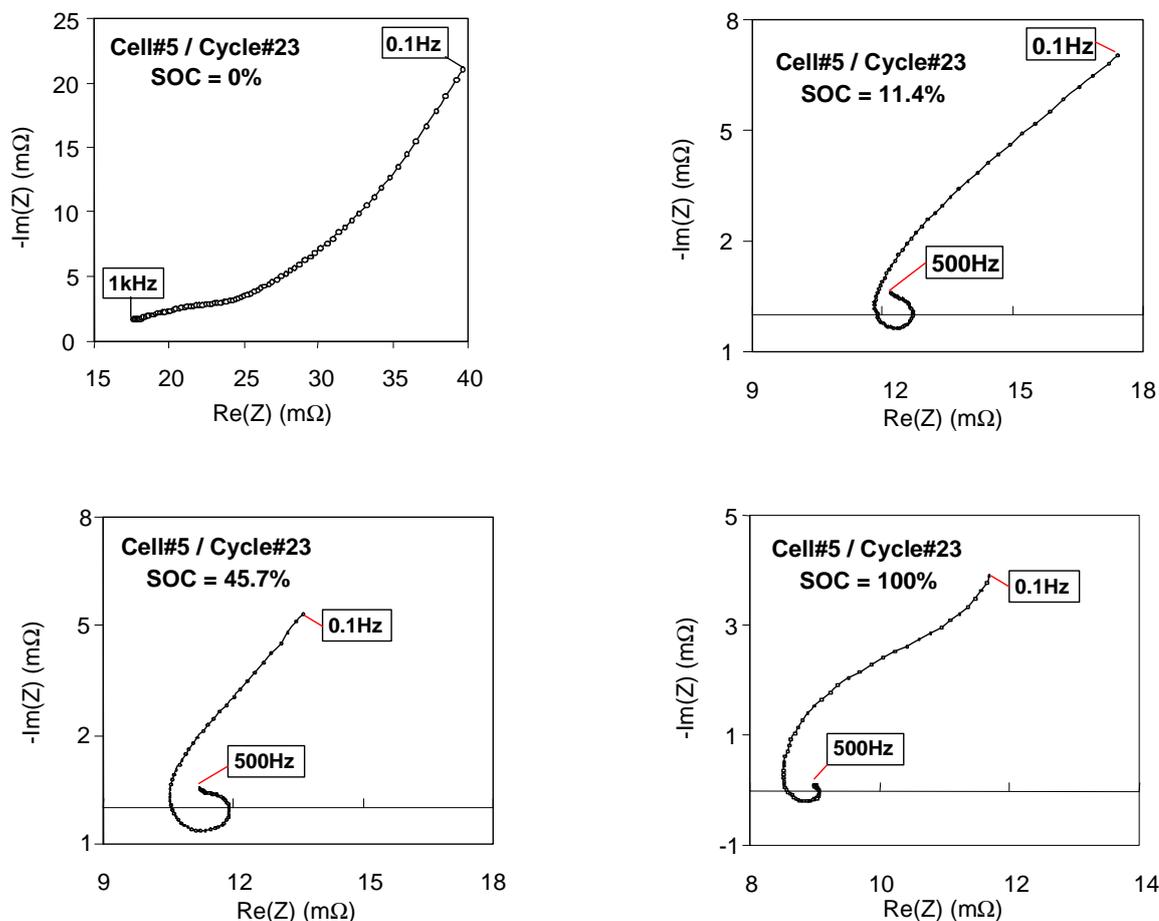


Figure 69. Observation d'une boucle en haute fréquence dans les diagrammes de Nyquist obtenus au niveau d'une électrode positive à partir d'un montage à trois électrodes et disposant d'une électrode de référence au sulfate d'argent.

Il est important de souligner que les différents spectres présentés dans la figure 69 ont été traités en retirant la contribution de la connectique, mesurée par ailleurs en l'absence de la cellule électrochimique, selon la méthode décrite dans la référence [182, Vladikova, 2006]. Le fait d'avoir ainsi retiré la contribution de la connectique et de continuer à observer cette boucle en haute fréquence atteste du fait que celle-ci n'est pas due à la connectique. Les boucles inductives dans les spectres d'impédance étant généralement typiques de processus d'adsorption/désorption d'espèces à la surface des électrodes, ou de réactions chimiques de constante de temps plus grande que celle du transfert de charge, Angel KIRCHEV a finalement émis l'hypothèse que cette boucle pourrait être attribuée à un processus de ce genre en adéquation avec la structure gel du dioxyde de plomb et le mécanisme réactionnel proposé par Pavlov mettant en avant un certain nombre de réactions chimiques liées à cette phase hydratée (Figure 70).

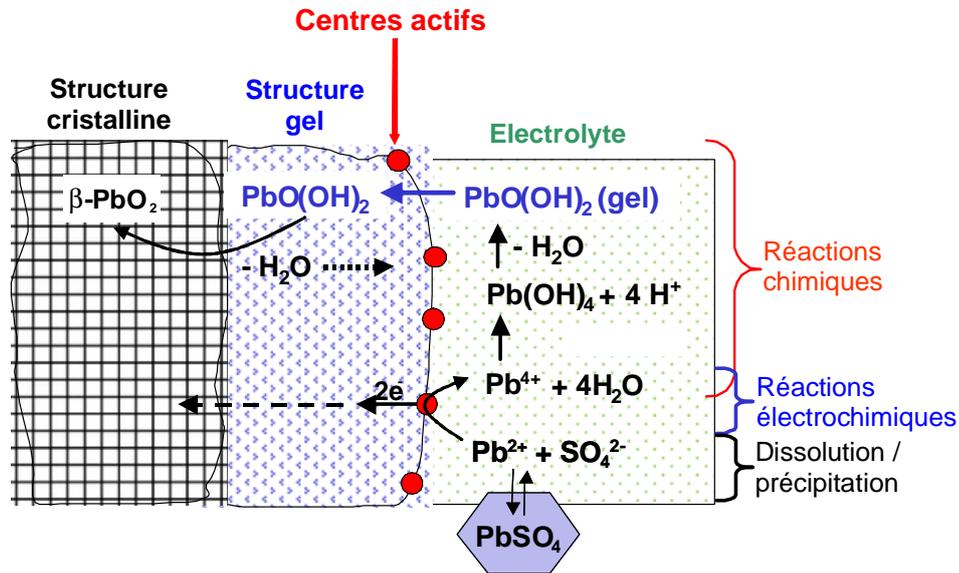


Figure 70. Schéma correspondant au mécanisme de charge de l'électrode positive proposé dans la référence [22, Pavlov, 2004] et extrait du rapport [183, Kirchev, 2006].

Nous retiendrons finalement de ces mesures à trois électrodes que, malgré le fait que l'électrode positive soit ici l'électrode limitante, il apparaît inutile et même déconseillé de chercher à suivre les paramètres haute fréquence directement au niveau de cette électrode, puisqu'ils sont altérés par un phénomène dont la constante de temps coïncide avec cette zone du spectre. Un montage à trois électrodes est de toute façon beaucoup plus difficile à mettre en œuvre sur le terrain. Au vu des résultats établis jusqu'à présent, cette étude a ensuite été élargie au cas des batteries en se focalisant sur le suivi des paramètres d'impédance haute fréquence, mesurés en cours de décharge et à partir d'un montage à deux électrodes. Avant de présenter ces résultats, nous rapporterons à ce niveau une réflexion menée sur le sens physico-chimique de la fréquence de transition.

2.1.4. Discussion à propos de la fréquence de transition

On peut commencer par se demander ici pourquoi l'évolution de la fréquence de transition n'a-t-elle pas suscité, jusqu'à ces dernières années, le moindre intérêt dans la littérature, pourtant très abondante au niveau des études par spectroscopie d'impédance. Une première explication peut provenir du fait que la plupart de ces études sont réalisées à partir de circuits équivalents qui, s'ils s'avèrent très riches en information sur le comportement électrique des batteries, ne sont pas en revanche en mesure d'exploiter ce paramètre implicite des spectres d'impédance qu'est la fréquence. Par ailleurs, le fait que l'intérêt pour la résistance haute fréquence ne se soit pas directement traduit par un intérêt pour la fréquence de transition peut sans doute être expliqué par le fait que la majorité des études relatives à R_{HF} ont consisté à suivre cette grandeur à partir d'une mesure à fréquence fixe à haute fréquence, permettant en effet de simplifier les mesures et de donner une approximation tout à fait convenable de R_{HF} . Beaucoup de mesures de R_{HF} ont par ailleurs été réalisées dans le domaine temps à partir d'une excitation en forme d'échelon (*chapitre 2 § 2.2.3*).

A partir du circuit électrique donné dans la figure 53a et rappelé ci-dessous, circuit équivalent au comportement électrique d'un accumulateur électrochimique, le calcul théorique de l'impédance de ce circuit a permis à François HUET d'établir ici une relation entre la fréquence de transition et la capacité de double couche, et à travers elle une relation avec la surface active des électrodes :

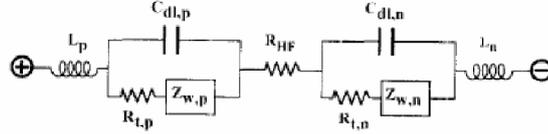


Figure 71. Circuit équivalent d'une batterie [136, Huet, 1998].

Le calcul de l'impédance complexe de ce circuit permet d'écrire :

$$Z(\omega) = j\omega(L_p + L_n) + R_{HF} + \frac{1}{\frac{1}{R_{t,p} + Z_{w,p}} + jC_{dl,p}\omega} + \frac{1}{\frac{1}{R_{t,n} + Z_{w,n}} + jC_{dl,n}\omega} \quad (123)$$

L'équation précédente peut être simplifiée dans le domaine des hautes fréquences qui nous intéresse ici, pour lequel on peut négliger les impédances de diffusion. Il vient ainsi :

$$Z(\omega_{HF}) = jL\omega_{HF} + R_{HF} + \frac{1}{\frac{1}{R_{t,p}} + jC_{dl,p}\omega_{HF}} + \frac{1}{\frac{1}{R_{t,n}} + jC_{dl,n}\omega_{HF}} \quad \text{avec } L = L_p + L_n \quad (124)$$

$$\Leftrightarrow Z(\omega_{HF}) = jL\omega_{HF} + R_{HF} + \frac{R_{t,p}}{1 + jR_{t,p}C_{dl,p}\omega_{HF}} + \frac{R_{t,n}}{1 + jR_{t,n}C_{dl,n}\omega_{HF}} \quad (125)$$

$$\Leftrightarrow Z(\omega_{HF}) = jL\omega_{HF} + R_{HF} + \frac{R_{t,p}(1 - jR_{t,p}C_{dl,p}\omega_{HF})}{1 + R_{t,p}^2C_{dl,p}^2\omega_{HF}^2} + \frac{R_{t,n}(1 - jR_{t,n}C_{dl,n}\omega_{HF})}{1 + R_{t,n}^2C_{dl,n}^2\omega_{HF}^2} \quad (126)$$

Or $f_{HF} \gg f_C$, f_C correspondant au sommet de la boucle capacitive et valant :

$$f_C = \frac{1}{2\pi R_t C_{dl}} \quad (127)$$

$$\Leftrightarrow f_{HF} \gg \frac{1}{2\pi R_t C_{dl}} \quad (128)$$

$$\Leftrightarrow f_{HF} 2\pi R_t C_{dl} \gg 1 \quad (129)$$

$$\Leftrightarrow \omega_{HF} R_t C_{dl} \gg 1 \quad (130)$$

$$\Leftrightarrow \omega_{HF}^2 R_t^2 C_{dl}^2 \gg 1 \quad (131)$$

Il vient alors :

$$Z(\omega_{HF}) = jL\omega_{HF} + R_{HF} + \frac{R_{t,p}(1 - jR_{t,p}C_{dl,p}\omega_{HF})}{R_{t,p}^2C_{dl,p}^2\omega_{HF}^2} + \frac{R_{t,n}(1 - jR_{t,n}C_{dl,n}\omega_{HF})}{R_{t,n}^2C_{dl,n}^2\omega_{HF}^2} \quad (132)$$

$$\Leftrightarrow Z(\omega_{HF}) = jL\omega_{HF} + R_{HF} + \frac{1}{R_{t,p}C_{dl,p}^2\omega_{HF}^2} - \frac{j}{C_{dl,p}\omega_{HF}} + \frac{1}{R_{t,n}C_{dl,n}^2\omega_{HF}^2} - \frac{j}{C_{dl,n}\omega_{HF}} \quad (133)$$

D'où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Re}(Z) = R_{HF} + \frac{1}{\omega_{HF}^2} \left(\frac{1}{R_{t,p}C_{dl,p}^2} + \frac{1}{R_{t,n}C_{dl,n}^2} \right) \approx R_{HF} \\ \text{Im}(Z) = L\omega_{HF} - \frac{1}{C_{dl,p}\omega_{HF}} - \frac{1}{C_{dl,n}\omega_{HF}} \end{array} \right. \quad (134)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Re}(Z) = R_{HF} + \frac{1}{\omega_{HF}^2} \left(\frac{1}{R_{t,p}C_{dl,p}^2} + \frac{1}{R_{t,n}C_{dl,n}^2} \right) \approx R_{HF} \\ \text{Im}(Z) = L\omega_{HF} - \frac{1}{C_{dl,p}\omega_{HF}} - \frac{1}{C_{dl,n}\omega_{HF}} \end{array} \right. \quad (135)$$

$$\text{Or pour } f = f_{HF}, \text{ Re}(Z) = R_{HF} \text{ et Im}(Z) = 0 \quad (136)$$

Deux cas peuvent alors être distingués :

$$\S \text{ Premier cas : } C_{dl,p} \approx C_{dl,n} = C_{dl} \quad (137)$$

Alors, d'après la relation (135) :

$$\text{Im}(Z) = L\omega_{HF} - \frac{2}{C_{dl}\omega_{HF}} = \frac{1}{C_{dl}\omega_{HF}} (LC_{dl}\omega_{HF}^2 - 2) \quad (138)$$

et d'après (136) :

$$\omega_{HF}^2 = \frac{2}{LC_{dl}} \quad (139)$$

$$\text{soit : } \boxed{f_{HF} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{LC_{dl}}}} \quad (140)$$

On peut écrire :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon S}{e} \quad (141)$$

où ϵ est la permittivité du milieu, S la surface électroactive, et e l'épaisseur de la capacité de double couche.

En considérant les hypothèses suivantes :

§ L est indépendante de l'état de charge, hypothèse justifiée puisque si un lien a été avancé entre l'inductance et la porosité des électrodes dans la référence [135, Hampson et al., 1980], de nombreux auteurs ont montré que l'état de charge n'avait pas d'influence sur cette grandeur, dont la contribution pouvait être assimilée à celle de la connectique [184, Keddam et al., 1984], [185, Savova-Stoynev et al., 1987], [144, Karden et al., 2002] ;

§ C_{dl} est proportionnelle à la surface active, en considérant la variation de l'épaisseur de la capacité de double couche et celle de la permittivité du milieu négligeable par rapport à celle de la surface active ;

§ l'état de charge est proportionnel à la surface électroactive, ce qui est vrai en première approximation, bien que la surface active ne soit en définitive pas directement reliée à la capacité, en raison notamment des surtensions de diffusion (le volume poreux est un élément important en plus de la surface active) ;

il est possible d'admettre que l'inverse de f_{HF}^2 est proportionnel à l'état de charge :

$$\boxed{\frac{1}{f_{HF}^2} \propto (SOC)} \quad (142)$$

§ Second cas : $C_{dl,p} \ll C_{dl,n}$, ce qui est par exemple le cas lorsque $R_{t,p} \gg R_{t,n}$ en fin de décharge tandis que la plaque positive est sous-capacitive.

Il vient alors :

$$\text{Im}(Z) = L\omega_{HF} - \frac{1}{C_{dl,p}\omega_{HF}} = \frac{1}{C_{dl,p}\omega_{HF}} (LC_{dl,p}\omega_{HF}^2 - 1) \quad (143)$$

et d'après (136) :

$$\omega_{HF}^2 = \frac{1}{LC_{dl,p}} \quad (144)$$

soit :
$$\boxed{f_{HF} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_{dl,p}}}} \quad (145)$$

f_{HF} est dans ce cas reliée à la capacité de double couche de la plaque la plus impédante. En reprenant les hypothèses énoncées précédemment pour le premier cas, nous retrouvons la relation établie précédemment entre f_{HF} et l'état de charge :

$$\boxed{\frac{1}{f_{HF}^2} \propto (SOC)} \quad (146)$$

Nous retiendrons ici que la fréquence de transition a ainsi pu être reliée à la capacité de double couche de l'électrode limitante en fin de décharge, ce qui renforce l'idée d'utiliser ce paramètre comme critère de fin de décharge. On dispose en effet ainsi d'un critère lié aux paramètres physico-chimiques des accumulateurs plomb-acide, permettant de prendre en considération leurs conditions de fonctionnement et d'usure, contrairement aux seuils de tension habituellement utilisés.

2.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE BATTERIES

2.2.1. Matières premières, appareillages et protocoles expérimentaux

4 batteries plomb-acide pour applications solaires ont par ailleurs été étudiées dans le but d'étendre les observations faites sur cellules au cas des batteries :

§ Fulmen Solar Bloc, 12 V, batterie ouverte à électrodes positives tubulaires, C = 50 Ah à C/10.

De la même façon que les cellules étudiées précédemment, les batteries ont été placées dans des bains thermostatés à 20 °C, comme illustré par la photo ci-dessous :

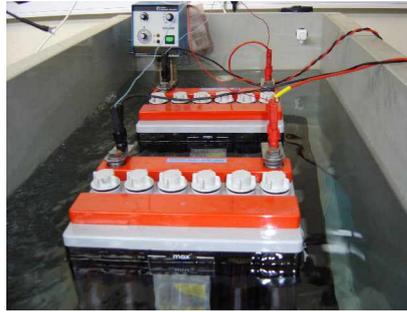


Photo 12. Batteries plomb-acide au sein d'un bain thermostaté.

Les batteries ont été cyclées sur un banc de test développé au laboratoire, soit quatre voies de cyclage constituées de 4 alimentations Xantrex XKW 20-50 et de 4 charges Chroma 63103, le tout piloté par un PC à l'aide d'un programme développé sous le logiciel Agilent VEE.

Différents types de cyclage ont été utilisés. Typiquement, les décharges ont été réalisées en mode galvanostatique à un régime proche de C/10, jusqu'à une consigne en tension cette fois-ci de 1,8 V/élément, soit 10,8 V (batteries de 6 éléments). Quant aux charges, elles ont été effectuées selon un protocole I-U : une première phase en mode galvanostatique au même régime de courant C/10, suivie d'une seconde phase en mode potentiostatique (floating) à une certaine valeur de tension, typiquement 15 V, une fois cette valeur de tension atteinte. L'arrêt des charges a été effectuée selon une consigne en Ah, elle-même déterminée en fonction de la capacité préalablement déchargée (typiquement 1,3 fois la capacité déchargée).

Enfin, les mesures d'impédance effectuées sur ces batteries ont été réalisées à l'aide d'un EISMeter, un appareil développé à l'ISEA en Allemagne et décrit par exemple dans la référence [162, Blanke et al., 2005] (Photo 12). L'une des spécificités de cet appareil développé spécialement pour effectuer des mesures d'impédance électrochimique sur des batteries est de fonctionner en mode galvanostatique, et d'ajuster de façon automatique l'amplitude de la perturbation appliquée en fonction de l'impédance mesurée à chaque fréquence. Lors de nos différentes mesures, l'amplitude était de l'ordre de 2 A crête à crête en haute fréquence, diminuant jusqu'à 0,2 A crête à crête en basse fréquence, pour un balayage en fréquence compris dans la gamme de 5 kHz à 100 mHz. Comme dans le cas des cellules, ces mesures d'impédance ont ensuite été analysées à l'aide du programme développé au GENEC sous MATLAB permettant de déterminer R_{HF} et f_{HF} par extrapolation des courbes expérimentales.



Photo 13. EISMeter.

2.2.2. Mesures des paramètres haute fréquence en fonction du courant de décharge

Une campagne de mesures d'impédance en haute fréquence a été réalisée sur deux batteries Fulmen Solar Bloc (§ 2.1.1.1), dans le but d'étendre les résultats obtenus sur cellules au cas des batteries. Les batteries avaient alors subi 20 cycles sans montrer aucune baisse de capacité. Les mesures d'impédance ont été réalisées avec l'EISMeter, en mode galvanostatique en cours de décharge (sans arrêt de la décharge), avec une amplitude de perturbation fixée par l'appareil lui-

même en fonction de l'impédance mesurée (§ 2.1.1.2), et avec un balayage en fréquence que nous avons fixé de 5 kHz à 1 Hz (durée de la mesure de l'ordre de la minute et balayage amplement suffisant pour déterminer R_{HF} et f_{HF}). Des mesures initiales à l'état de pleine charge ont été réalisées et doublées avant toute décharge, puis les mesures en cours de décharge ont été réalisées toutes les demi-heures, toutes les heures ou encore toutes les 10 heures, selon le régime de décharge utilisé. Des mesures plus rapprochées, toutes les 5 à 10 minutes, ont enfin été réalisées en fin de décharge pour permettre une meilleure observation de cette partie. Le logiciel développé sous MATLAB (§ 2.1.1.2) a alors de nouveau été utilisé pour déterminer, à partir de ces spectres, les paramètres haute fréquence R_{HF} et f_{HF} . Toutes les mesures ont été réalisées à 20 °C, au cours de trois décharges réalisées respectivement à 10 A, 5 A, et 0,5 A, pour une capacité nominale annoncée par le constructeur de $C/10 = 50$ Ah.

Les mesures donnent des résultats comparables aux observations préliminaires effectuées sur cellules, à la fois en ce qui concerne l'évolution de R_{HF} (Figure 72) et celle de f_{HF} (Figure 73).

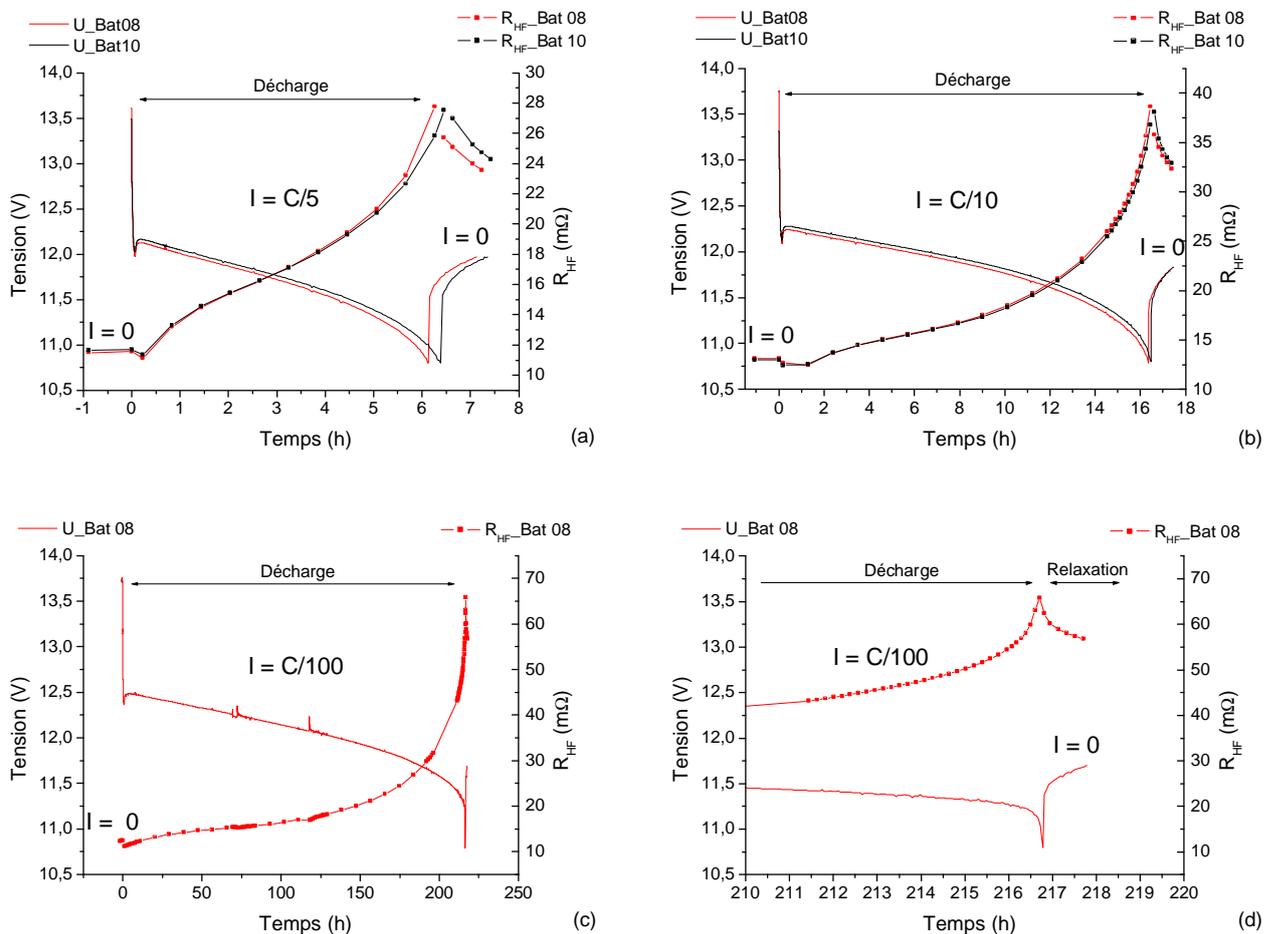


Figure 72. Tension et résistance haute fréquence mesurées sur deux batteries plomb-acide similaires au cours de trois décharges, respectivement à 10 A (a), à 5 A (b) et à 0,5 A (c); zoom de la relaxation à la suite de la décharge à 0,5 A (d).

2. Le suivi de l'état des batteries par spectroscopie d'impédance

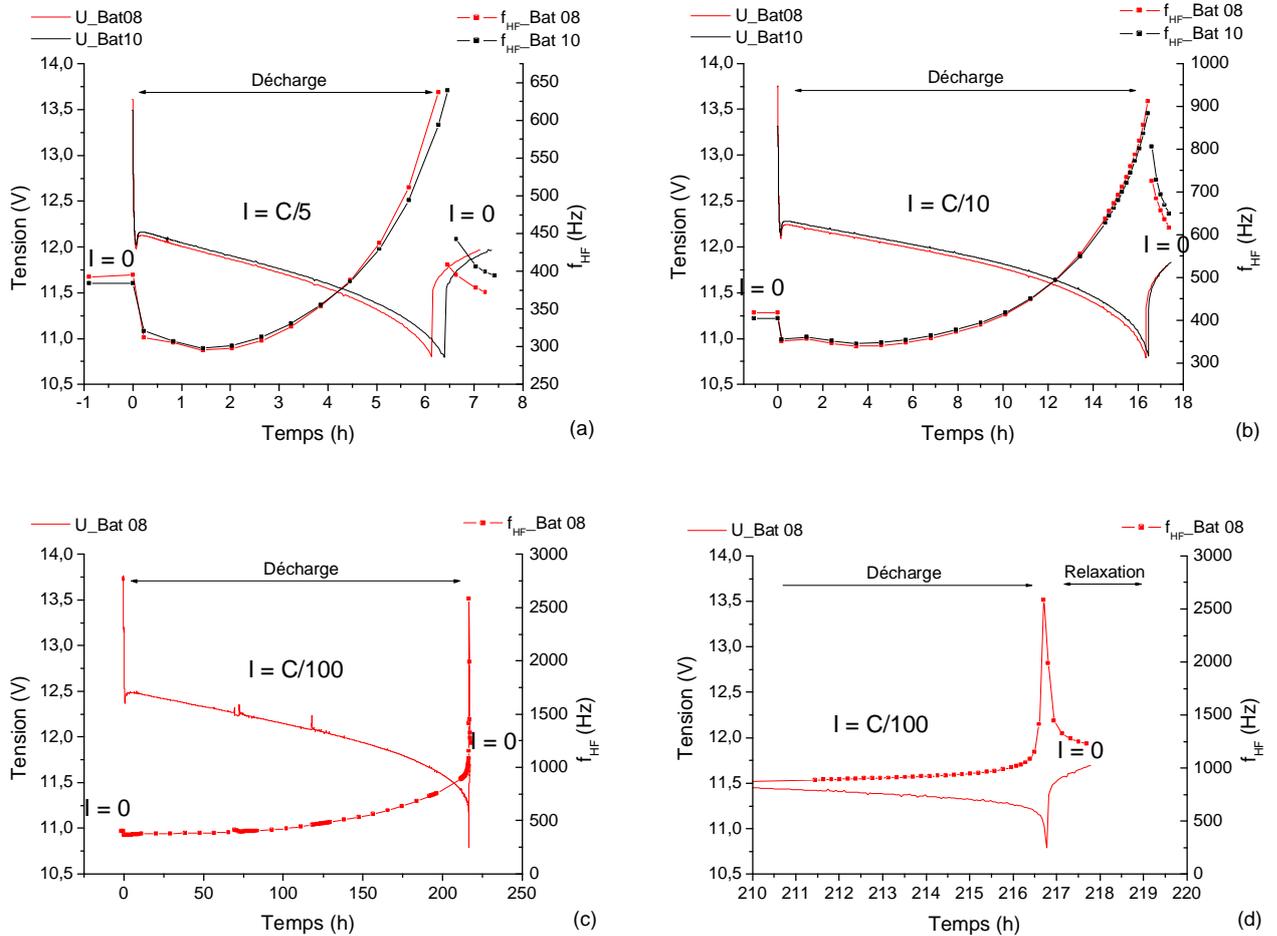


Figure 73. Tension et fréquence de transition mesurées sur deux batteries plomb-acide similaires au cours de trois décharges, respectivement à 10 A (a), à 5 A (b) et à 0,5 A (c); zoom de la relaxation à la suite de la décharge à 0,5 A (d).

On notera ici que les quelques fluctuations de tension observées au cours de la décharge réalisée à 0,5 A sont dues à des coupures involontaires liées à des intempéries. Elles se sont accompagnées de temps de relaxation plus au moins long (de quelques heures à 3 jours pour la dernière coupure survenue en fin de semaine). Il est intéressant de noter qu'aux niveaux d'état de charge relatifs à ces coupures, ces temps de relaxation sont sans grande incidence sur l'évolution de R_{HF} et de f_{HF} .

Le tableau ci-dessous dresse un récapitulatif de l'amplitude des variations observées pour chacune des deux grandeurs et des trois décharges, ici au niveau de la batterie 08 (la batterie 10 donnant des résultats identiques), entre la première valeur mesurée sous courant et la dernière mesure en fin de décharge.

Tableau 14. Amplitude de la variation de R_{HF} et de f_{HF} en cours de décharge à différents régimes.

| Courant de décharge (A) \ Amplitude de la variation | R_{HF} | f_{HF} |
|---|-------------------|-------------------|
| 10 | 16,7 mΩ (+ 150 %) | 325 Hz (+ 104 %) |
| 5 | 25,9 mΩ (+ 204 %) | 560 Hz (+ 160 %) |
| 0,5 | 53,4 mΩ (+ 431 %) | 2220 Hz (+ 612 %) |

L'amplitude de la variation des paramètres haute fréquence est d'autant plus importante que le régime du courant est faible, ce qui a déjà pu être mis en évidence précédemment sur les cellules. En revanche, contrairement aux résultats obtenus sur cellules, l'amplitude relative (donnée en % dans le tableau ci-dessus) de f_{HF} est supérieure à celle de R_{HF} uniquement au régime le plus faible. Ceci étant, suivant la précision de l'appareil de mesure, il peut s'avérer plus aisé de mesurer les larges variations de f_{HF} données également dans le tableau ci-dessus, plutôt que celles de la résistance haute fréquence. Ainsi, en considérant une précision de 1 mΩ pour déterminer R_{HF} et une précision de 10 Hz pour déterminer f_{HF} , l'amplitude quantifiable de f_{HF} dépasse celle de R_{HF} pour tous les régimes de courant. Le choix entre les deux paramètres pour déterminer un critère de fin de décharge dépendra donc finalement de la précision avec laquelle les grandeurs peuvent être déterminées par un appareil de terrain (portable et bas coût).

Les figures ci-dessous récapitulent les résultats obtenus sur la batterie 08. Elles permettent de souligner l'influence des conditions de décharge sur l'évolution de la matière active, ce que permet d'appréhender le suivi des paramètres R_{HF} (Figure 75) et f_{HF} (Figure 76), et non la tension de fin de décharge, la même consigne de fin de décharge ayant été respectée (Figure 74).

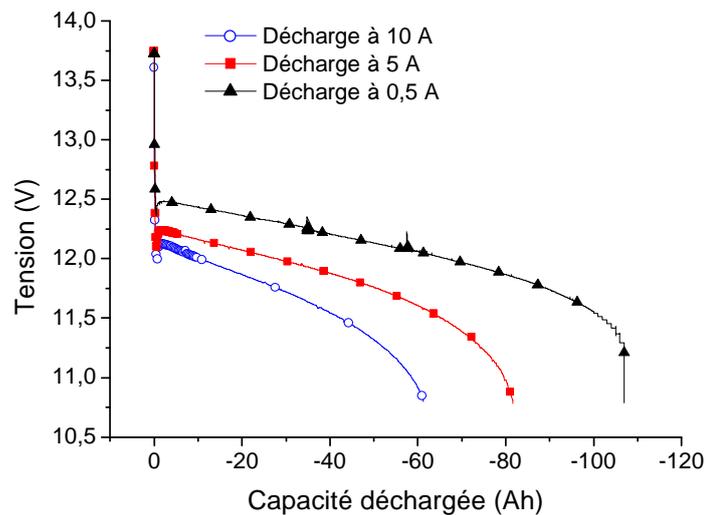


Figure 74. Evolution de la tension au cours de trois décharges réalisées à trois régimes de courant différents jusqu'à une tension de fin de décharge de 10,8 V.

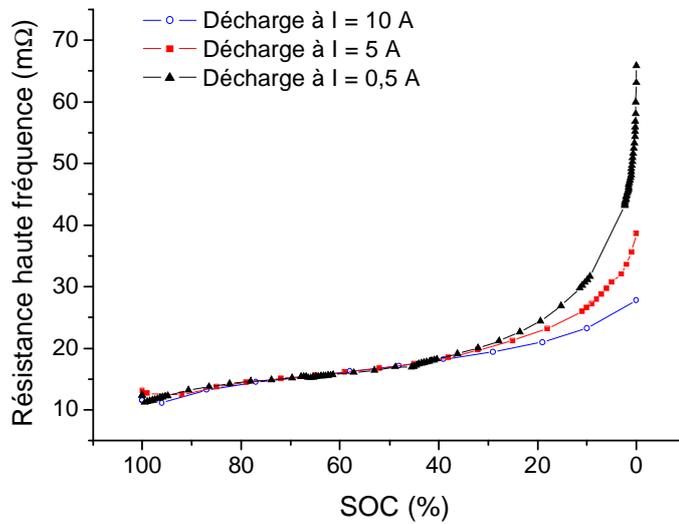


Figure 75. Evolution de la résistance haute fréquence au cours des trois décharges présentées dans la figure précédente (courbes normalisées en fonction de l'état de charge donné par la capacité déchargée).

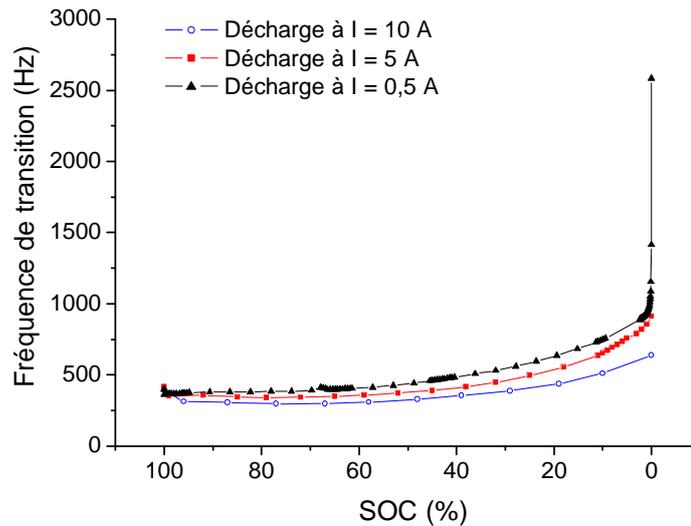


Figure 76. Evolution de la fréquence de transition au cours des trois décharges présentées dans la figure précédente (courbes normalisées en fonction de l'état de charge donné par la capacité déchargée).

2.2.3. Mesures des paramètres haute fréquence après un vieillissement accéléré

Les batteries Fulmen Solar Bloc 08 et 10, qui ont fait l'objet de l'étude décrite au paragraphe précédent, ont alors subi un vieillissement accéléré selon la norme photovoltaïque CEI 61427 (*annexe 10*). Cet essai d'endurance effectué à 40 °C est une simulation accélérée du fonctionnement des batteries en système solaire photovoltaïque, soumises à 50 cycles de faible amplitude à un faible état de charge (simulant une période de faible ensoleillement de type hivernal), puis à 100 cycles de faible amplitude à un état de charge élevé (simulant une période d'ensoleillement élevé de type estival). Il est à noter que, contrairement aux instructions données par cette norme, aucune action de maintenance (ajout d'électrolyte) n'a été pratiquée durant toute la période de cyclage, dans le but de se placer dans des conditions plus défavorables encore. L'objectif de cette expérience consistait en

effet à étudier ainsi l'impact du vieillissement des batteries sur les paramètres haute fréquence. On notera ici que si le niveau d'électrolyte a nettement baissé au cours du cyclage CEI, celui-ci recouvrirait encore la partie supérieure des plaques en fin d'expérience.

Après une décharge résiduelle et une pleine recharge, la capacité restituée (toujours sans ajout d'eau) a révélé une perte de capacité importante, de l'ordre de 10 % pour chacune des deux batteries à partir des valeurs moyennes de capacité mesurée au cours de deux tests consécutifs, et ce avant et après la phase de vieillissement (Figure 77). Il est à noter qu'une forte recharge a été réalisée avant le second test de capacité après le vieillissement, avec un coefficient de 1,5 au lieu du coefficient 1,3 habituellement utilisé au cours de nos expériences. La stabilité de la valeur mesurée confirme ainsi la perte de capacité suite à la phase de vieillissement.

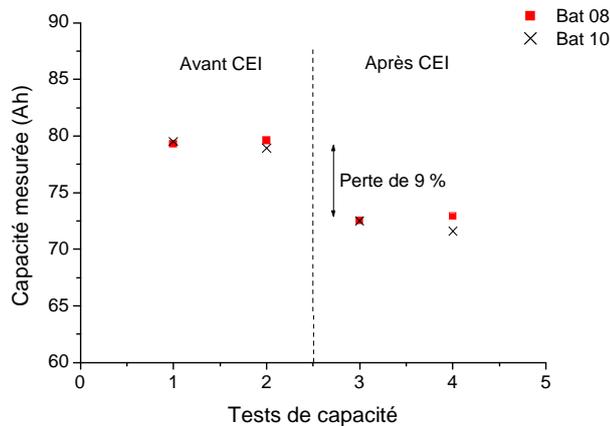
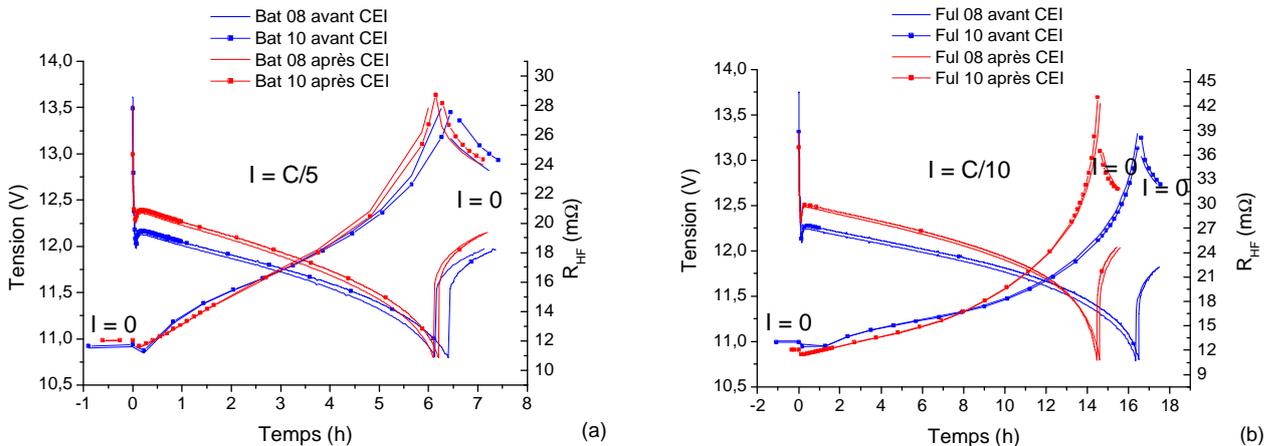


Figure 77. Tests de capacité effectués avant et après la phase de vieillissement accélérée selon la norme CEI 61427, réalisés à 5 A +/- 1 mA et 20 °C +/- 1 °C.

De nouvelles mesures d'impédance ont alors été réalisées, toujours sans ajout d'eau, au cours de trois nouvelles décharges effectuées à 10 A, 5 A et 0,5 A, pour comparaison avec les mesures réalisées avant vieillissement.



2. Le suivi de l'état des batteries par spectroscopie d'impédance

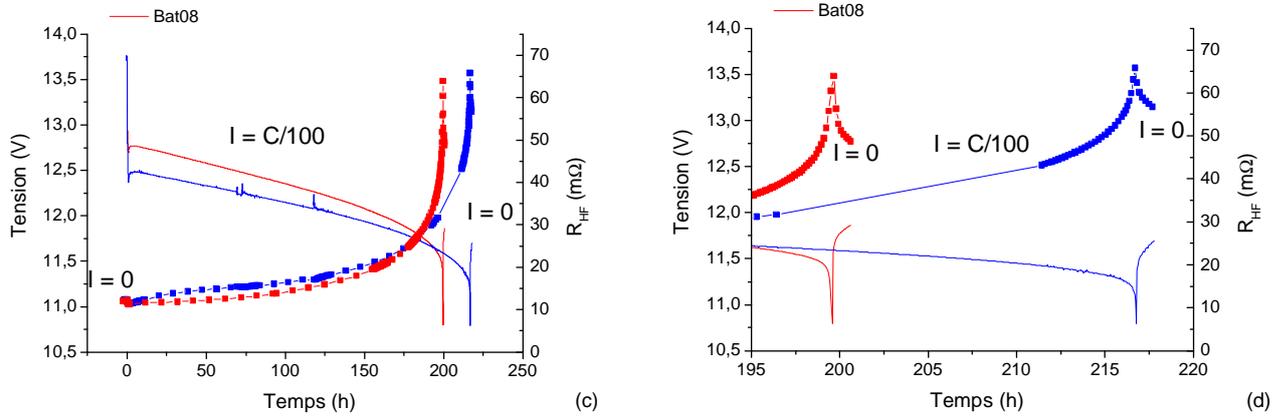


Figure 78. Tension et résistance haute fréquence, avant et après une phase de vieillissement accéléré, mesurées au cours de décharges à 10 A (a), à 5 A (b) et à 0,5 A (c), sur deux batteries plomb-acide similaires ; zoom de la relaxation à la suite de la décharge à 0,5 A (d).

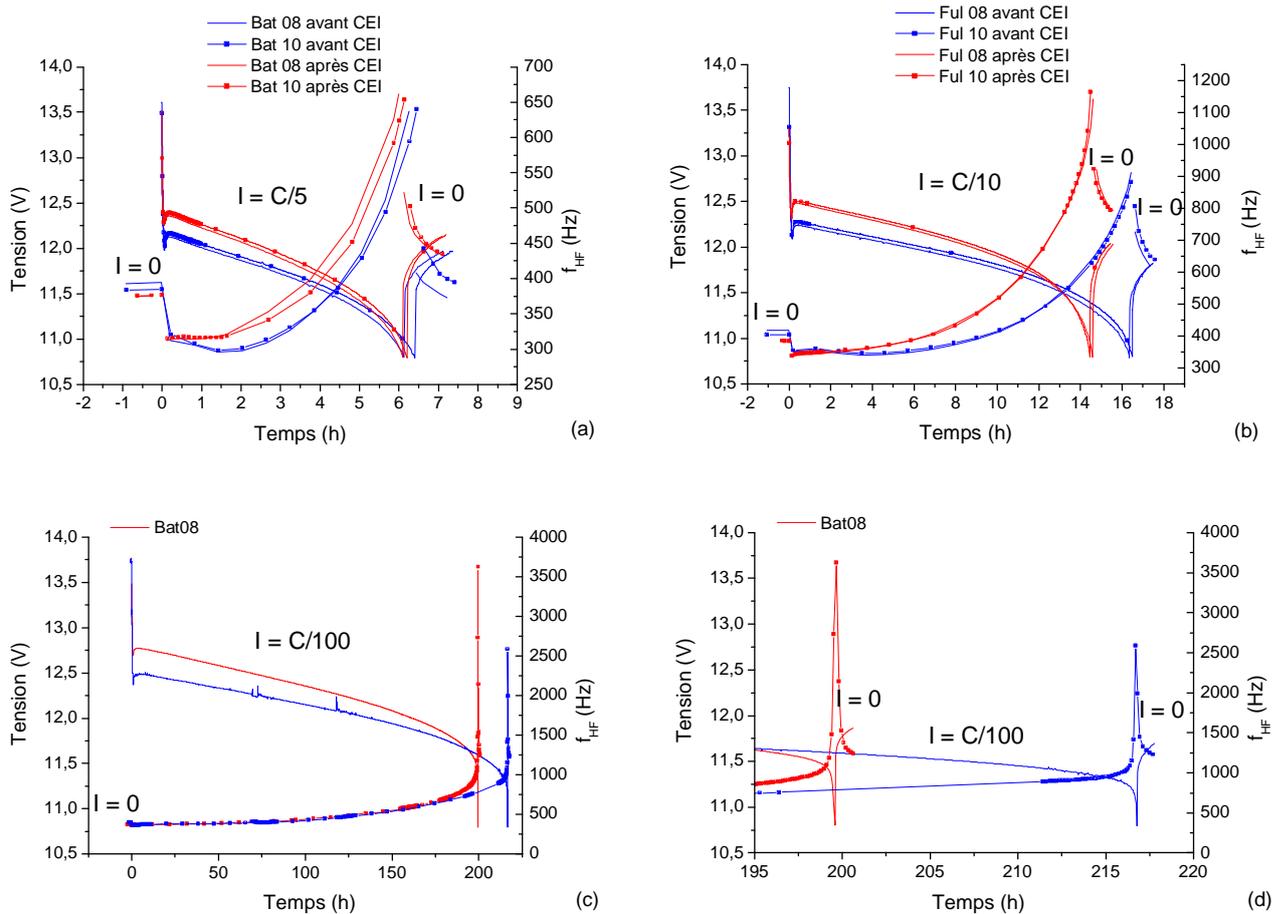


Figure 79. Tension et fréquence de transition, avant et après une phase de vieillissement accéléré, mesurées en cours de décharges à 10 A (a), à 5 A (b) et à 0,5 A (c) sur deux batteries plomb-acide similaires ; zoom de la relaxation à la suite de la décharge à 0,5 A (d).

Il est intéressant de noter dans les figures ci-dessus que la différence de capacité est très faible à régime de décharge élevé, tandis qu'elle est significative aux régimes plus faibles. Le temps de décharge perdu à la suite de la phase de vieillissement accéléré est d'autant plus important que le régime du courant est faible. Cela tend à indiquer que le vieillissement observé ici est essentiellement lié à un problème d'utilisation de la matière active au cœur des plaques et non à leur surface. Il est également intéressant de noter que la différence d'évolution des paramètres R_{HF} (Figure 78) et f_{HF} (Figure 79), avant et après le vieillissement, est elle-même peu significative au régime de décharge élevé, et qu'elle est dans tous les cas pratiquement nulle en début de décharge. L'influence du vieillissement sur ces paramètres d'impédance est ainsi essentiellement remarquable à plus faible régime et en cours de décharge, pour être maximale en toute fin de décharge. Il faut toutefois être prudent sur la comparaison des paramètres à ces états de pleine décharge qui, malgré l'atteinte d'un seuil de tension identique avant et après le vieillissement, ne correspondent en fin de compte plus au même taux de matière active utilisée.

Dans le paragraphe précédent, il a été souligné qu'un seuil de tension fixe n'est pas à même de prendre en compte l'influence des conditions de fonctionnement des batteries sur l'utilisation de leur matière active. Si les trois nouvelles décharges effectuées après vieillissement à trois régimes de courant donnés permettent de retrouver ce résultat, elles permettent également d'illustrer ici le fait qu'un seuil de tension fixe n'est pas non plus en mesure de prendre en compte l'influence de l'usure sur le fonctionnement des batteries. Or, une nouvelle fois, les paramètres d'impédance permettent d'apprécier les modifications subies par les batteries, et apparaissent donc en cela comme des paramètres de gestion beaucoup plus pertinents que ne le sont les seuils de tension utilisés à l'heure actuelle.

2.2.4. Discussion à propos de l'effet mémoire

A la suite de la dernière décharge effectuée à 0,5 A, nous avons choisi d'effectuer une nouvelle décharge à 5 A avant d'effectuer l'ajustement du niveau d'électrolyte. Nous avons pu constater alors une réhabilitation totale de la capacité déchargée (Figure 80), phénomène connu dans la littérature sous le terme d'« effet mémoire ⁴⁴ », et notamment discuté dans la référence [186, Voss et Winsel, 1990]. Dans cet article, les auteurs tendent à associer ce phénomène à des changements de taille et de structure de la matière active des électrodes, et plus particulièrement des électrodes positives pour lesquelles l'impact du vieillissement a pu être démontré à maintes reprises, comme dans les références [26, Pavlov et al., 1984], [27, Pavlov et al., 1986], ou [24, Winsel et al., 1990]. Voss et Winsel expliquent ce phénomène par un modèle qu'ils ont développé, connu sous le nom de modèle AOS pour Aggregate-Of-Spheres (chapitre 1 § 3.3.3.4) et impliquant la résistance de la structure morphologique du dioxyde de plomb. Ils écartent par la même occasion l'implication d'une distribution de concentration de l'électrolyte dans l'origine de cet effet mémoire, à partir du fait qu'il a été montré qu'un temps de relaxation de l'ordre d'une journée était sans conséquence sur ce phénomène.

⁴⁴ Ce terme est le plus souvent réservé aux batteries Nickel-Cadmium, pour lesquelles une perte de capacité est constatée lorsque ce type de batterie n'est déchargé que partiellement de façon régulière. Il ne devient alors plus possible de décharger la batterie entièrement, comme si la part de matière active inutilisée était perdue. Une décharge profonde suivie d'une pleine charge permet alors à la batterie de retrouver sa capacité initiale. Ce phénomène pourrait trouver son explication dans des changements de structure de la matière active au cours des cycles.

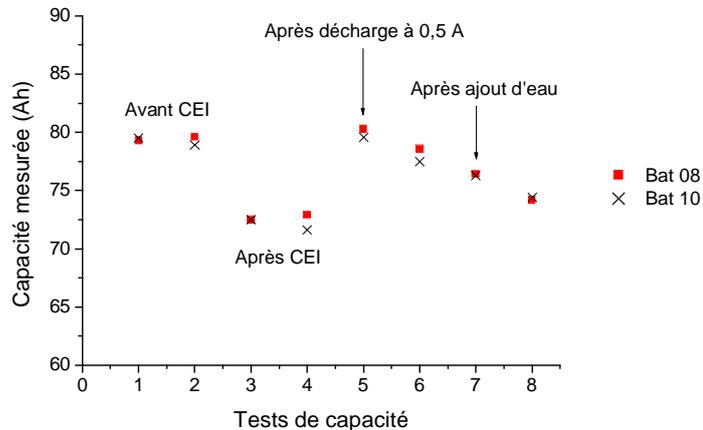


Figure 80. Tests de capacité effectués avant et après la phase de vieillissement accélérée selon la norme CEI 61427, puis à la suite d'une décharge à 0,5 A. Tous ces tests ont été réalisés à 5 A +/- 1 mA et 20 °C +/- 1 °C.

L'effet de la décharge effectuée à bas régime est cependant ici limité, puisque comme le montre la figure ci-dessus, la capacité décroît à nouveau au cours des cycles suivants. Il est par ailleurs intéressant de noter qu'un ajout d'eau, effectué après le second cycle suite à la réhabilitation, se manifeste par une influence remarquable sur la courbe de tension en permettant de retrouver le niveau de tension d'avant le vieillissement (*Figure 81*). Le décalage de la courbe de tension avec le vieillissement apparaît ainsi directement lié à la perte d'eau, et plus précisément à la concentration de l'électrolyte et non à sa conductivité, puisque la résistance haute fréquence n'a pas été modifiée par le vieillissement (*Figure 78*). Notons en revanche que l'ajout d'eau apparaît ici sans conséquence sur la capacité mesurée (*Figure 80*), ce qui permet d'attester que la chute de capacité induite par la phase de vieillissement accéléré n'est pas à attribuer à la perte d'eau par électrolyse. On notera au passage la grande reproductibilité de comportement des deux batteries étudiées.

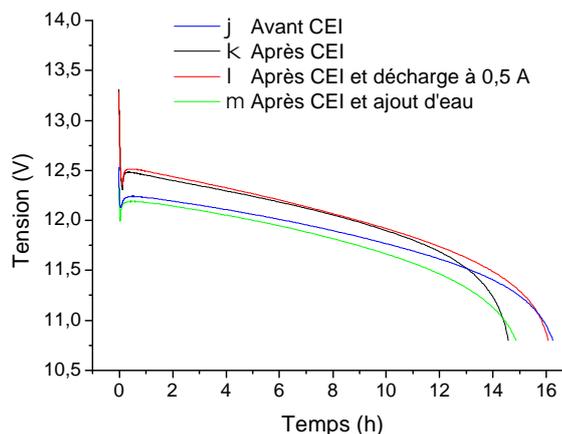


Figure 81. Courbes de tension de la batterie 08 obtenues lors de différents tests de capacité présentés dans la figure précédente (j correspond au test de capacité #2 de la figure 80, k au test #3, l au test #5 et m au test #7).

Enfin, une nouvelle décharge à faible régime (0,5 A) suivi d'un test de capacité à 5 A a permis d'observer à nouveau l'effet de réhabilitation de la capacité initiale (*Figure 82*), et attester ainsi le lien de cause à effet entre la décharge à bas régime et la réhabilitation observée.

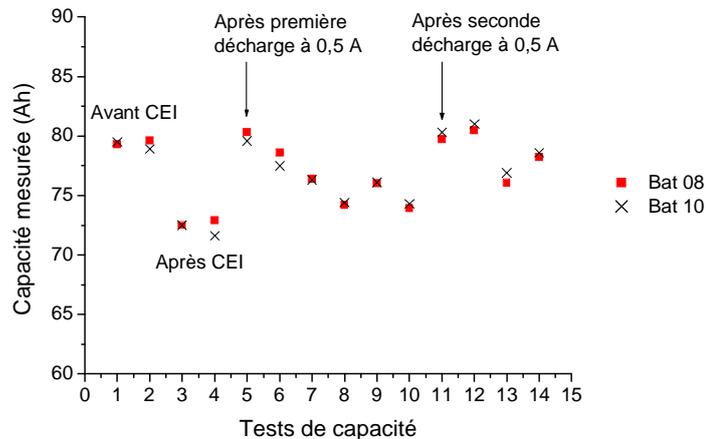


Figure 82. Tests de capacité effectués avant et après la phase de vieillissement accéléré selon la norme CEI 61427, à la suite d'une première décharge à 0,5 A puis d'une seconde décharge à 0,5 A. Tous ces tests ont été réalisés à 5 A +/- 1 mA et 20 °C +/- 1 °C.

Il apparaît ainsi que la perte de capacité observée à la suite d'une phase de vieillissement accéléré selon la norme CEI 61427, qui reproduit en principe le vieillissement typique de batteries à usage solaire, n'est ici pas totalement irréversible, puisqu'une décharge effectuée à un faible régime permet de restaurer la capacité initiale. Si cette réhabilitation n'est alors que provisoire à la suite de la première décharge effectuée à faible régime, les tests de capacité réalisés à la suite de la seconde décharge à faible régime semblent indiquer un effet plus persistant dans le temps (*Figure 82*). Dans tous les cas, et même si nous étions amenés à observer une nouvelle chute de capacité lors des prochains cyclages (les batteries continuant d'être cyclées au moment de l'écriture de ce manuscrit), ce phénomène mérite d'être approfondi.

Nos expériences, qui n'avaient pas pour but l'étude de ce phénomène particulier, ne permettent pas d'apporter de réponse définitive quant à l'origine de ces modifications de capacité en fonction de l'historique électrique. Des mesures d'impédance, réalisées toujours dans les conditions décrites au § 2.1.4.1, ont cependant été effectuées lors des différents tests de capacité dont les courbes de tension sont rapportées dans les figures 83 et 86. Il est alors intéressant de constater à partir de ces différentes mesures d'impédance que le vieillissement comme la réhabilitation apparaissent sans conséquence sur la résistance haute fréquence (*Figure 84*), ce qui tend à dissocier ces phénomènes d'un problème de cohésion entre les particules de matière active, ou « *softening* » en anglais (*chapitre 1 § 3.3.3*), et d'écarter ainsi l'explication apportée par le modèle AOS. La fréquence de transition, à l'état de pleine charge et en début de décharge, apparaît dans ces conditions elle-même très peu modifiée (*Figure 85*). Le vieillissement a cependant entraîné un décalage significatif de l'évolution de cette grandeur en cours de décharge, tandis que l'impact de la réhabilitation apparaît uniquement en fin de décharge. Cette dernière grandeur ayant par ailleurs pu être reliée à la surface électroactive (§ 2.1.4), il semble que le vieillissement a entraîné une diminution de la surface électroactive accessible sous courant, et que la réhabilitation favorise une récupération d'une partie de cette surface en toute fin de décharge. Notons enfin que le complément en eau ne vient pas remettre en cause ces éléments, à savoir que son impact est peu significatif sur la résistance haute fréquence (*Figure 87*), tandis qu'il tend à marquer encore davantage le décalage au niveau de l'évolution de la fréquence de transition avant et après vieillissement (*Figure 88*).

2. Le suivi de l'état des batteries par spectroscopie d'impédance

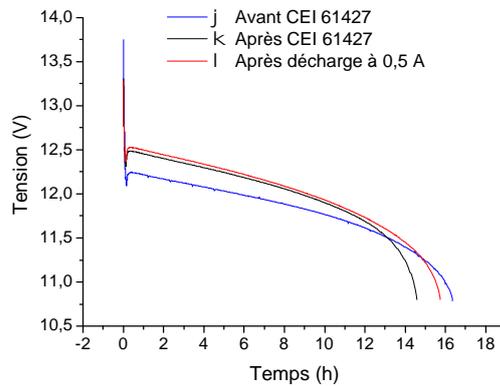


Figure 83. Courbes de tension de la batterie 08 obtenues lors de différents tests de capacité effectués à 5 A +/- 1 mA et 20 °C +/- 1 °C (j) correspond au test de capacité #2 de la figure 80, k, au test #3 et l au test #6).

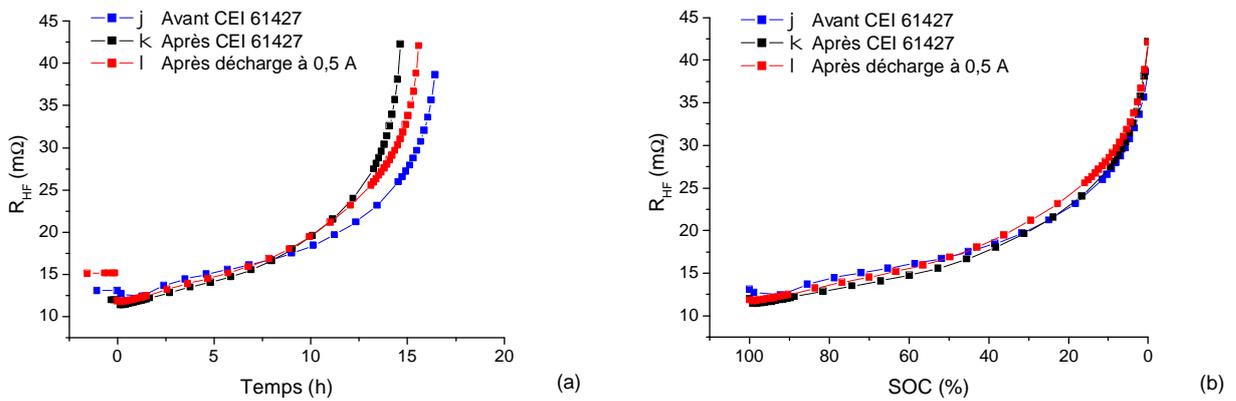


Figure 84. Evolution de la résistance haute fréquence au cours des tests de capacité illustrés par la figure 83.

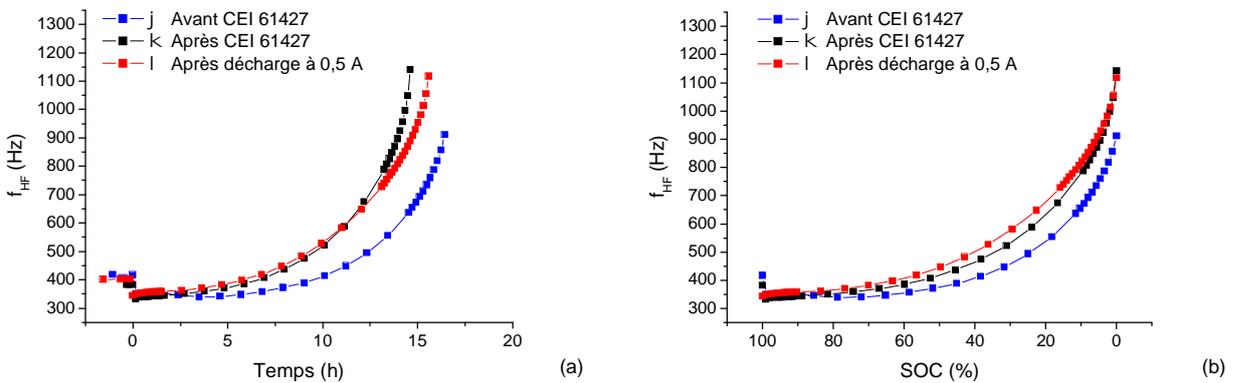


Figure 85. Evolution de la fréquence de transition au cours des tests de capacité illustrés par la figure 83.

2. Le suivi de l'état des batteries par spectroscopie d'impédance

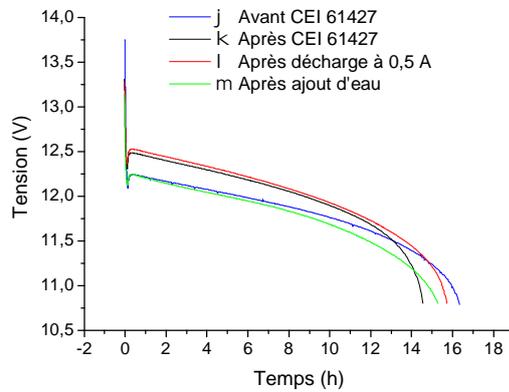


Figure 86. Figure similaire à la figure 84 avec simplement la courbe de tension obtenue après ajout d'eau en supplément (j correspond au test de capacité #2 de la figure 80, k au test #3, l au test #6 et m au test #8).

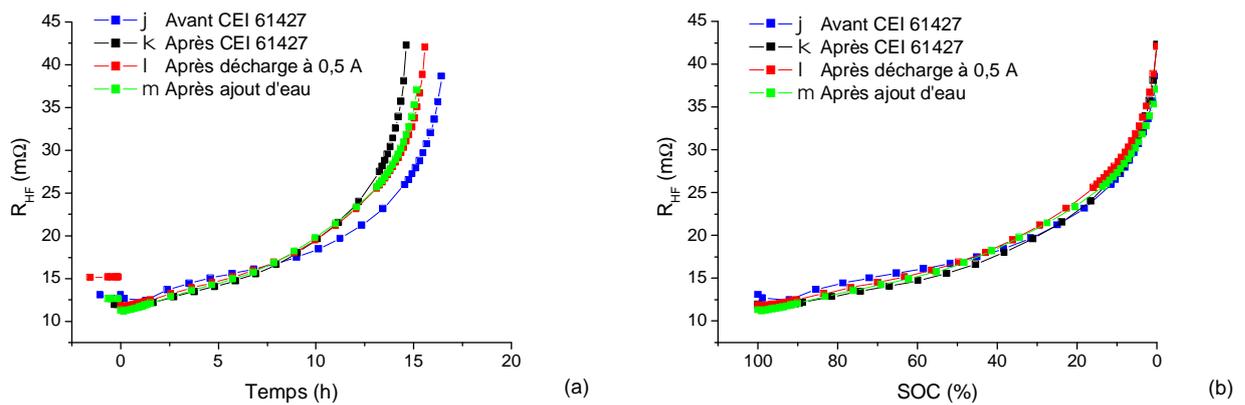


Figure 87. Evolution de la résistance haute fréquence au cours des tests de capacité illustrés par la figure 86.

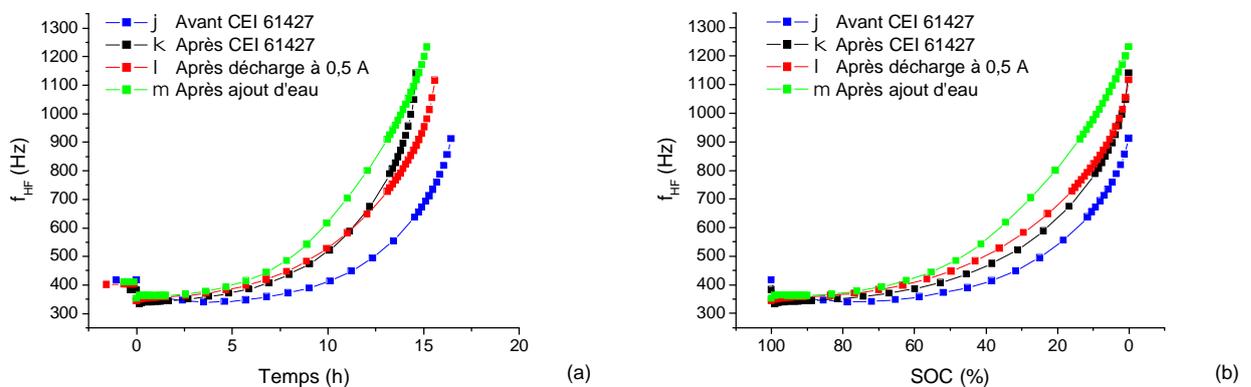


Figure 88. Evolution de la fréquence de transition au cours des tests de capacité illustrés par la figure 86.

Nos observations tendent ainsi à associer le phénomène de vieillissement (respectivement de réhabilitation) à une perte (respectivement à un bénéfice) au niveau de l'accès à une partie de la matière active en cours de décharge, dont l'origine est vraisemblablement reliée aux phénomènes de transport de l'acide sulfurique au cœur de la matière active. Le fait qu'une partie de la matière active soit ou non accessible pourrait ainsi être selon nous attribué à des modifications de la texture de la matière active, et être associé à l'impact du volume poreux permettant l'accès à une plus ou moins grande partie de la matière active, plutôt qu'à l'impact de la conductivité électronique de la matière active comme l'avançaient les auteurs dans la référence [186, Voss et Winsel, 1990]. Il va de soi qu'étant donné la complexité des phénomènes observés, seule une étude approfondie et spécifique de ce phénomène serait à même d'apporter de nouveaux éléments de réponse, assurément intéressants tant au niveau de la connaissance théorique des batteries plomb-acide que d'un point de vue pratique, notamment dans la détermination de la capacité de ces batteries ou encore la définition de stratégies de gestion. Nous concluons finalement ce paragraphe en soulignant à travers cet exemple toute l'importance de l'historique électrique sur la capacité des batteries plomb-acide, et par conséquent toute la difficulté de suivre l'état de charge à partir de leur capacité disponible.

CONCLUSION DU PARAGRAPHE 2

L'intérêt porté aux mesures haute fréquence en vue d'une application directe au sein d'un tableau de bord et/ou d'un régulateur, a permis d'identifier la fréquence de transition f_{HF} comme un paramètre pertinent dans cette perspective. Il a en effet pu être mis en évidence une augmentation particulièrement importante de ce paramètre en fin de décharge, résultats observés à la fois sur des cellules et sur des batteries. De plus, à partir d'un circuit électrique équivalent correspondant au comportement d'un accumulateur électrochimique, cette grandeur a par ailleurs pu être rapprochée de la capacité de double couche électrochimique, et par suite de la surface électroactive des électrodes, en particulier de l'électrode limitante en fin de décharge. Ce critère de décharge est ainsi relié aux propriétés intrinsèques des accumulateurs au plomb, et susceptibles de prendre en considération l'influence des conditions de fonctionnement et d'usure de ces batteries, contrairement aux seuils de tension habituellement utilisés. Ce point a du reste pu être vérifié expérimentalement, à partir de l'étude de l'influence du courant de décharge d'une part, et du vieillissement d'autre part, sur les paramètres d'impédance haute fréquence.

Des mesures effectuées à trois électrodes ont par ailleurs permis de mettre en évidence l'apparition d'une boucle inductive au niveau de l'électrode positive, électrode limitante au cours de ces expériences. Ce phénomène, qui a fait l'objet d'un travail spécifique au sein de notre laboratoire et qui est brièvement restitué ici, semble pouvoir être relié à la structure gel du dioxyde de plomb. Son observation entraîne alors une perturbation de la fréquence de transition en raison de cette constante de temps supplémentaire, de sorte qu'il ne semble pas judicieux de suivre la fréquence de transition par un montage à trois électrodes, de toute façon plus délicat à mettre en œuvre en pratique.

On retiendra enfin parmi les résultats rapportés dans ce paragraphe qu'une décharge réalisée à faible régime de courant permet de réhabiliter la perte de capacité mesurée à la suite d'un vieillissement accéléré selon la norme CEI 61427. Les mécanismes de ce processus de réhabilitation de la capacité mériteraient selon nous d'être approfondis, à la fois pour en éclaircir l'origine et prétendre à une optimisation de la gestion des batteries utilisées sur le terrain.

3. LE SUIVI DE L'ETAT DES BATTERIES A PARTIR DU COUP DE FOUET

INTRODUCTION

Le phénomène du *coup de fouet* est un phénomène propre aux batteries plomb-acide, qui se manifeste en début de décharge à la suite d'une pleine charge par une chute de tension brève (quelques dizaines de secondes à quelques minutes) avant de recouvrer une valeur de plateau (après quelques minutes à plus d'une heure), et dont l'amplitude entre la valeur de tension du pic et celle du plateau est de l'ordre d'une trentaine de millivolts par élément⁴⁵ (Figure 89).

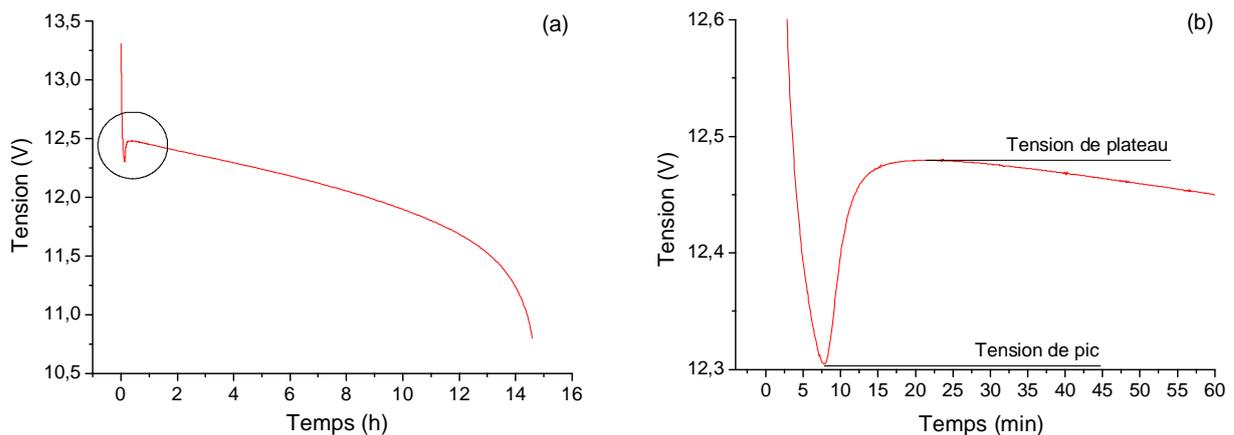


Figure 89. (a) Coup de fouet observé en début de décharge d'une batterie plomb-acide ; (b) zoom de la partie encadrée dans la figure (a) (courbe expérimentale obtenue sur une batterie Fulmen 12 V / 80 Ah).

L'étude de ce phénomène dans le cadre de ce travail a été suscitée par un double intérêt :

§ un intérêt purement pratique tout d'abord, de récentes études réalisées au cours de ces cinq dernières années ayant souligné la possibilité d'utiliser ce phénomène dans le diagnostic de l'état de charge et de l'état de santé des batteries plomb-acide (*chapitre 2 § 2.2.2*) ;

§ un intérêt purement théorique par ailleurs, très peu d'études ayant été menées dans le but de comprendre l'origine de ce phénomène transitoire, le regain d'intérêt suscité par ce phénomène depuis ces cinq dernières années n'ayant pas contribué – ni eu du reste vocation – à en éclaircir l'origine.

Les études préliminaires de ce phénomène nous ont très vite amené à nous intéresser à un second phénomène, très similaire au coup de fouet puisqu'il se manifeste de façon symétrique à celui-ci par un pic de tension en début de charge à la suite d'une « pleine décharge » (*Figure 90*). Le terme de *pleine décharge* est ici indiqué entre guillemets pour souligner qu'il s'agit là d'une notion toute relative, qui a du reste fait l'objet d'une étude spécifique visant à déterminer l'influence de la profondeur de décharge sur ce phénomène (§ 2.2.1). Soulignons enfin que les constantes de temps et l'amplitude de ce second phénomène sont comparables à celles du coup de fouet, bien que ces grandeurs soient pour chaque phénomène très dépendantes d'un certain nombre de paramètres, comme nous allons le montrer au cours de cette étude, et qu'il est donc particulièrement délicat de comparer les caractéristiques de chaque phénomène.

⁴⁵ Comme toute valeur de tension et plus précisément ici de surtension, les amplitudes de chaque coup de fouet observé sur chaque élément d'une batterie d'éléments en série s'additionnent, si bien que le coup de fouet d'une batterie de 6 éléments est généralement proche de 200 mV.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

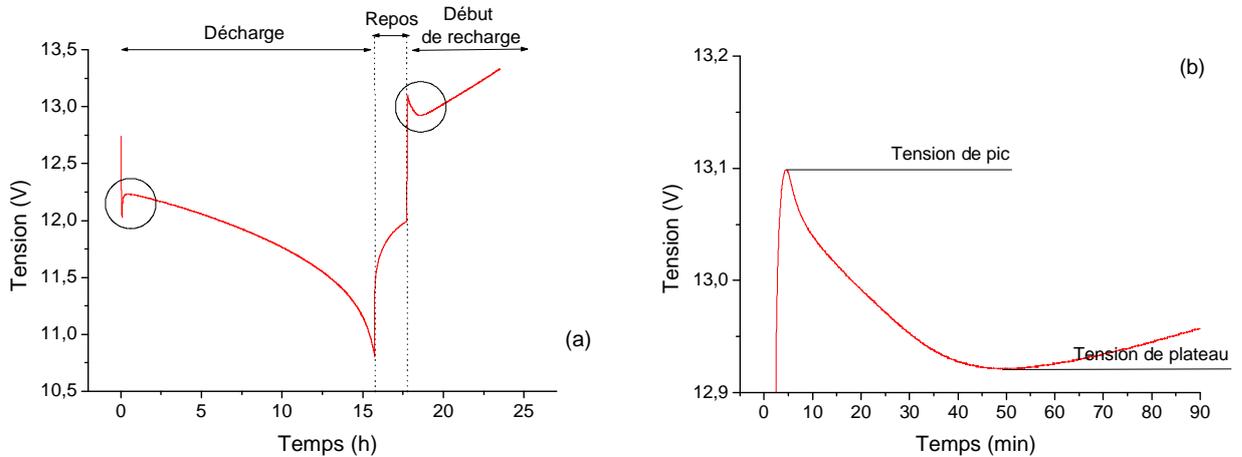


Figure 90. (a) Coup de fouet observé en début de décharge et en début de recharge d'une batterie plomb-acide ; (b) zoom du phénomène observé en début de recharge (courbe expérimentale obtenue sur une batterie Fulmen 12 V / 80 Ah).

L'étude conjointe de ces deux phénomènes constitue ainsi un axe de recherche particulièrement intéressant dans le cadre de ce travail. Il s'agit tout d'abord d'une façon originale d'appréhender les états de pleine charge et de pleine décharge des batteries plomb-acide, états dont la définition est primordiale dans la gestion d'une batterie par un régulateur ou encore dans le cas du calibrage d'une jauge. Il s'agit par ailleurs d'une façon singulière d'appréhender les mécanismes de chacun de ces phénomènes pour lesquels des incertitudes demeurent.

3.1. PRESENTATION DES PHENOMENES ETUDIES ET DE LA TERMINOLOGIE EMPLOYEE

Comme il vient d'être indiqué, l'étude du phénomène de coup de fouet, propre au début de la décharge d'une batterie plomb-acide, nous a conduit à étudier un second phénomène observé en charge, n'ayant pas de nom spécifique dans la littérature puisqu'il fait l'objet, comme nous allons le voir au paragraphe suivant, d'un nombre d'études très limité par rapport au phénomène observé en décharge. Dans le but de faciliter l'étude conjointe de ces deux phénomènes, nous avons choisi de leur attribuer respectivement les noms de *coup de fouet en décharge* et de *coup de fouet en charge*, le terme *coup de fouet* étant attribué par défaut au phénomène observé en décharge. Nous avons également choisi d'adopter ici une nomenclature commune pour désigner les grandeurs caractéristiques de ces deux phénomènes, tel qu'illustré dans les figures précédentes : ainsi U_{pic} désigne la tension de pic, U_{plat} la tension de plateau, ΔU l'amplitude du phénomène ou valeur absolue de la différence entre ces deux grandeurs, t_{pic} le temps au moment duquel U_{pic} est atteinte, et enfin t_{plat} le temps au moment duquel U_{plat} est atteinte.

Par ailleurs, une étude plus approfondie montre qu'un autre temps caractéristique peut être observée dans chacun de ces deux phénomènes. Le terme de *double pic* ayant été attribué dans ce cas au phénomène observé en décharge dans la référence [118, Pascoe et al., 2002], nous avons choisi d'utiliser les termes de *double coup de fouet en décharge* et de *double coup de fouet en charge* (Figure 91 c et d). On peut souligner à ce niveau que la notion de double coup de fouet dans le cas de la décharge n'implique pas toujours l'observation de deux pics successifs, mais peut être assimilée à l'observation d'un premier pic de moindre amplitude que le simple coup de fouet, suivi d'un recouvrement particulièrement rapide de la tension, puis d'une nouvelle chute de tension faisant

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

apparaître, à défaut d'un second pic, un nouveau point d'inflexion (*Figure 113, par exemple*), non présent dans le cas du simple coup de fouet. Il en va de même dans le cas du double coup de fouet en charge, pour lequel l'un des deux pics se réduit parfois uniquement à un point d'inflexion supplémentaire (*Figure 120, par exemple*).

La figure suivante permet de dresser un récapitulatif des différents phénomènes étudiés au cours de ce travail, qui dépasse ainsi largement le cas du simple coup de fouet, point de départ de cette étude. La tension est ici rapportée à la valeur d'un seul élément (divisée par 6).

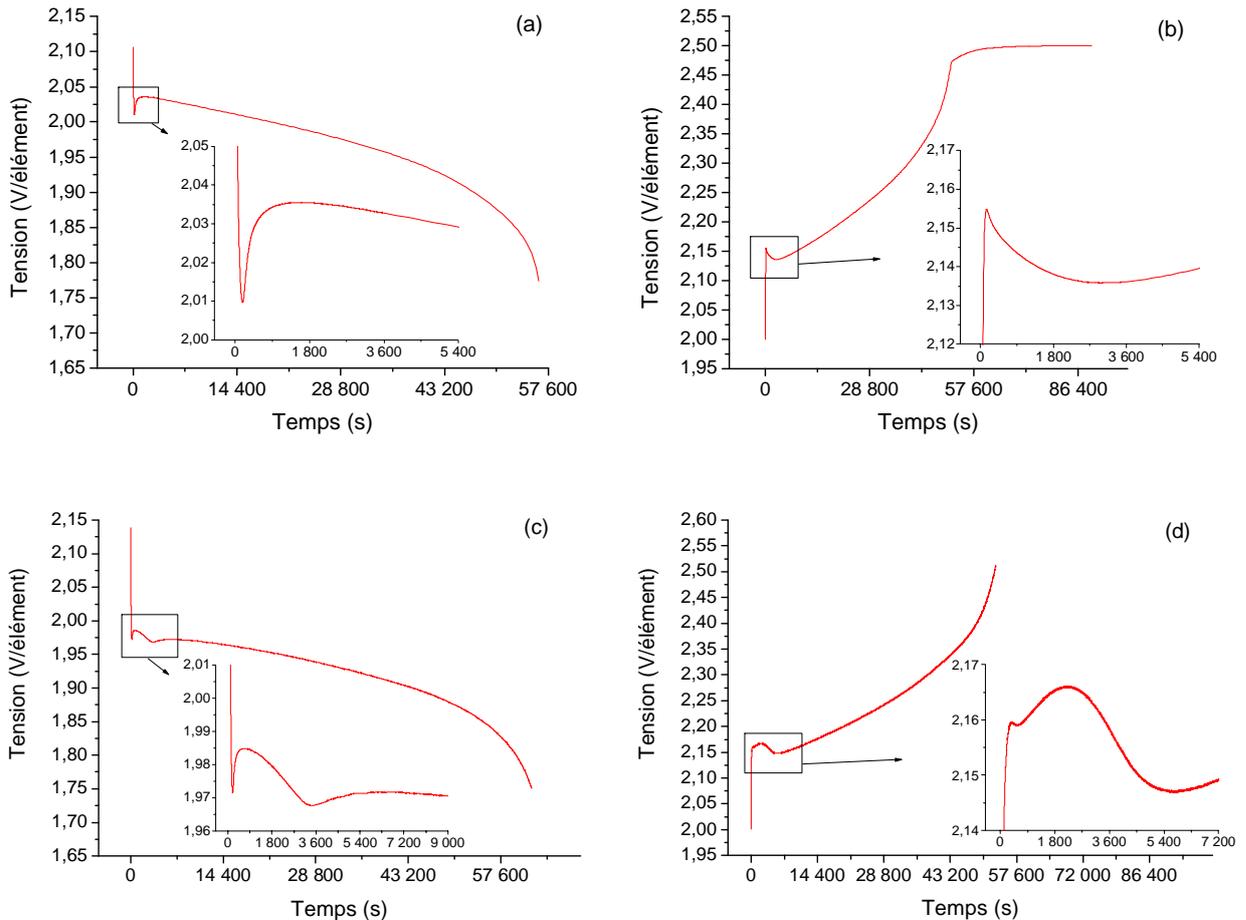


Figure 91. (a) Coup de fouet en décharge ; (b) coup de fouet en charge ; (c) double coup de fouet en décharge ; (d) double coup de fouet en charge (courbes expérimentales obtenues sur une batterie Fulmen 12 V / 80 Ah).

Le rapprochement de l'ensemble de ces phénomènes est tout à fait spécifique à notre étude, comme le montre la revue bibliographique dressée au paragraphe suivant. Si cette approche globale nous a permis de renforcer les similitudes qui existent entre le coup de fouet en décharge et le coup de fouet en charge, et d'élaborer une hypothèse de base commune pour expliquer l'origine de ces différents phénomènes, il est néanmoins important de spécifier que ce rapprochement n'a pas eu pour postulat de départ cette origine commune. Nous insisterons d'ailleurs, au-delà des similitudes constatées, sur les spécificités de chacun de ces phénomènes.

3.2. HYPOTHESES ACTUELLES SUR L'ORIGINE DE CES PHENOMENES

L'intérêt du phénomène du coup de fouet dans le diagnostic de l'état de charge et de l'état de santé ayant été discuté précédemment (*chapitre 2 § 2.2.2*), nous traiterons ici uniquement l'aspect purement théorique du phénomène, ainsi que l'introduction des phénomènes de coup de fouet en charge et de double coup de fouet dans la littérature.

3.2.1. Coup de fouet en décharge

L'étude la plus approfondie du coup de fouet d'un point de vue théorique est celle présentée dans la référence [187, Berndt et Voss, 1964]. Bien que le coup de fouet en décharge soit un phénomène de faible amplitude (environ 30 mV/élément) par rapport à la variation de tension observée au cours d'une pleine décharge (environ 300 mV/élément), et de courte durée par rapport au temps de décharge total, il arrive pour certaines applications que cette surtension marque le seuil de tension le plus bas et soit à l'origine de dysfonctionnements au sein de ces applications. Selon une correspondance établie avec le Dr Berndt, celui-ci nous a indiqué que le coup de fouet gagnait ainsi à être compris au moment de son étude en raison de l'installation de parcs de batteries plomb-acide dans les centrales nucléaires, en tant qu'alimentation de secours des divers appareillages. Afin de maintenir une tension d'alimentation suffisamment stable, les parcs de batteries sont dans ce cas surdimensionnés, de sorte que seuls les 30 premiers pourcents de la courbe de décharge sont utilisés. Dans ces conditions, le pic de tension du coup de fouet représente alors la tension minimale de la décharge, d'où l'intérêt d'étudier ce phénomène dans le but ultérieur de le limiter.

Les auteurs présentent dans cet article une revue des différentes hypothèses proposées jusqu'alors pour expliquer le coup de fouet :

§ Heim a été l'un des premiers à mentionner le phénomène du coup de fouet en 1900, bien que la terminologie laisse penser que ce soit un français qui en soit l'inventeur ;

§ en 1901, Dolezalek a avancé que ce phénomène serait dû à une *sursaturation d'ions Pb²⁺* en début de décharge. L'origine et la fin de cette sursaturation n'ont en revanche pas été expliquées ;

§ Vinal [188, 1955] considèrerait pour sa part qu'un *processus de diffusion* serait à l'origine de cette chute de tension, mais à nouveau sans expliquer l'origine ni la fin du processus ;

§ un peu plus tard, Mark et al. [189, 1961], [190, 1962], [191, 1963] ont suggéré à partir de l'étude de diverses électrodes d'oxyde (PbO₂, TiO₂, Ti₂O₃ et MnO₂) qu'une *expansion du réseau cristallin* du dioxyde de plomb serait à l'origine du coup de fouet.

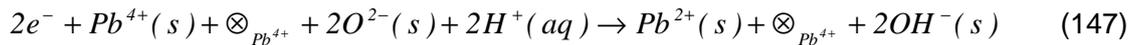
A partir de ces travaux et sur la base d'une étude expérimentale approfondie, Berndt et Voss ont alors eux-mêmes interprété le phénomène du coup de fouet comme la conséquence d'une sursaturation en espèces Pb²⁺, dont ils expliquent l'origine à partir de la surtension de germination, c'est-à-dire le gap d'énergie nécessaire à la formation des premiers sites de germination (ou nuclei) précédant la croissance des cristaux de sulfate de plomb formés en cours de décharge. On peut souligner ici que l'hypothèse de la surtension de germination avait déjà été préalablement évoquée par Beck et al. [192,1954] pour expliquer le coup de fouet, si bien que l'hypothèse avancée par Berndt et Voss est en quelque sorte une juxtaposition des idées de Dolezalek et de Beck et al..

Selon Berndt et Voss, la première phase du coup de fouet serait due à un délai de formation des premiers germes de sulfate de plomb. Cela entraînerait une sursaturation en espèces Pb²⁺ correspondant à la chute de tension observée, jusqu'à ce que la précipitation du sulfate entraîne une diminution de la concentration en ions Pb²⁺. Leur théorie repose sur une étude de l'influence sur le coup de fouet du régime du courant, de l'interruption et du rétablissement du courant au cours du coup de fouet, mais aussi et surtout de l'ajout de BaSO₄ ou encore de SrSO₄ à la matière active. Ces deux composants sont des isomorphes du PbSO₄ et peuvent servir de germes à la précipitation du

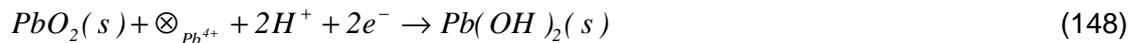
PbSO₄. Leur expérience a permis de montrer que le coup de fouet disparaissait graduellement avec l'ajout de ces composés.

Il va de soi que cette hypothèse repose sur un mécanisme de décharge de dissolution/précipitation (intermédiaire en phase liquide), mais cela a son importance puisqu'un second mécanisme réactionnel tout solide (intermédiaire solide de PbO) est également revendiqué, notamment dans les références, [46, D'Alkaine et al., 1997], [47, D'Alkaine et al., 2003], [48, D'Alkaine et al., 2003].

On peut du reste ajouter ici un élément supplémentaire concernant à la fois le mécanisme de décharge et la théorie de la sursaturation. Divers auteurs ont montré que le coup de fouet était lié à la forme β-PbO₂, comme dans les références [190, Mark, 1962], [187, Berndt et al, 1964] ou encore [39, Rüetschi, 1992]. Dans cette dernière référence, Rüetschi avance alors une hypothèse pour expliquer l'absence de coup de fouet à partir de la forme α-PbO₂, hypothèse reposant sur un mécanisme de décharge propre à chaque forme allotropique et impliquant leur structure cristallographique. Le α-PbO₂ présente en effet beaucoup de défauts de Pb⁴⁺ (espaces vacants) tandis que le β-PbO₂ formé chimiquement n'en compte pratiquement pas et le β-PbO₂ formé électrochimiquement très peu. Ainsi, les défauts de Pb⁴⁺ du α-PbO₂ pourraient, selon l'auteur, entraîner une réduction électrochimique passant par un état solide, limitée toutefois à un faible pourcentage de décharge en raison de la taille des ions Pb²⁺, selon la réaction :



où $\otimes_{Pb^{4+}}$ désigne un défaut de cation Pb⁴⁺, soit pour simplifier :



Selon l'auteur, cette réaction pourrait être ainsi responsable de l'absence de coup de fouet à partir de la forme α-PbO₂, tandis que le mécanisme de dissolution/précipitation de la forme β-PbO₂ dès les premiers instants de décharge serait responsable du coup de fouet, selon la théorie établie par Berndt et Voss. Il est à noter que cette hypothèse reste purement théorique et que l'objet de cet article n'est pas du tout centré sur l'étude du coup de fouet. Il s'agit donc là uniquement d'une digression de l'auteur, qui reste néanmoins pour le moins suffisamment intéressante pour être soulignée.

On notera également ici qu'une théorie de la germination des cristaux de PbSO₄ a été décrite par un modèle mathématique dans la référence [193, Kappus, 1983], ainsi que dans la référence [194, Bernardi, 1990]. Si le terme de coup de fouet est utilisé uniquement dans la seconde référence, les deux articles permettent d'interpréter ce phénomène sur la base d'une sursaturation d'ions Pb²⁺, tendant ainsi à accréditer l'hypothèse de Berndt et Voss.

On retiendra finalement qu'un quasi-consensus s'est ainsi établi dans la littérature autour de cette hypothèse centrale, de sorte qu'elle constitue l'unique hypothèse évoquée par de nombreux auteurs dès qu'il s'agit de parler du coup de fouet, comme dans les références [31, Bode, 1977, p. 289], [56, Sauer et al., 2001], [40, Lambert et al., 2000], [118, Pascoe et al., 2002], [195, Armenta-Deu et al., 1998], pour ne citer que celles-ci.

Les deux dernières références sont particulièrement intéressantes, puisqu'elles constituent les deux études les plus approfondies sur l'influence de paramètres sur le coup de fouet. Si les auteurs ne remettent pas la théorie établie par Berndt et Voss en question, il est toutefois important d'ajouter que l'objectif de ces travaux ne consistait pas à chercher l'origine du phénomène. Ainsi dans la référence [118, Pascoe et al., 2002], les auteurs se sont intéressés à étudier l'influence sur le coup de fouet d'un certain nombre de paramètres relatifs aux conditions d'utilisation (régime de décharge,

température ambiante, profondeur de la décharge précédente, durée de la charge, tension de floating) et d'usure de batteries VRLA, dans l'intention d'utiliser les paramètres caractéristiques du coup de fouet dans le diagnostic de l'état de santé de ces batteries. Leur principal résultat est la mise en avant d'une relation linéaire entre les paramètres en tension caractéristiques du coup de fouet et la capacité des batteries plomb-acide, d'où l'intérêt de ces paramètres dans le diagnostic de l'état de santé (*chapitre 2 § 2.2.2*). Dans la référence [195, Armenta-Deu et al., 1998], les auteurs se sont intéressés à limiter l'amplitude du phénomène, néfaste pour certaines applications de secours comme cela a été évoqué précédemment, dans lesquelles les batteries sont maintenues en pleine charge tandis que la tolérance des appareils secours n'autorise pas une telle chute de tension. Ici, les auteurs ont montré qu'une limitation du phénomène de 60 % à 80 % environ selon le régime de décharge (d'autant plus grande que le régime est faible) était possible grâce à la mise en place d'un système de circulation de l'électrolyte.

S'il ressort de la littérature un sentiment d'unanimité en faveur de la théorie de Berndt et Voss, il est tout de même possible de trouver çà et là quelques hypothèses nouvelles, sans pour autant qu'elles fassent l'objet d'un travail spécifique consacré à l'étude du coup de fouet :

§ dans les références [35, Pavlov et al., 1989] et [36, Pavlov, 1992], les auteurs qui se sont intéressés dans ces articles à la structure du PbO_2 , montrent que celle-ci serait constituée par une phase cristalline et par une phase hydratée (*chapitre 1 § 3.2.2*). Ils montrent dans le même temps, à partir de la juxtaposition de courbes en tension et de résultats de diffraction aux rayons X (DRX), que le coup de fouet pourrait être la conséquence de la transformation de la phase hydratée en phase cristalline durant les premiers instants de la décharge ;

§ dans la référence [156, Baert et al., 1999], les auteurs ont cherché à modéliser le comportement des batteries plomb-acide en décharge en tenant compte de la porosité des électrodes, et ce spécialement après que la phase du coup de fouet ait eu lieu. Ils notent néanmoins au passage que ces premiers instants s'accompagneraient d'un recouvrement de la surface active par une première couche de sulfate de plomb, responsable selon eux du coup de fouet.

Enfin, la seule étude réellement consacrée à la compréhension du coup de fouet depuis celle réalisée par Berndt et Voss est une étude très récente [196, De Oliveira et al., 2004] que nous avons découverte alors que nous étions nous même en pleine recherche sur le sujet. Les auteurs y remettent en cause de façon assez radicale la théorie de Berndt et Voss. Leur argument le plus probant parmi d'autres est de souligner l'absence de coup de fouet à partir de PbO_2 électrodéposé sur du carbone. Les auteurs suggèrent alors que l'origine du coup de fouet puisse être due à l'interface collecteur / matière active positive (PAM), et plus spécialement à la présence d'une couche de PbO_2 à cette interface qui serait selon eux la conséquence de l'oxydation du collecteur par le dégagement d'oxygène en fin de charge à l'électrode positive. La réduction de cette couche en $PbSO_4$ au début de la décharge s'accompagnerait, toujours selon les auteurs, d'une rupture de la couche de PbO_2 , permettant d'expliquer que le phénomène de coup de fouet ne soit ensuite plus observé avant une nouvelle pleine charge (et par suite avant la formation d'une nouvelle couche de PbO_2 à l'interface collecteur / PAM).

3.2.2. Double coup de fouet en décharge

A notre connaissance, le phénomène de double coup de fouet en décharge a été mentionné uniquement dans la référence [118, Pascoe et al., 2002], ou encore dans la référence [120, Pascoe et al., 2002] qui n'est autre qu'une version légèrement plus courte de l'article précédent. Il est important de souligner qu'il s'agit là de l'étude la plus complète sur le coup de fouet en décharge depuis celle réalisée par Berndt et Voss. Si les auteurs n'ont alors pas cherché à expliciter l'origine du coup de fouet, s'en remettant à l'hypothèse de la sursaturation en espèces Pb^{2+} , ils ont en revanche mené une étude très approfondie sur l'influence des conditions de cyclage et d'usure des batteries sur ce

phénomène. L'étude de l'influence de la profondeur de la décharge précédant la dernière recharge sur le coup de fouet les a notamment conduit à montrer l'apparition d'un double coup de fouet dès lors que la profondeur de cette décharge était inférieure à environ 10 % de la capacité de la batterie. Ce résultat nouveau est à notre sens tout à fait capital dans la recherche de l'origine du coup de fouet, comme nous aurons l'occasion de le préciser par la suite (§ 3.3.7.1).

3.2.3. Coup de fouet en charge

Il est important de commencer par signaler ici que le regain d'intérêt suscité par le coup de fouet en décharge, dans le cadre du diagnostic de l'état des batteries plomb-acide, ne s'est pas du tout reporté sur le phénomène observé en charge. Ainsi, la totalité des travaux effectués dernièrement sur le coup de fouet en décharge occulte totalement cet autre phénomène. Il faut alors se rapporter une nouvelle fois à l'étude réalisée par Berndt et Voss [187, 1964] pour trouver des éléments d'information sur le coup de fouet en charge, les auteurs ayant en effet étudié les deux phénomènes de façon conjointe dans cet article. Comme dans le cas du phénomène en décharge, les auteurs dressent un récapitulatif des hypothèses jusqu'alors avancées pour expliquer ce second phénomène :

§ Dolezalek a avancé en 1901 que ce phénomène serait dû à la *couche de sulfate de plomb isolante* recouvrant la surface de la matière active déchargée ;

§ Vinal [188, 1955] considèrerait qu'un *processus de diffusion* en serait à l'origine, de sorte qu'il avance la même hypothèse pour expliquer les phénomènes en décharge et en charge, sans toutefois donner d'explication sur l'origine de ces processus dans un cas comme dans l'autre.

Pour leur part, Berndt et Voss approuvent l'hypothèse de Dolezalek, de sorte qu'ils adhèrent à chacune de ses hypothèses, en charge comme en décharge. Leurs expériences montrent que lorsque le courant de charge est interrompu puis rétabli, un nouveau coup de fouet apparaît, contrairement au phénomène observé en décharge, et avec une amplitude moindre qu'à la première application du courant. Ils expliquent cette observation en suggérant que les premiers instants de charge pourraient entraîner la formation de légères fissures dans la couche isolante recouvrant la matière active déchargée, et par suite une diminution de la résistance ohmique de cette couche. Cette dernière hypothèse leur permet également d'expliquer la diminution de la tension observée durant la seconde phase du coup de fouet en charge.

3.2.4. Double coup de fouet en charge

A notre connaissance, le double coup de fouet en charge est cité, comme le double coup de fouet en décharge, par une seule équipe de chercheurs, dans la référence [29, Pavlov et al., 2000] puis dans la référence [197, Pavlov et al., 2002] qui reprend un certain nombre de conclusions établies dans le précédent article. Si la préoccupation principale des auteurs est alors d'étudier l'influence du régime de charge sur l'état de santé des batteries plomb-acide, les auteurs soulignent l'observation d'un double pic en début de charge, limité dans certain cas à un pic unique. La différence entre les deux pics est principalement marquée par leur temps caractéristique. L'un est généralement observé lorsque l'autre ne l'est pas, mais il arrive également que les deux pics soient observés consécutivement. Les auteurs ont attribué le premier pic à la résistance d'une couche de PbO_n ($n < 1,5$) à l'interface collecteur / matière active, l'oxydation du PbO_n en PbO_2 étant selon eux responsable du recouvrement de la tension à une valeur de plateau. Ils ont par ailleurs attribué le second phénomène à des zones de haute résistance dans la matière active près de l'interface collecteur / matière active, reliant son apparition à une perte de capacité prématurée (ou PCL effect en anglais pour Premature Capacity Loss). Les auteurs voient ainsi une relation directe entre l'état de santé des batteries plomb-acide et l'observation de ces pics, dont ils soulignent du reste l'utilisation

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

possible dans le diagnostic de l'état de santé de ces batteries dans leur second article. Nous noterons ici que les auteurs ne font à aucun moment référence aux travaux de Berndt et Voss, de sorte qu'aucun lien n'est ici fait entre ce phénomène et ce que nous nommons le simple coup de fouet en charge. Enfin, on soulignera que si leurs hypothèses se distinguent très largement de l'hypothèse émise par Berndt et Voss pour expliquer le coup de fouet en charge, elles s'en rapprochent néanmoins en associant ces phénomènes à des surtensions d'origine ohmique.

3.2.5. Discussion

On soulignera pour commencer que sur l'ensemble des phénomènes discutés ici, seul le coup de fouet (rebaptisé ici coup de fouet en décharge) est réellement nommé et donc bien identifié dans la littérature. Ce fait notable permet de souligner la difficulté que nous avons eu à établir cette revue bibliographique. En l'absence d'une terminologie établie et adoptée par la communauté scientifique, les différentes études réalisées au sujet de ces phénomènes se retrouvent en effet isolées les unes des autres, sans lien entre elles, d'où la difficulté de les réunir.

On retiendra par ailleurs de cette revue bibliographique que parmi les nombreuses connaissances établies sur le fonctionnement des batteries plomb-acide, le coup de fouet reste ainsi un sujet à controverse, n'ayant suscité il est vrai qu'un intérêt relativement faible dans la littérature. Malgré ces incertitudes, une large majorité des auteurs tend tout de même à se rallier à l'hypothèse établie par Berndt et Voss. Ainsi, en dépit des diverses hypothèses énoncées précédemment et que nous aurons l'occasion de discuter à nouveau, nous retiendrons ici plus particulièrement les deux hypothèses formulées par Berndt et Voss et synthétisées dans la figure ci-dessous. Ces hypothèses issues de la seule étude ayant eu pour objet de comprendre l'origine de ces deux phénomènes constituent ainsi en quelque sorte le point de départ de notre propre étude.

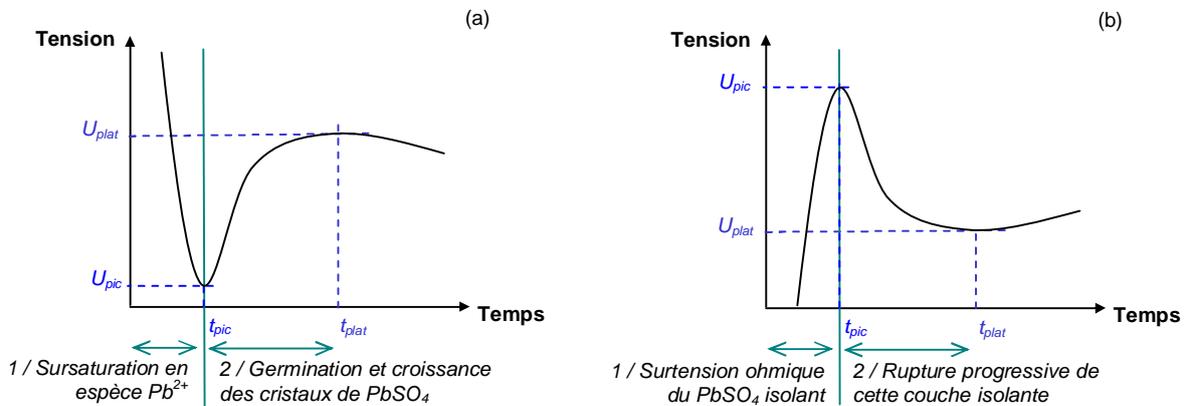


Figure 92. Illustration des deux hypothèses actuelles quant à l'origine du coup de fouet en décharge (a) et en charge (b).

Enfin, on rappellera pour finir que l'intérêt premier de l'étude du coup de fouet dans le cadre de ce travail reste avant tout son utilisation possible évoquée par certains auteurs dans le diagnostic de l'état des batteries plomb-acide. Si nous n'avons pas insisté sur ce dernier point dans ce paragraphe puisque celui-ci a été abordé plus en détail dans le chapitre 2 (§ 2.2.1), on soulignera ici que l'objectif de cette étude sur ce point a été de voir dans quelles mesures ce phénomène pouvait être utilisé dans le cadre des applications photovoltaïques.

3.3. ETUDE EXPERIMENTALE

3.3.1. Matières premières et appareillages utilisés

4 cellules plomb-acide (2 V) ont été assemblées selon le protocole décrit en annexe 7, à partir de plaques planes à faible teneur d'antimoine (< 3 %) provenant de la CEAC :

§ plaques négatives UXR CS 2308705 ;

§ plaques positives UXR CS 2300180 ;

électrodes plongées dans de l'acide sulfurique de densité 1,28.

Parmi ces 4 cellules :

§ 2 cellules d'une capacité de 20 Ah environ à C/20, l'une limitée par l'électrode positive et l'autre par l'électrode négative, ont été utilisées pour étudier l'influence de l'électrode limitante sur le coup de fouet, en charge comme en décharge (§ 3.3.3) ;

§ 2 autres cellules d'environ 6 Ah à C/6, toutes deux limitées par l'électrode positive, ont été utilisées pour étudier l'influence de diverses conditions de fonctionnement, sur le coup de fouet en décharge pour la première et sur le coup de fouet en charge pour la seconde.

Comme dans le paragraphe précédent (§ 2.1.1), 4 batteries plomb-acide (12 V) ouvertes à électrodes positives tubulaires ont également été étudiées dans le but d'étendre les observations faites sur les cellules au cas des batteries.

Les cellules comme les batteries ont été placées dans des bains thermostatés à 20 °C. Enfin, de même qu'au cours des différentes expériences décrites précédemment, les cellules ont été cyclées à l'aide d'un multi-potentiostat / galvanostat Solartron 1470 piloté par le logiciel Corrware, tandis que les batteries ont été cyclées sur un banc de test développé au laboratoire (§ 2.1.1).

3.3.2. Phénomènes physico-chimiques et non stochastiques

Si la raison première de l'étude du coup de fouet dans le cadre de ce travail est la relation linéaire présentée par certains auteurs entre la tension de pic, ou encore la tension de plateau, et la capacité de la batterie (*chapitre 2 § 2.2.2*), nos propres résultats ne nous ont pas permis de retrouver cette linéarité, comme le montrent les graphiques ci-dessous.

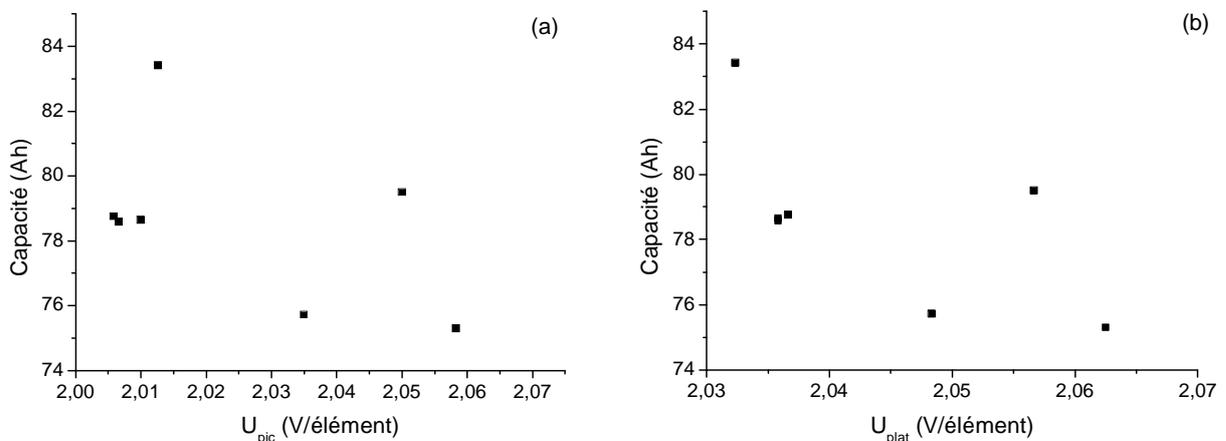


Figure 93. Capacité d'une batterie plomb-acide en fonction de la tension de pic (a) et de la tension de plateau (b).

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Il est important de souligner ici que ces résultats ont été obtenus sur une seule et même batterie, dans des conditions de décharge strictement similaires (à C/10 jusqu'à 10,8 V, soit 1,8 V/élément, et une température de 20 °C +/- 1 °C), à la suite de charges également similaires (à C/10 jusqu'à 15 V, soit 2,5 V/élément, puis maintenue à cette tension (floating) jusqu'à avoir rechargé 1,3 fois la capacité préalablement déchargée). En revanche ces différents tests de capacité ont été effectués à différents moments de la vie de service de la batterie, l'historique électrique de la batterie pouvant ainsi expliquer les différences de capacité obtenues. Enfin, notons que le temps de relaxation précédent la décharge n'a pas été contrôlé, ce qui laisse supposer une certaine influence de ce paramètre sur les caractéristiques du coup de fouet.

D'un autre côté, la comparaison des caractéristiques du coup de fouet sur plusieurs batteries ayant subi le même historique électrique depuis leur mise en service, montre des évolutions tout à fait similaires (Figure 94).

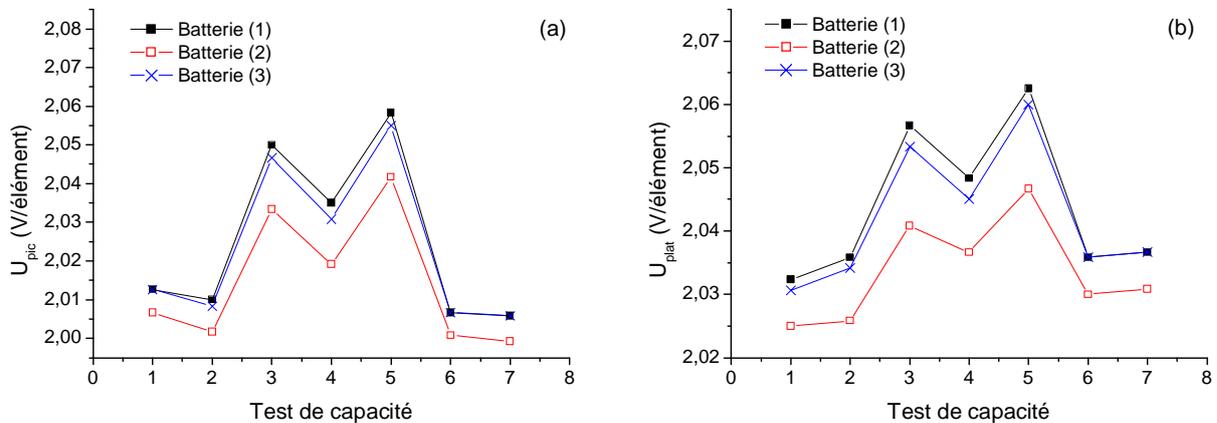


Figure 94. Evolution de la tension de pic (a) et de la tension de plateau (b) du coup de fouet en décharge au cours de différents tests de capacité effectués sur trois batteries ayant subi le même historique électrique.

Si le choix a été fait de présenter ici les caractéristiques en tension, le tracé des caractéristiques en temps présente des résultats tout à fait similaires. Le même constat peut par ailleurs être fait au niveau du coup de fouet en charge, comme le montre la figure ci-dessous :

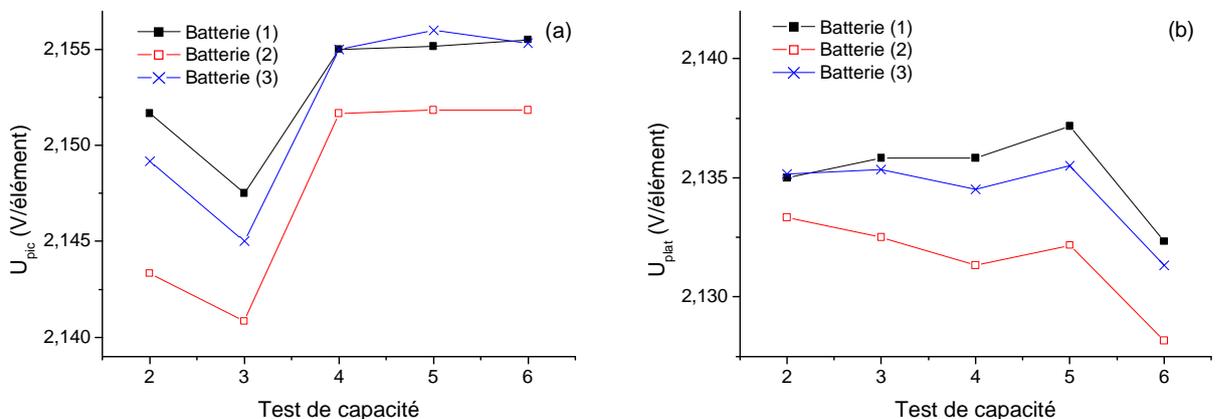


Figure 95. Evolution de la tension de pic (a) et de la tension de plateau (b) du coup de fouet en charge au cours de différents tests de capacité effectués sur trois batteries ayant subi le même historique électrique.

Ces premiers résultats nous permettent ainsi de dresser les deux constats suivants :

§ ils remettent tout d'abord en question la méthode de diagnostic du coup de fouet telle que suggérée dans la littérature sur la base de la tension de pic ou de la tension de plateau, puisque à l'évidence la relation linéaire entre la capacité et ces paramètres n'est pas toujours vérifiée, même pour des conditions de décharge identiques par ailleurs ;

§ ils apportent ensuite une preuve tangible sur le fait que les phénomènes de coup de fouet ne correspondent pas à des phénomènes purement stochastiques, mais sont gouvernés par des lois physico-chimiques déterministes.

La poursuite de l'étude de ces phénomènes a alors consisté à essayer d'identifier les différents paramètres les influençant, et tenter d'établir ainsi les lois qui les gouvernent. A ce titre, des études préliminaires réalisées sur cellules expérimentales nous ont permis de distinguer plusieurs paramètres en plus du courant et de la température déjà mentionnés dans la littérature, comme dans la référence [118, Pascoe et al, 2002]. Aussi les résultats présentés par la suite sont-ils issus d'une seconde série d'expériences, pour lesquelles nous avons veillé à ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois après l'autre.

3.3.3. Contribution de chaque électrode

Avant d'étudier l'influence des conditions de fonctionnement sur les phénomènes de coup de fouet en charge et en décharge, nous avons cherché à identifier la contribution de chacune des électrodes pour chacun de ces phénomènes. On notera à ce niveau que Berndt et Voss ont mentionné différentes opinions relatives à ce sujet dans leur article [187, Berndt et al., 1964], dans lequel ils attribuent au final le coup de fouet en décharge uniquement à l'électrode positive. Pour autant, Pascoe et Anbuky ont récemment suggéré de nouveau une contribution de l'électrode négative au phénomène [118, Pascoe et al., 2002].

Nous avons ici mesuré simultanément la tension aux bornes d'une cellule et le potentiel de chacune des électrodes, positive et négative, potentiel mesuré par rapport à une électrode au sulfate mercurieux saturé (SSE), préalablement vérifiée selon la procédure décrite en annexe 9. Afin d'envisager tous les cas possibles, nous avons réalisé cette expérience avec une cellule dont la capacité est limitée par l'électrode positive (*Figure 96a*) et avec une seconde cellule dont la capacité est limitée par l'électrode négative (*Figure 96b*).

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

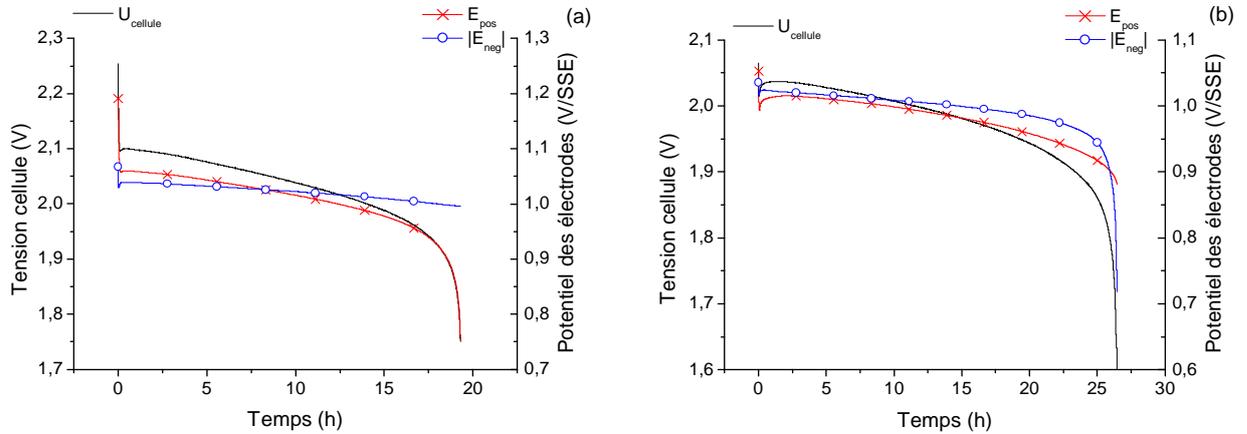


Figure 96. Courbes de décharge d'une cellule de capacité limitée par l'électrode positive (a) et d'une autre de capacité limitée par l'électrode négative (b).

Nos résultats obtenus en début de décharge (*Figure 97*) tendent en fait à apporter du crédit à chacune des deux positions mentionnées précédemment, en ce sens qu'on ne peut nier l'existence d'un phénomène semblable au « coup de fouet » à l'électrode négative, bien que le phénomène observé aux bornes de la cellule puisse être entièrement attribué à l'électrode positive. On soulignera à ce niveau que l'étude des constantes de temps t_{pic} et t_{plat} est particulièrement utile pour apprécier la contribution de chaque électrode au coup de fouet observé aux bornes de la cellule.

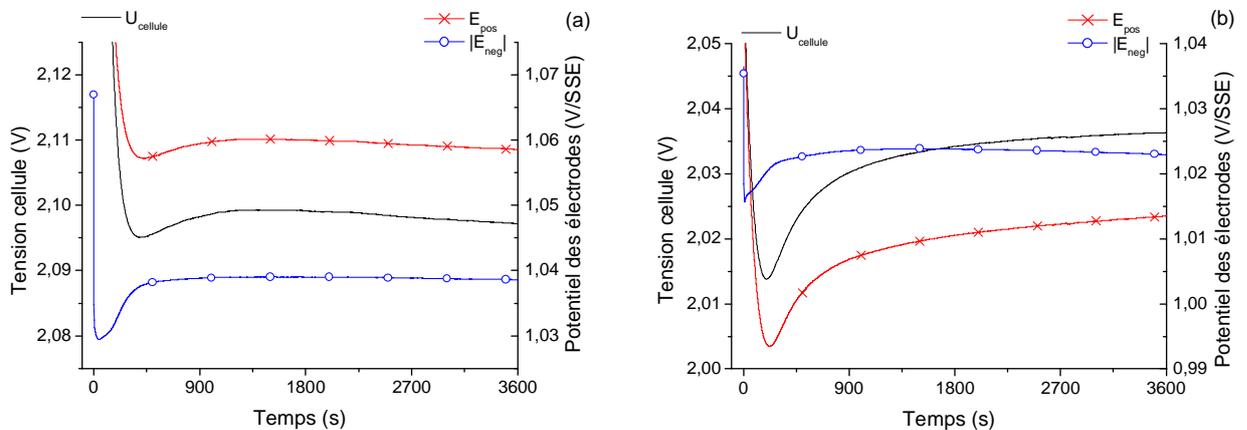


Figure 97. Contribution de chaque électrode au coup de fouet en décharge dans le cas d'une cellule dont la capacité est limitée par l'électrode positive (a) et dans le cas où celle-ci est limitée par l'électrode négative (b).

On soulignera par ailleurs que cette conclusion est valable aussi bien dans le cas d'une cellule dont la capacité est limitée par l'électrode positive (*Figure 97a*) que dans celui où elle est limitée par l'électrode négative (*Figure 97b*). Ce dernier constat peut paraître évident puisque la différence essentielle entre ces deux configurations tient essentiellement à la fin de décharge et non à l'état de pleine charge. Pour autant, des observations ultérieures réalisées au MEB nous ont permis de constater des différences significatives entre des échantillons de matière active prélevés à l'état de pleine charge sur chacune de ces deux cellules, montrant ainsi que l'état de pleine charge dépend lui-

même du fait que la capacité de la cellule soit limitée par l'électrode positive ou par l'électrode négative (§ 3.3.4.1).

Dans le cas du phénomène observé en charge, il ne fait aucun doute qu'une différence notable existe entre l'état des électrodes déchargées pour chaque configuration (électrode positive limitante ou électrode négative limitante). Les observations au cours du coup de fouet en charge illustrent d'ailleurs bien ces différences (Figure 98). Ainsi, dans le cas de la cellule de capacité limitée par l'électrode positive, le phénomène de coup de fouet en charge observé aux bornes de la cellule peut être assimilé exclusivement au comportement de l'électrode positive, et ce malgré une légère surtension au niveau de l'électrode négative (Figure 99). On notera ici que la décharge précédente a été stoppée sur un seuil de tension de 1,75 V (Figure 98a). Dans le cas de la cellule de capacité limitée par l'électrode négative, aucun coup de fouet n'est alors observé aux bornes de la cellule, et ce malgré une décharge assez profonde puisque stoppée à un seuil de 1,60 V (Figure 98b). On notera au passage qu'il existe en effet un lien entre la profondeur de décharge et l'amplitude du phénomène, comme il a pu être mis en évidence au cours de ce travail (§ 3.3.4.2). Ce constat est confirmé par l'absence de coup de fouet au niveau de l'électrode positive, malgré un coup de fouet alors très prononcé au niveau de l'électrode négative.

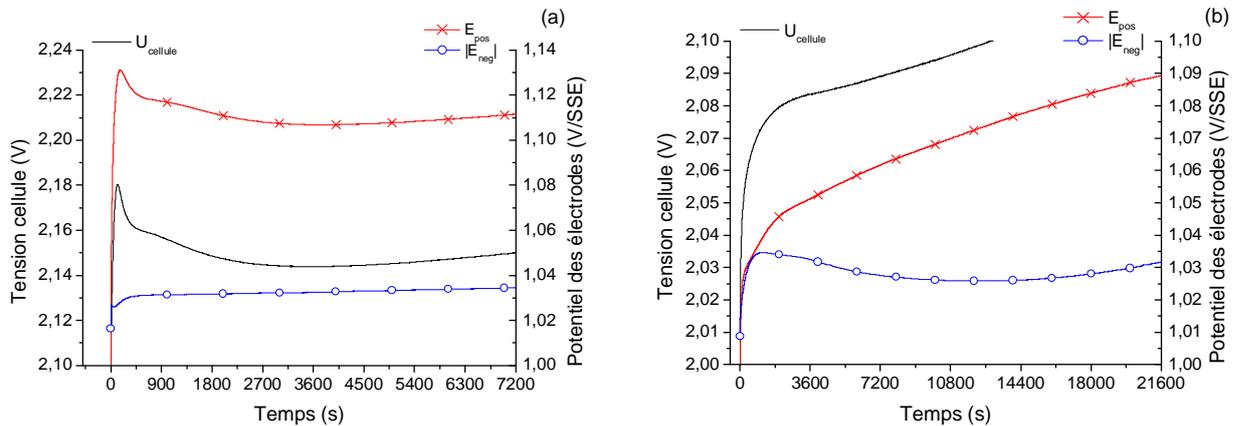


Figure 98. Contribution de chaque électrode au coup de fouet en charge dans le cas d'une cellule dont la capacité est limitée par l'électrode positive (a) et dans le cas où celle-ci est limitée par l'électrode négative (b).

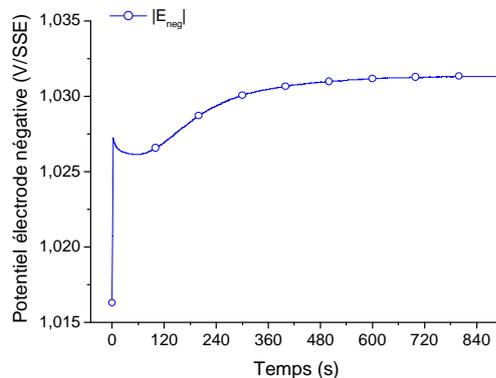


Figure 99. Zoom de la figure 98a sur l'évolution du potentiel de l'électrode négative.

En résumé, ces observations et de multiples autres qui n'ont fait que confirmer celles présentées ci-dessus permettent d'attribuer les coups de fouet en charge comme en décharge

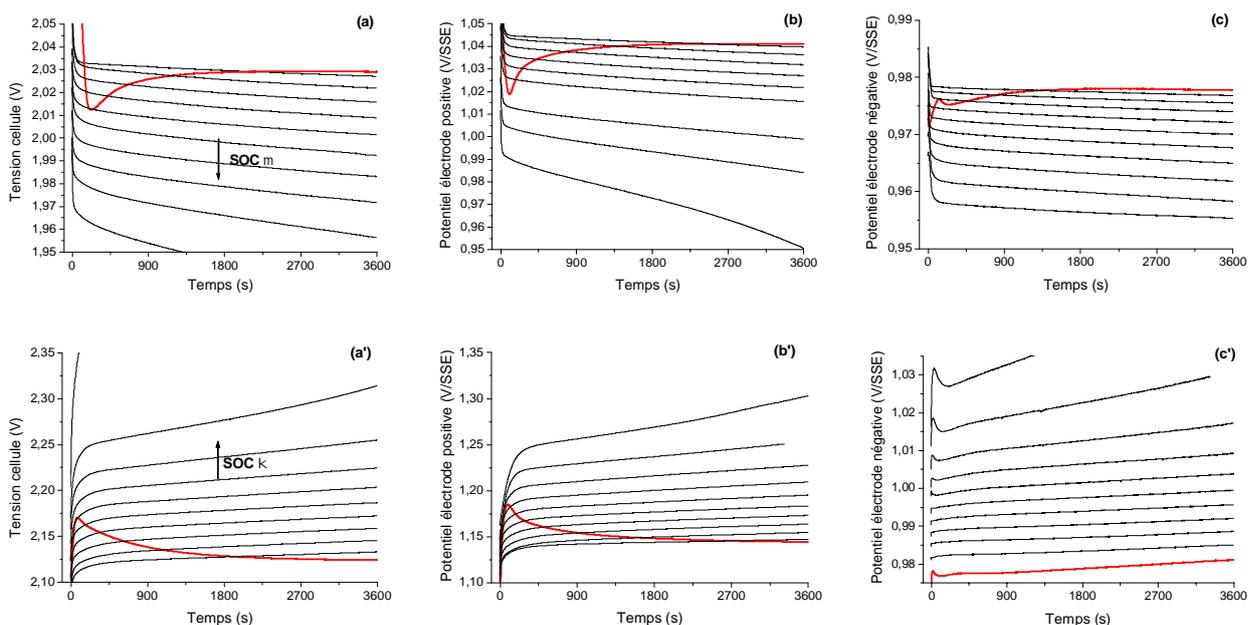
3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

observés aux bornes des cellules au comportement de l'électrode positive, bien que des phénomènes similaires puissent également être observés au niveau des électrodes négatives, mais dont l'impact est alors négligeable au niveau de la tension mesurée aux bornes des cellules.

Ces résultats ont leur importance, puisque si l'on part de l'hypothèse que les coups de fouet observés sur chacune des deux électrodes ont une origine commune, cela tend alors à écarter les hypothèses susceptibles d'expliquer l'origine des phénomènes uniquement du côté de l'électrode positive. Autrement dit, expliquer le coup de fouet en décharge à partir de la structure gel-cristal du PbO_2 [35, Pavlov et al., 1989], [36, Pavlov, 1992], ou encore d'une couche de PbO_2 à l'interface collecteur / PAM causée par le dégagement d'oxygène à l'électrode positive [196, De Oliveira, 2004], nécessite de trouver une seconde hypothèse pour expliquer le comportement de l'électrode négative en début de décharge. Il en va de même en charge en ce qui concerne l'explication des zones de haute résistance au cœur de la matière active positive (PAM) et au niveau de l'interface collecteur / PAM suggérée dans les références [29, Pavlov et al., 2000] et [197, Pavlov et al., 2002], qui nécessiterait ainsi d'être complétée pour expliquer le phénomène observé au niveau de l'électrode négative.

3.3.4. Influence de l'état de charge

Plusieurs séries de mesures de la tension aux bornes d'une cellule et du potentiel de chaque électrode par rapport à une électrode de référence au sulfate mercurique ont été effectuées en cours de décharges d'une heure (Figure 100 a, b et c) et de charges d'une heure (Figure 100 a', b' et c'), interrompues par des périodes de relaxation elles-mêmes d'une heure. Il est important de souligner que les premières phases de décharge comme de recharge (phases en rouge dans les figures ci-dessous et correspondant à l'observation des phénomènes de coup de fouet) ont elles-mêmes été précédées d'un temps de relaxation d'une heure après avoir atteint l'état de pleine charge ou de pleine décharge. Par ailleurs, pour des raisons techniques (nombre de voies de mesure limité), le suivi de la tension et du potentiel de chaque électrode a ici été effectué au cours de trois cycles successifs de décharge / charge et non de façon simultanée. Pour finir, on notera que l'expérience concerne ici une cellule dont la capacité est limitée par l'électrode positive.



3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Figure 100. Evolution de la tension de la cellule (a et a'), du potentiel de l'électrode positive (b et b') et du potentiel de l'électrode négative (c et c'), au cours d'une heure de décharge (respectivement de charge) à C/20, à différents états de charge et après une relaxation d'une heure. Figurent en rouge les décharges (respectivement les charges) après une pleine charge (respectivement une pleine décharge).

Ces mesures permettent de confirmer d'une part les conclusions précédentes (les coups de fouet observés en charge et en décharge aux bornes d'une cellule sont dus à l'électrode positive mais existent aussi sur la négative) et d'autre part du fait que les phénomènes de coup de fouet en décharge et en charge sont significatifs respectivement des états de pleine charge et de pleine décharge (puisque le coup de fouet en décharge n'apparaît plus si le SOC de départ est inférieur à 95 % et que le coup de fouet en charge n'apparaît plus si le SOC de départ est supérieur à 5 %). Elles permettent enfin de montrer qu'il en va de même pour le phénomène observé au niveau de l'électrode négative, ce qui tend à marquer sa similitude avec le phénomène observé au niveau de l'électrode positive, malgré des caractéristiques en tension et en temps différentes. On notera par ailleurs au niveau de l'électrode négative qu'un second phénomène transitoire en tension apparaît à partir d'un certain état de charge, phénomène qui s'accroît ensuite avec l'état de charge. Nous avons eu l'occasion d'observer ce phénomène au niveau de la tension mesurée aux bornes d'une cellule lors d'expériences diverses, et établir alors le lien avec l'électrode négative. Dans toutes nos observations, l'amplitude de ce phénomène est restée faible (< 5 mV). Nous ne l'avons pas étudié davantage, en préférant nous consacrer ici aux phénomènes propres aux états de pleine charge et de pleine décharge.

3.3.4.1. Influence du niveau de pleine charge sur le phénomène en décharge

En ce qui concerne le phénomène en décharge, l'influence du niveau de pleine charge a été étudiée au cours de cycles consécutifs de décharge / charge réalisés sur une cellule à électrode positive limitante. Les cyclages ont été effectués intégralement en mode galvanostatique à un régime de courant de 2 A, correspondant ici approximativement à C/3, dans le but de limiter la durée de l'expérience. On notera à ce propos que des résultats préliminaires, similaires à ceux présentés ci-dessous, ont pu être obtenus à des régimes de courant inférieurs. Toutes les décharges ont été stoppées à un seuil de tension de 1,75 V, afin de s'affranchir de l'influence de la profondeur de décharge (§ 3.3.4.2), tandis que les charges ont été effectuées en deux phases : une première phase jusqu'à un seuil de tension de 2,85 V (correspondant ici au début de la phase d'électrolyse), et une seconde, toujours avec un courant de 2 A, selon une durée modifiée à chaque cycle, de 30 minutes à 5 heures (*Figure 101a*), puis de 5 heures à 30 minutes (*Figure 101b*). Le fait de réaliser le test une fois en augmentant le niveau de charge puis en le diminuant permet de minimiser l'impact de l'évolution de la cellule au fur et à mesure de son cyclage dans le cadre de ces observations. On notera enfin qu'un temps de repos constant d'une heure a été respecté avant chaque décharge.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

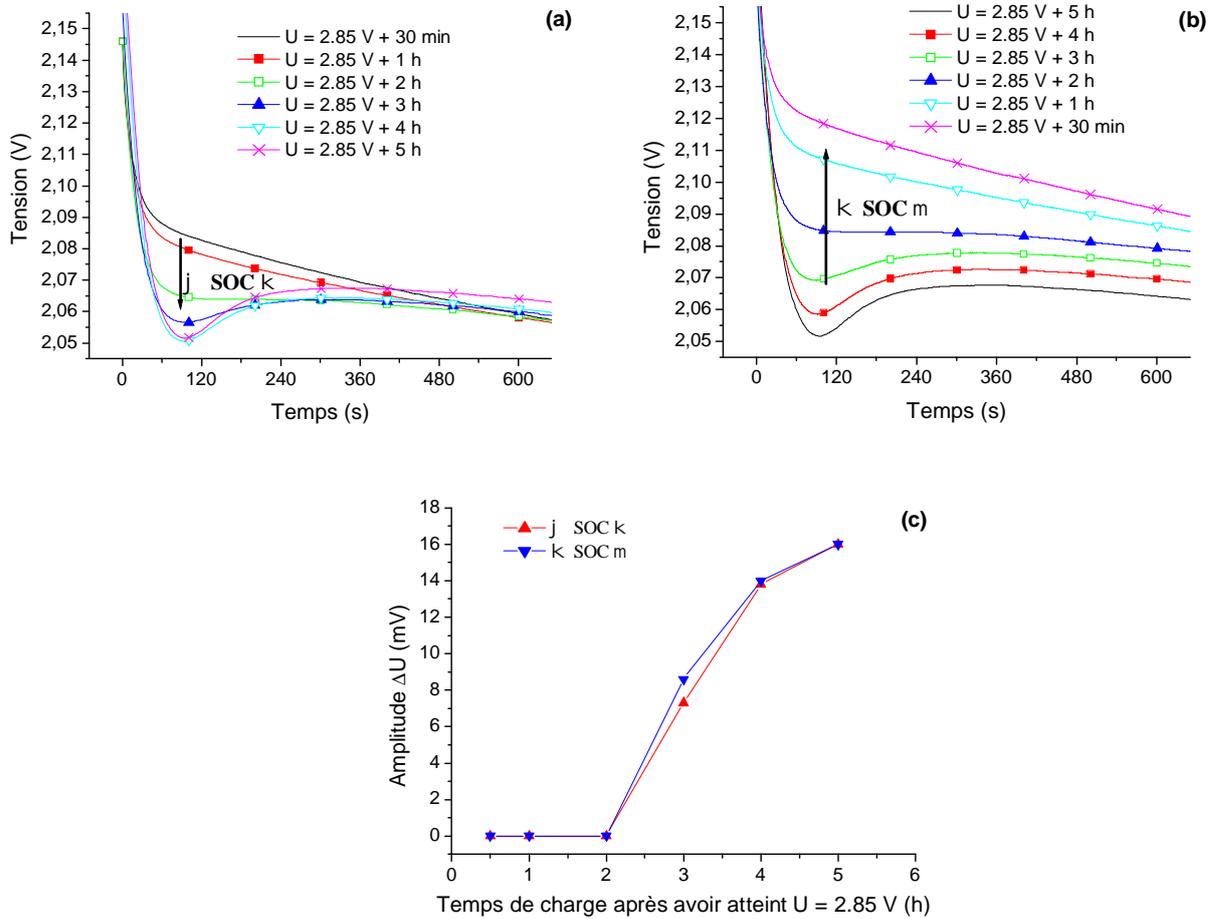


Figure 101. Evolution du coup de fouet en décharge lorsque le niveau de pleine charge augmente (a) ou diminue (b). Evolution de l'amplitude ΔU du phénomène.

Il ressort que deux heures d'électrolyse ne sont ici pas suffisantes pour observer le phénomène. Ensuite, l'amplitude du phénomène est d'autant plus importante que le temps de charge est prolongé, puis tend à se stabiliser (Figure 101c). Il est par ailleurs intéressant de noter que le temps de pic est ici quasi-constant.

Ce résultat est particulièrement important dans le cadre de l'utilisation du phénomène dans le diagnostic de l'état de santé des batteries tel que préconisé par certains auteurs (chapitre 2 § 2.2.2), puisqu'il va à l'encontre de la relation linéaire qui spécifie que plus la tension de pic (ou celle du plateau) est faible, plus la capacité de la batterie est faible. L'utilisation de cette relation nécessite donc que le début de la décharge soit réalisé dans des conditions de fonctionnement contrôlées (régime du courant et température fixes), mais également que le niveau de pleine charge soit scrupuleusement maîtrisé, ce qui est loin d'être évident dans des conditions de cyclage irrégulières comme celles rencontrées dans les applications photovoltaïques.

Les résultats obtenus ici tendent en revanche à conforter l'hypothèse de la surtension de germination comme origine du coup de fouet [187, Berndt et al., 1964]. En effet, plus la batterie est maintenue en charge et plus le nombre de cristaux de sulfate de plomb décline, alors que pendant ce temps l'amplitude du coup de fouet augmente jusqu'à atteindre une amplitude maximale. On notera

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

toutefois à ce niveau que l'état de pleine charge doit être distingué d'un état dénué de tout sulfate de plomb comme il peut parfois être mentionné avec l'hypothèse de la surtension de germination. Des mesures par diffraction des rayons X réalisées sur un carreau de matière active prélevé à mi-hauteur d'une plaque positive permettent d'identifier la présence de sulfate de plomb à l'état de pleine charge (*Figure 102a, pics bleus*). Nous indiquons ici à titre indicatif le spectre DRX obtenu sur la même électrode à l'état déchargé (*Figure 102b*), bien que ces résultats doivent avant tout être considérés comme relevant d'une analyse qualitative et non d'une analyse quantitative (qui nécessiterait alors l'utilisation d'un échantillon étalon et une reproduction à l'identique de la surface analysée).

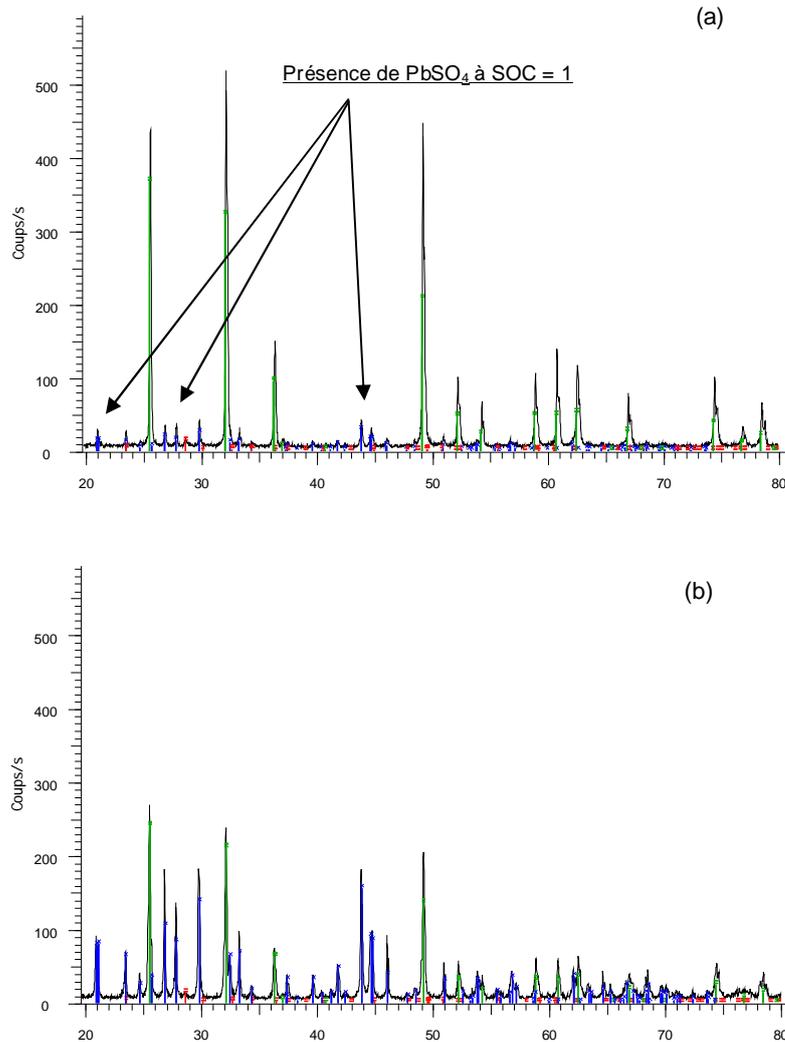


Figure 102. Spectres DRX de matière active positive à SOC = 1 (a) et à SOC = 0 (b) ; code couleur des différents pics : PbSO_4 ; $\beta\text{-PbO}_2$; $\alpha\text{-PbO}_2$.

Des observations réalisées au MEB sur des échantillons de matière active positive, prélevés à des états de pleine charge, ont également permis d'observer dans tous les cas la présence de cristaux résiduels de sulfate de plomb (*Figure 103*). Pour autant, leur nombre est limité si bien que l'hypothèse de Berndt et Voss qui tend à associer le coup de fouet à un état de charge vierge de tout sulfate de plomb reste recevable.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

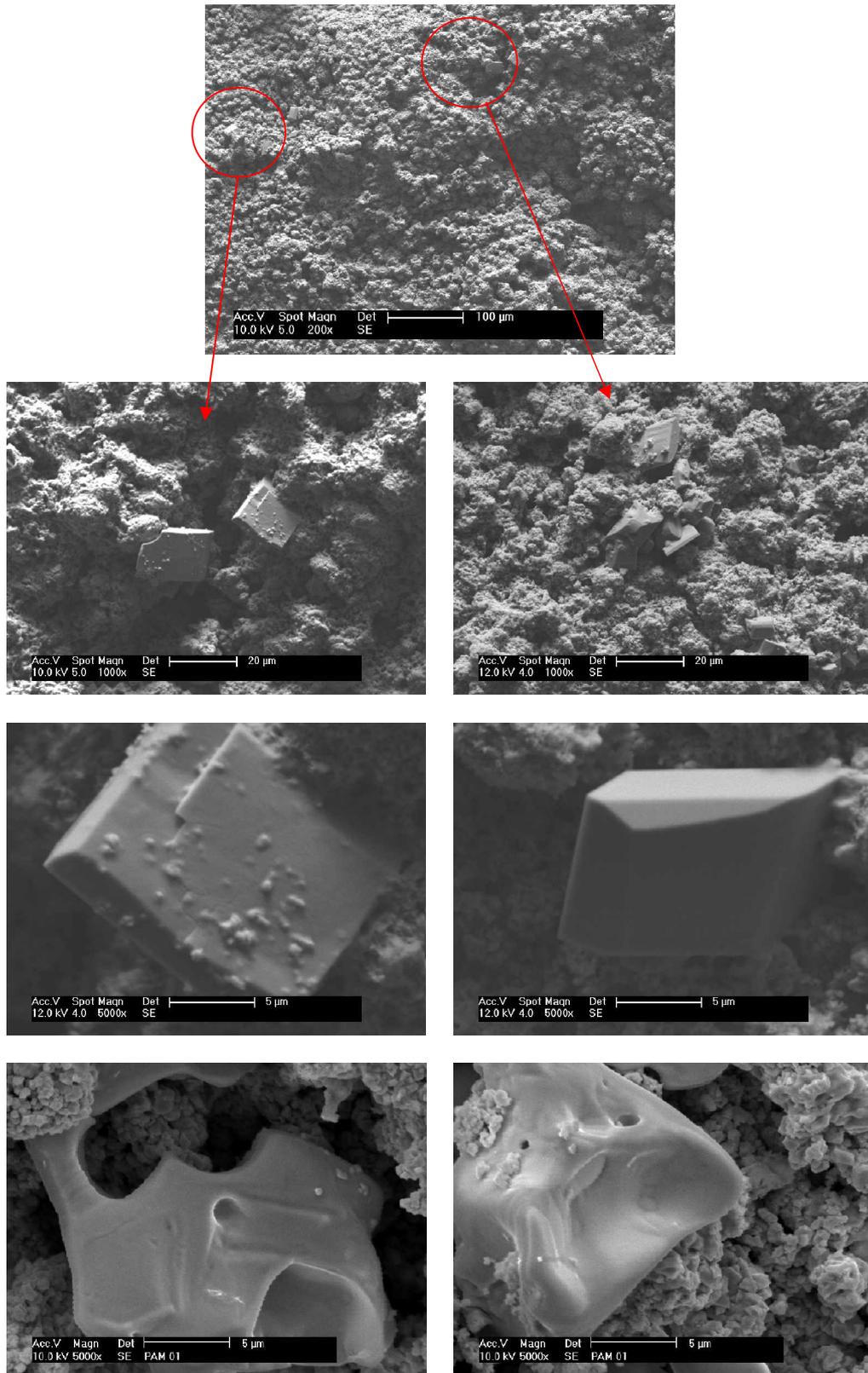


Figure 103. Observations au MEB de cristaux de sulfate de plomb résiduels à la surface d'une électrode positive en fin de charge (SOC = 1).

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

En revanche, des observations en surface effectuées à partir d'échantillons prélevés cette fois sur une cellule dont la capacité est limitée par l'électrode négative, après une quinzaine de cycles de charge / décharge, montrent à l'état de pleine charge la présence de très nombreux cristaux de sulfate de plomb résiduels (*Figure 104a*). Leur présence peut sans doute être expliquée par le fait que les plaques positives « travaillent » dans cette configuration plus en surface qu'en profondeur. Le point tout à fait intéressant pour nous est que malgré la présence de ces cristaux qui sont ainsi autant de sites de germination, un coup de fouet a alors pu être observé lors de la première phase de décharge, et relié comme d'habitude au comportement de l'électrode positive (*Figure 105*). Enfin, de nouveaux prélèvements effectués à la suite de cette phase de décharge montrent que ces cristaux en surface se sont nettement développés, ce qui prouve que ceux-ci ont bien servi de sites de croissance (*Figure 104b*). Ce constat tend ainsi à écarter le lien entre l'absence de sulfate de plomb et la présence du coup de fouet, et avec lui l'hypothèse de la surtension de germination pour une cellule de capacité limitée par l'électrode négative.

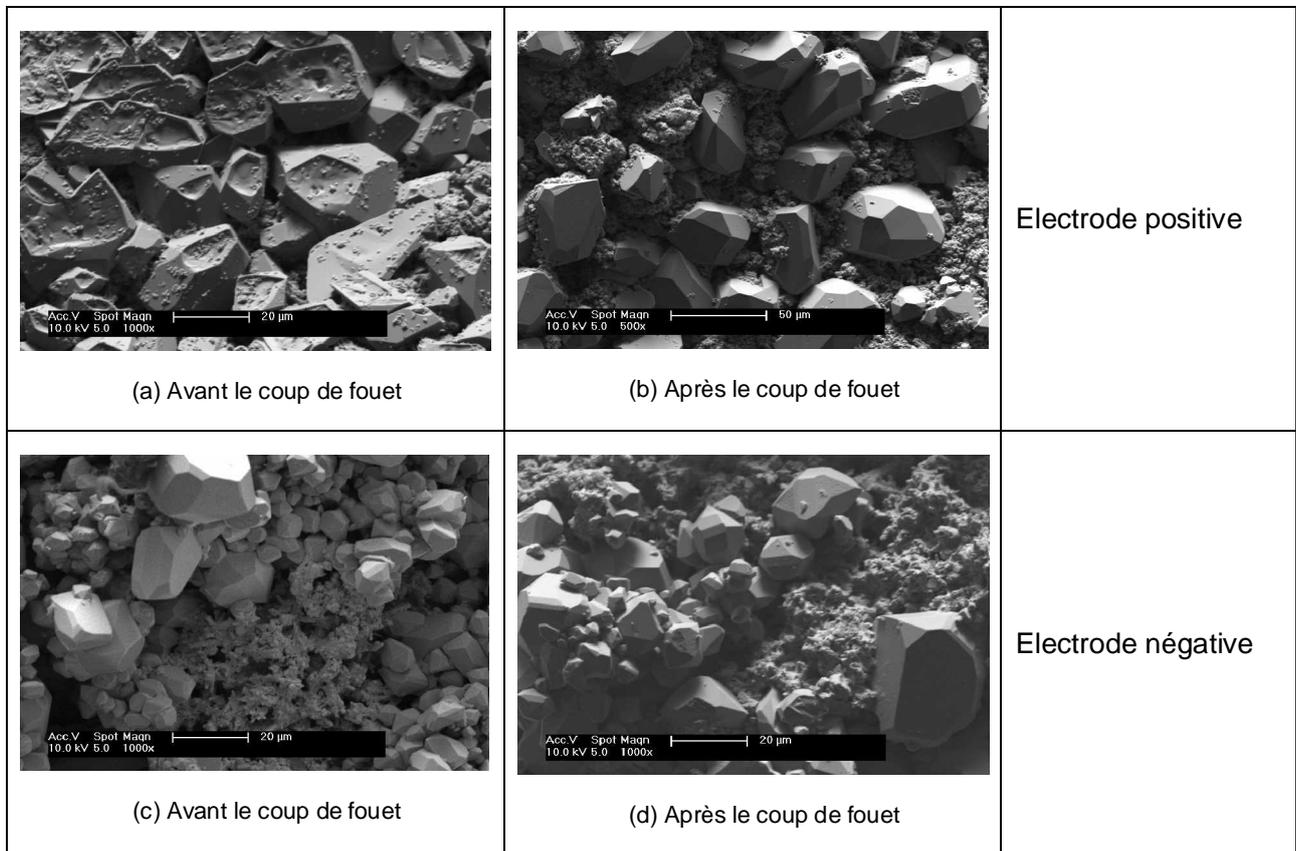


Figure 104. Observations de sulfate de plomb à la surface d'une électrode positive (a et b) et d'une électrode négative (c et d), à l'état de pleine charge (a et c) puis à la suite de 2000 secondes de décharge à C/10 (b et d), sur une cellule de capacité limitée par l'électrode négative.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

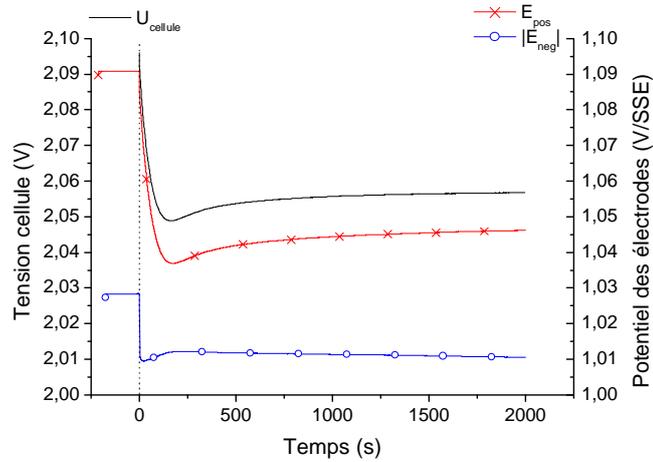
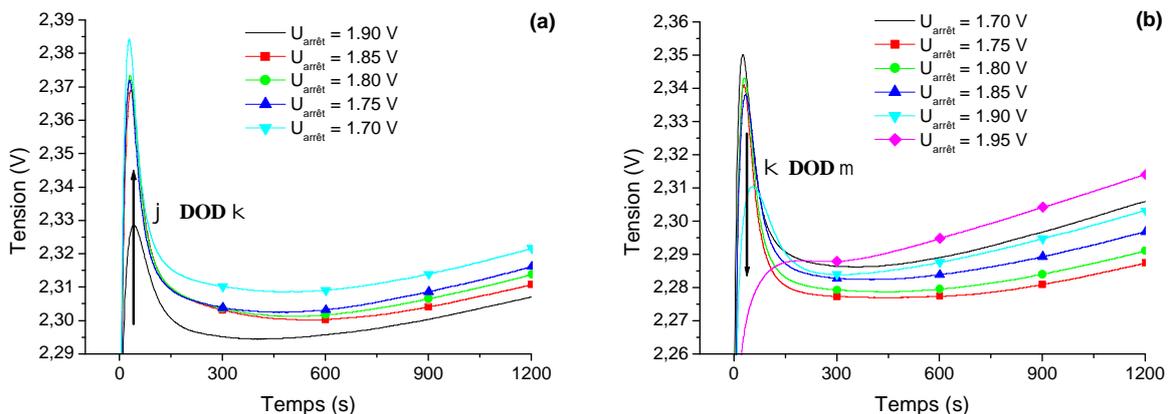


Figure 105. Evolution de la tension et du potentiel de chaque électrode au cours d'une première phase de décharge (à partir de SOC = 1), faisant suite aux observations (a) et (c) et précédant les observations (b) et (d) de la figure 104.

3.3.4.2. Influence de la profondeur de décharge sur le phénomène en charge

De façon symétrique au phénomène observé en décharge, l'influence de la profondeur de décharge sur le coup de fouet en charge a été étudiée sur une cellule de capacité limitée par l'électrode positive. Les cyclages ont été une nouvelle fois réalisés intégralement en mode galvanostatique à un régime de courant de 2 A, correspondant ici approximativement à C/3, dans le but de limiter la durée de l'expérience. Les phases de charge ont dans ce cas été effectuées à ce régime de courant fixe jusqu'au seuil de tension de 2,85 V (correspondant ici au début de l'électrolyse), puis poursuivies à ce même régime de courant durant une période fixe de 3 heures. Les phases de décharge ont été stoppées à différentes valeurs de tension d'arrêt selon les cycles, de 1,90 V à 1,75 V, puis de 1,75 V à 1,95 V, à nouveau dans le but de minimiser l'impact des cyclages sur ces observations.



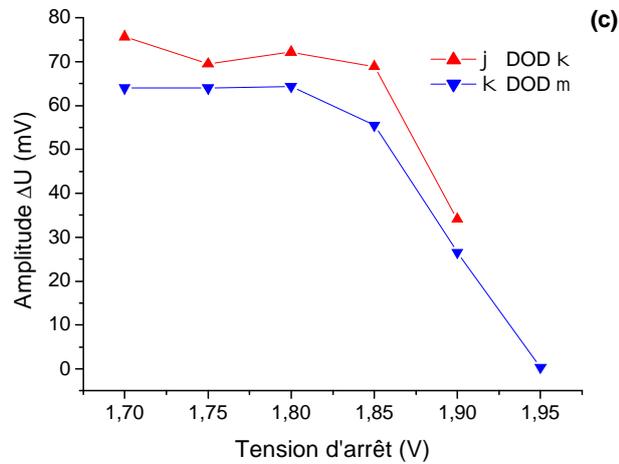


Figure 106. Evolution du coup de fouet en charge lorsque DOD augmente (a) ou diminue (b). Evolution de l'amplitude ΔU du phénomène.

De façon symétrique aux résultats obtenus en décharge, les résultats illustrés dans les figures ci-dessus montrent que plus la profondeur de décharge est élevée, plus l'amplitude du phénomène observé en début de recharge est importante. Un lien de cause à effet peut être établi à ce niveau entre l'observation de la chute de tension en fin de décharge, et celle du coup de fouet en début de charge. On notera de plus que, de façon analogue à l'influence du niveau de charge sur le coup de fouet en décharge, l'influence du niveau de décharge sur le temps de pic est ici très faible par rapport à son influence sur l'amplitude du phénomène. On soulignera enfin que les premières manifestations notables du coup de fouet en charge présentent une amplitude tout à fait comparable au phénomène observé en décharge, soit 30 mV environ, et tendent ensuite à atteindre une valeur maximale, ici proche de 70 mV, lorsque la cellule est déchargée plus profondément.

A priori, ces observations sont compatibles avec l'hypothèse d'une couche de sulfate de plomb isolante à la surface des électrodes en fin de décharge, comme origine du coup de fouet en début de recharge [187, Berndt et al., 1964]. Pour autant, des observations réalisées au MEB sur des échantillons de matière active positive prélevés en fin de décharge, ici après une décharge à un régime de C/10 jusqu'à 1,75 V (Figure 107), révèlent la présence, en surface de l'électrode positive, d'agglomérats de cristaux de sulfate de plomb et non pas d'une couche isolante de cristaux.

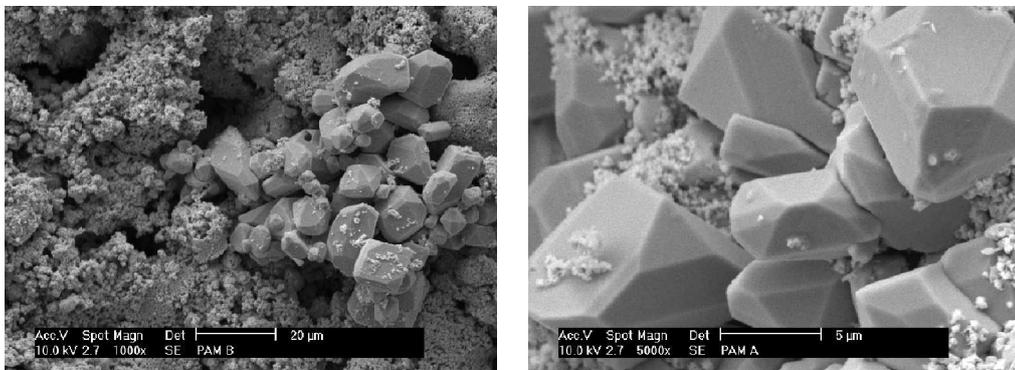


Figure 107. Cristaux de sulfate de plomb à la surface d'une électrode positive en fin de décharge (SOC = 0) (cellule dont la capacité est limitée par l'électrode positive).

L'hypothèse évoquée ci-dessus reste quand même recevable puisqu'il ne fait aucun doute que plus la profondeur de décharge est grande et plus les cristaux de sulfate de plomb sont abondants à la surface des électrodes. Néanmoins, nous sommes parvenus à montrer que l'observation du coup de fouet en charge nécessite non seulement la présence de cristaux de sulfate de plomb en surface, mais également leur présence au cœur de la matière active. Ces résultats ont été obtenus à partir d'expériences réalisées d'une part au cours des tout premiers cycles d'accumulateurs plomb-acide (*partie A ci-dessous*), et d'autre part à la suite de décharges effectuées à différents régimes de courant (*partie B*). Nous avons choisi de rapporter ces résultats à ce niveau car ils s'apparentent pour nous à l'effet de l'état de la matière active en fin de décharge sur le coup de fouet en charge et peuvent, en ce sens, être assimilés à l'effet de la profondeur de décharge sur le coup de fouet en charge.

A. Evolution du coup de fouet en charge au cours des premiers cycles

Si une relation de cause à effet a pu être mise en évidence entre la chute de tension caractéristique de la fin de décharge et l'observation du coup de fouet en charge, une exception à cette règle apparaît au cours des premiers cycles d'une cellule ou d'une batterie neuve dont la capacité est limitée par l'électrode positive. Aucun coup de fouet (*Figure 108a*) – ou du moins un phénomène très limité (*Figure 108b*) – apparaît en effet lors du premier cycle, et ce malgré la chute de tension qui marque la fin de la décharge précédente. Les cycles suivants sont alors marqués par une augmentation progressive de l'amplitude du phénomène jusqu'à une stabilisation de cette grandeur. Cette évolution s'accompagne également d'une diminution significative du temps caractéristique t_{pic} du phénomène, qui se stabilise également après quelques cycles. On soulignera par ailleurs que charges et décharges sont ici réalisées en mode galvanostatique, à un régime proche de C/10 et avec une tension de fin de décharge de 1,75 V. La charge est entièrement réalisée en mode galvanostatique, avec une consigne d'arrêt correspondant à une quantité d'ampères-heures égale à 1,3 fois la quantité préalablement déchargée.

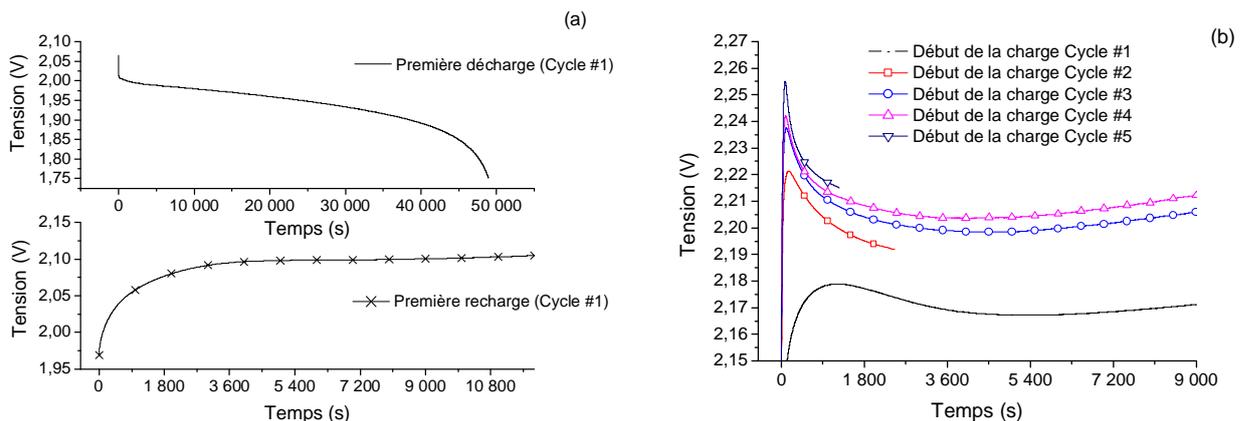


Figure 108. Aucun coup de fouet en début de charge après la première pleine décharge d'une nouvelle cellule plomb-acide (a); évolution du coup de fouet en début de charge au cours des premiers cycles d'une autre cellule neuve (b).

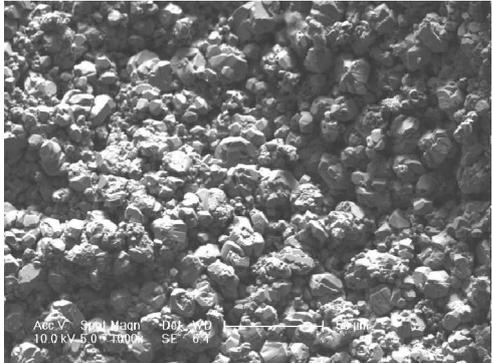
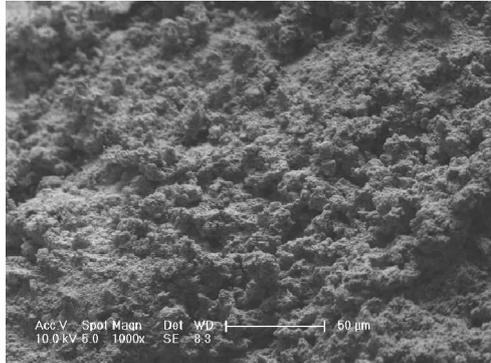
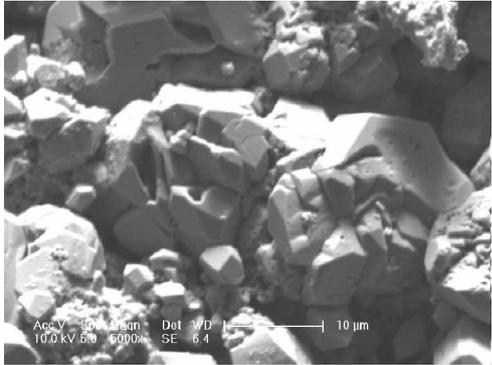
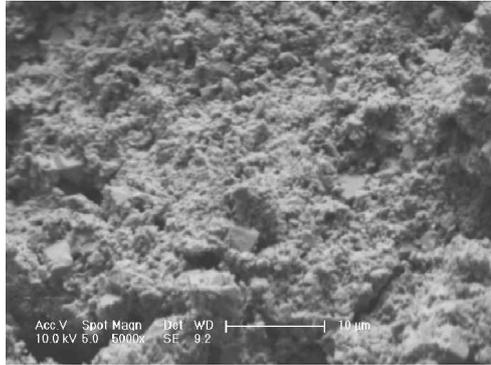
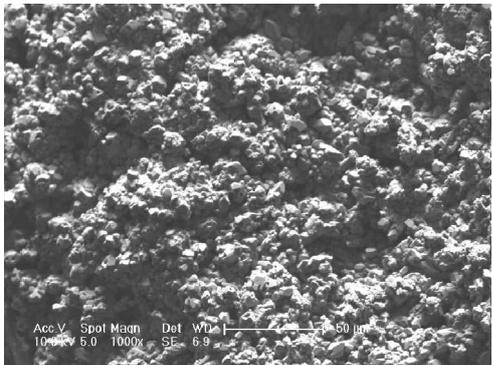
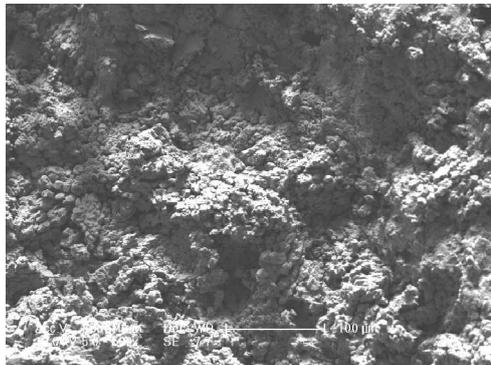
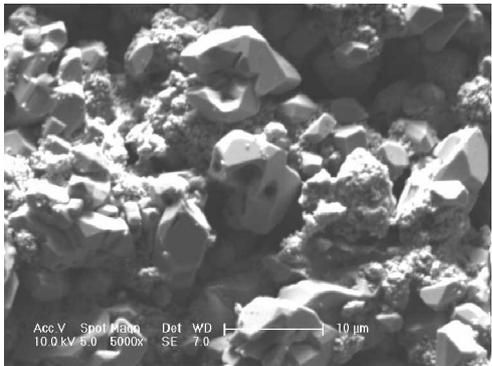
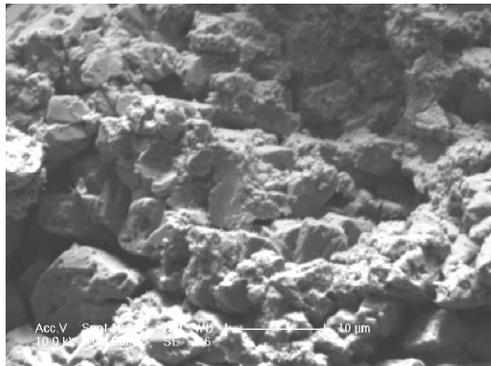
On notera dans la figure 108b ci-dessus que les interruptions observées en cours de charge au niveau de deux courbes proviennent d'arrêts involontaires provoqués par l'appareillage.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

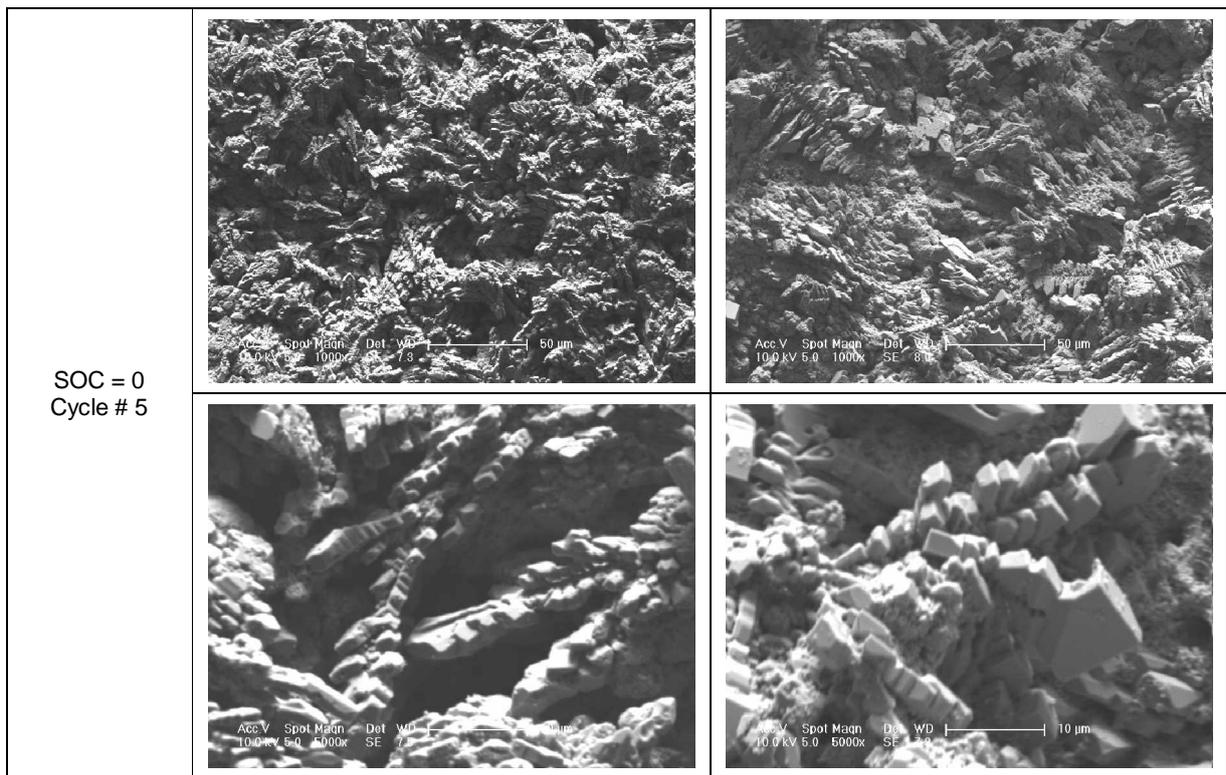
Des observations au MEB ont été réalisées à la surface et au cœur d'échantillons de matière active positive (électrode limitante) prélevés sur la cellule dont les courbes sont reportées dans la figure 108b (*Tableau 15*). Ces prélèvements ont été effectués à SOC = 0 aux cycles #1, #2 et #5 (et donc préalablement aux charges reportées dans cette figure).

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Tableau 15. Observations au MEB réalisées à la surface et au cœur d'échantillons de matière active positive limitante, à SOC = 0 et à la suite de différents cycles.

| Moment du prélèvement | Observation à la surface des échantillons | Observation au cœur de la matière active |
|-----------------------|---|--|
| SOC = 0 Cycle # 1 |  |  |
| |  |  |
| SOC = 0 Cycle # 2 |  |  |
| |  |  |

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet



Les observations faites en surface révèlent pour chacun des cycles une présence abondante de cristaux de sulfate de plomb, tandis qu'une différence significative apparaît au cœur de la matière active : le cœur de l'échantillon prélevé au cours du premier cycle est pour ainsi dire dénué de tout sulfate de plomb, contrairement aux autres échantillons. Ainsi, la présence de cristaux de sulfate de plomb à la surface des électrodes apparaît comme une condition nécessaire mais non suffisante à l'observation du coup de fouet en charge, une seconde condition impérative étant la présence de sulfate de plomb au cœur de la matière active (de l'électrode limitante).

On soulignera par ailleurs une évolution significative de l'organisation de la matière active, avec l'apparition de croissances dendritiques au cycle #5. Un suivi systématique de l'état de la matière active au MEB est ainsi susceptible d'apporter un grand nombre d'informations. On notera toutefois à ce niveau que ces observations ne font ici que confirmer un résultat déjà présent dans la littérature. En effet, il a été montré dans la référence [198, Ikari, 1959] que la matière active positive à l'intérieur des plaques ne participait pas au processus de décharge au cours des premiers cycles (environ 1/3 du volume total de la PAM). Dans cette référence, les auteurs ont suggéré que les pores s'ouvraient plus largement au fur et à mesure des premiers cycles, laissant participer la matière active de plus en plus profondément à l'intérieur des plaques. Selon ces auteurs, cette participation accrue de la matière active ne se traduirait pas par une augmentation de la capacité aussi importante qu'attendue, en raison de l'effet défavorable du changement de la structure de la PAM qui se déroule dans le même temps. Dans la référence [59, Chang, 1984], les auteurs relient également l'utilisation initiale inhomogène de la PAM à une hétérogénéité de la taille des pores. Enfin, dans la référence [29, Pavlov, 2000], les auteurs retranscrivent les mêmes faits en évoquant le passage d'une structure « technologique » à une structure « opérationnelle », pour reprendre leurs propres termes, s'effectuant selon eux durant les 10 à 15 premiers cycles. En revanche, les auteurs attribuent cette évolution davantage à l'évolution de la conductivité du squelette de la PAM qu'à celle de la porosité.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Ces différents travaux tendent ainsi à confirmer les conclusions déduites de nos observations au MEB, et par la même occasion le lien établi entre le coup de fouet en charge et la présence concomitante de cristaux de sulfate de plomb à la fois en surface mais surtout au cœur de la matière active.

B. Influence du courant de décharge sur le coup de fouet en charge

Les observations précédentes peuvent enfin être rapprochées de celles faites à la suite de décharges réalisées à différents régimes de courant. Nous savons de par la littérature que pour des régimes de courant élevés, seule la matière active en surface participe aux réactions électrochimiques, tandis que les régimes de courant plus faibles s'accompagnent d'une participation de plus en plus grande de la matière active au cœur des plaques. Ces faits ont notamment été rapportés dans la référence [31, Bode, 1977, p156-159], puis rappelés et modélisés dans la référence [156, Baert et al., 1999] (Figure 109).

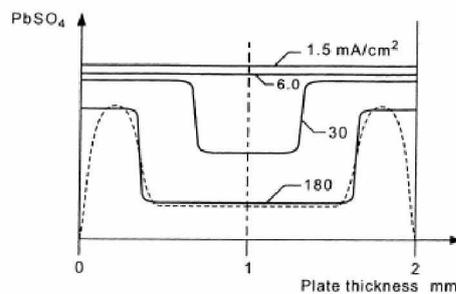


Figure 109. Profil de concentration du sulfate de plomb obtenu par microsonde à rayons X, selon l'épaisseur de l'électrode positive, et selon différents régimes de courant de décharge [156, Baert et al., 1999]. (La courbe en pointillé correspond à une courbe obtenue expérimentalement, et les courbes en trait continu à des courbes idéalisées. Enfin, la droite en pointillé à 1 mm sur l'axe des abscisses correspond au cœur de la matière active, l'origine et le repère situé à 2 mm correspondant tous les deux aux interfaces matière active / électrolyte.)

Comme l'illustre la figure ci-dessus, le profil de concentration du sulfate de plomb en fonction de l'épaisseur des électrodes⁴⁶ présente ainsi :

§ pour de faibles densités de courant : une distribution quasi-uniforme de PbSO₄ sur toute la profondeur de la plaque ;

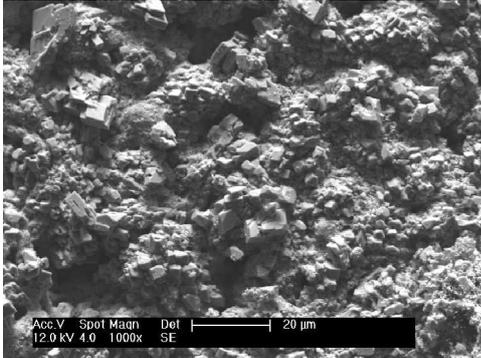
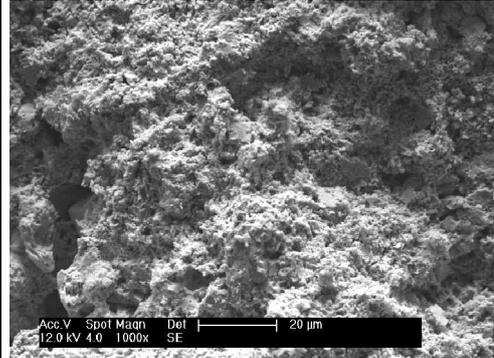
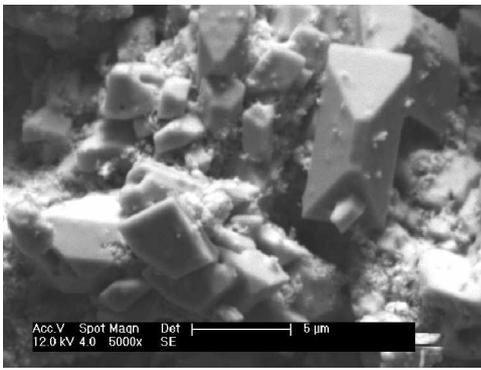
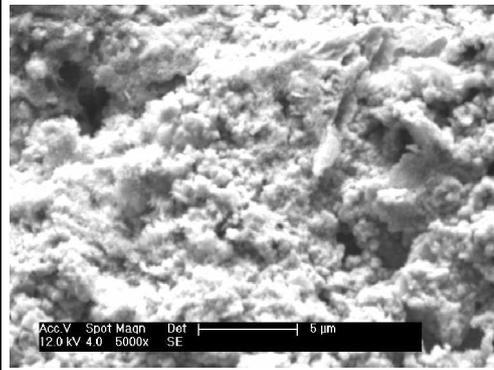
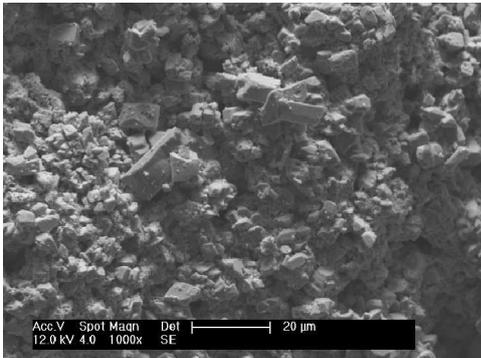
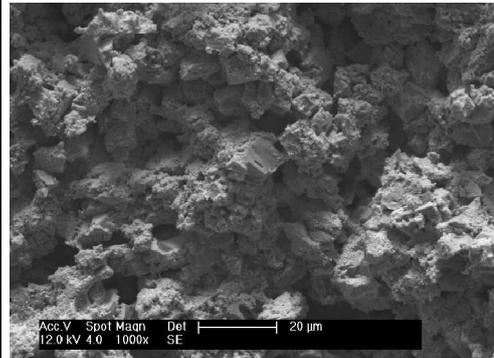
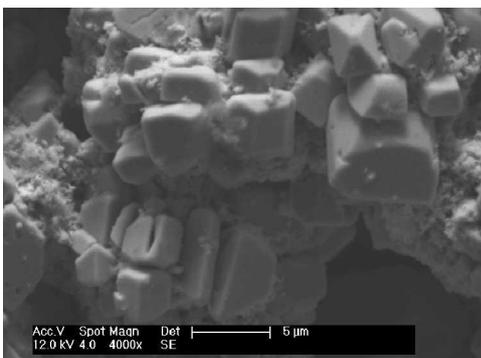
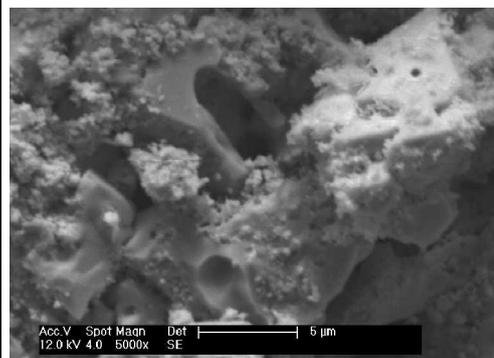
§ pour des densités de courant moyennes ou élevées : une distribution de PbSO₄ plus importante en surface qu'au cœur, marquée par un « mur » (traduction littérale du terme anglais « wall » utilisé dans la littérature), qu'on pourrait également définir de profil « en escalier » pour souligner le fait que la distribution de part et d'autre de ce mur est particulièrement homogène.

De nouvelles observations au MEB réalisées en surface et au cœur d'échantillons de matière active positive prélevés à la suite de différentes décharges réalisées à différents régimes de courant nous ont permis de retrouver ces résultats (Tableau 16). Des observations et des conclusions du même ordre ont également été obtenues dans la référence [199, Mattera, 1999]. La différence principale entre ces observations se situe clairement au niveau du taux de sulfate de plomb au cœur de la matière active, particulièrement faible à la suite d'une décharge à régime élevé et augmentant lorsque le régime diminue.

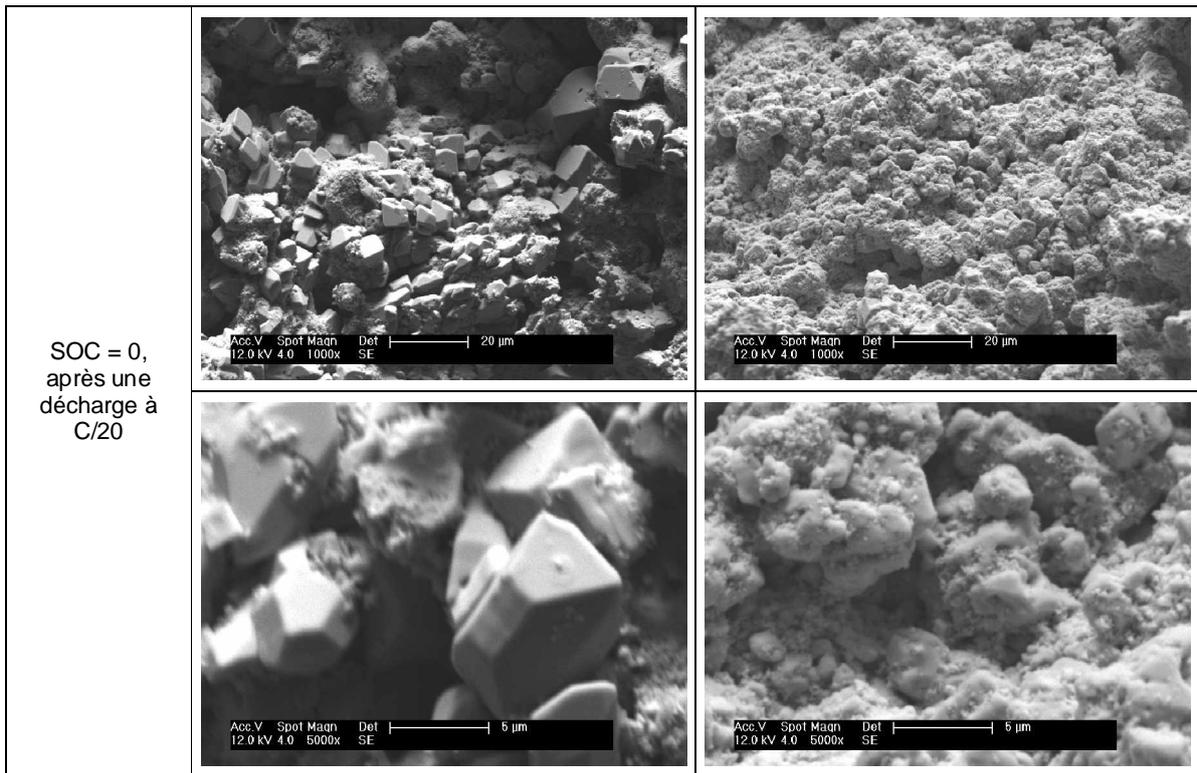
⁴⁶ Si nous avons reporté ici uniquement le cas de l'électrode positive, des résultats tout à fait similaires ont été obtenus pour l'électrode négative [156, Baert et al., 1999].

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Tableau 16. Observations au MEB réalisées à la surface et au cœur d'échantillons de matière active positive limitante, à SOC = 0 et à la suite de décharges réalisées à différents régimes de courant.

| Moment du prélèvement | Observation à la surface des échantillons | Observation au cœur de la matière active à partir d'un découpage minutieux des échantillons |
|------------------------------------|---|---|
| SOC = 0, après une décharge à C/5 |  |  |
| |  |  |
| SOC = 0, après une décharge à C/10 |  |  |
| |  |  |

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet



Il est alors intéressant de rapprocher ceci du comportement du coup de fouet en charge à la suite de décharges effectuées à différents régimes de courant (*Figure 110*). Lors d'une autre expérience réalisée sur une batterie de capacité limitée par l'électrode positive, trois décharges ont été effectuées respectivement à 10 A (C/5), 5 A (C/10) et 0,5 A (C/100), et stoppées à une même tension d'arrêt de 10,8 V (soit 1,8 V/élément). Chacune des recharges a été effectuée dans des conditions identiques, soit ici à un courant de 5 A, après un temps de relaxation d'1 heure, puis en maintenant la tension à 15 V une fois cette valeur atteinte (floating), et ce jusqu'à ce qu'on ait chargé 1,3 fois la quantité d'ampères-heures préalablement déchargée. On constate alors qu'aucun coup de fouet, pour ainsi dire, n'apparaît à la suite de la décharge réalisée au régime le plus élevé.

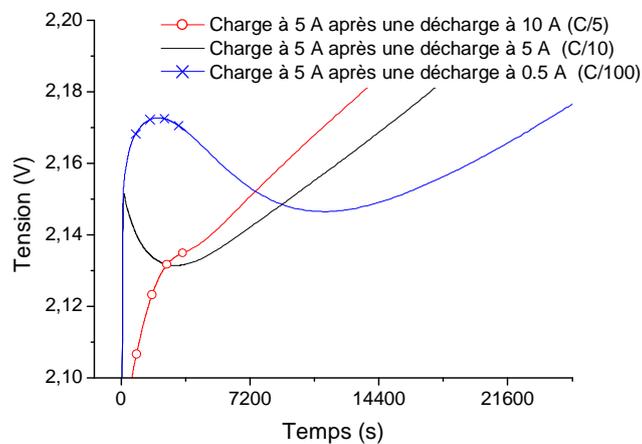


Figure 110. Observation du coup de fouet en charge en fonction du régime du courant de la décharge précédente.

Ces observations attestent une nouvelle fois que la présence des cristaux de PbSO_4 à la surface des électrodes ne suffit pas pour expliquer l'origine du coup de fouet observé en début de charge comme il l'a été suggéré dans la littérature [187, Berndt et al., 1964], mais que la présence de cristaux au cœur de la matière active est également nécessaire. Par ailleurs, la durée de l'augmentation de la tension observée durant la première phase du coup de fouet atteint près de 30 minutes à la suite de la décharge effectuée à $C/100$ (*Figure 110, courbe bleue*). Ce comportement ne peut alors en aucun cas être expliqué par l'effet d'une couche isolante à la surface des électrodes, dont la contribution ne pourrait en effet que décroître au fur et à mesure de la charge. Cette remarque comme des mesures de la résistance haute fréquence en cours de charge () tend à exclure une surtension ohmique comme origine du coup de fouet en charge.

Nous pensons finalement que l'origine de cette surtension pourrait être due aux changements de concentration d'électrolyte (ou d'ions hydrogénosulfates et de protons pour être plus rigoureux) au cœur de la matière active. Une augmentation de concentration au cœur des pores pourrait en effet être induite par la présence concomitante de sulfate de plomb au cœur et à la surface des électrodes (première phase du coup de fouet), puis l'ouverture des pores pourrait entraîner une homogénéisation de cette concentration d'électrolyte des pores avec celle du volume (seconde phase du coup de fouet).

3.3.5. Influence de la période de relaxation

L'influence de la période de relaxation précédant la polarisation d'une cellule de capacité limitée par l'électrode positive a également été étudiée, aussi bien dans le cas du phénomène observé en décharge que de celui observé en charge.

3.3.5.1. Avant le coup de fouet en décharge

Ici, les décharges ont été effectuées rigoureusement à l'identique (à $C/3$ jusqu'à 1,75 V), tout comme les charges (à $C/3$ jusqu'à 2,85 V puis à $C/3$ pendant 3 heures), en modifiant uniquement le temps de repos précédant la décharge, en augmentant puis en diminuant la durée de ce temps de repos, toujours dans le but de minimiser l'impact des cyclages consécutifs sur ces observations. Les résultats montrent une influence significative de la période de relaxation sur le coup de fouet (*Figure 111*). Plus celle-ci est grande et plus l'amplitude du phénomène l'est aussi. On peut par ailleurs souligner ici une influence également significative sur t_{pic} , qui tend à décroître lorsque le temps de repos est prolongé.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

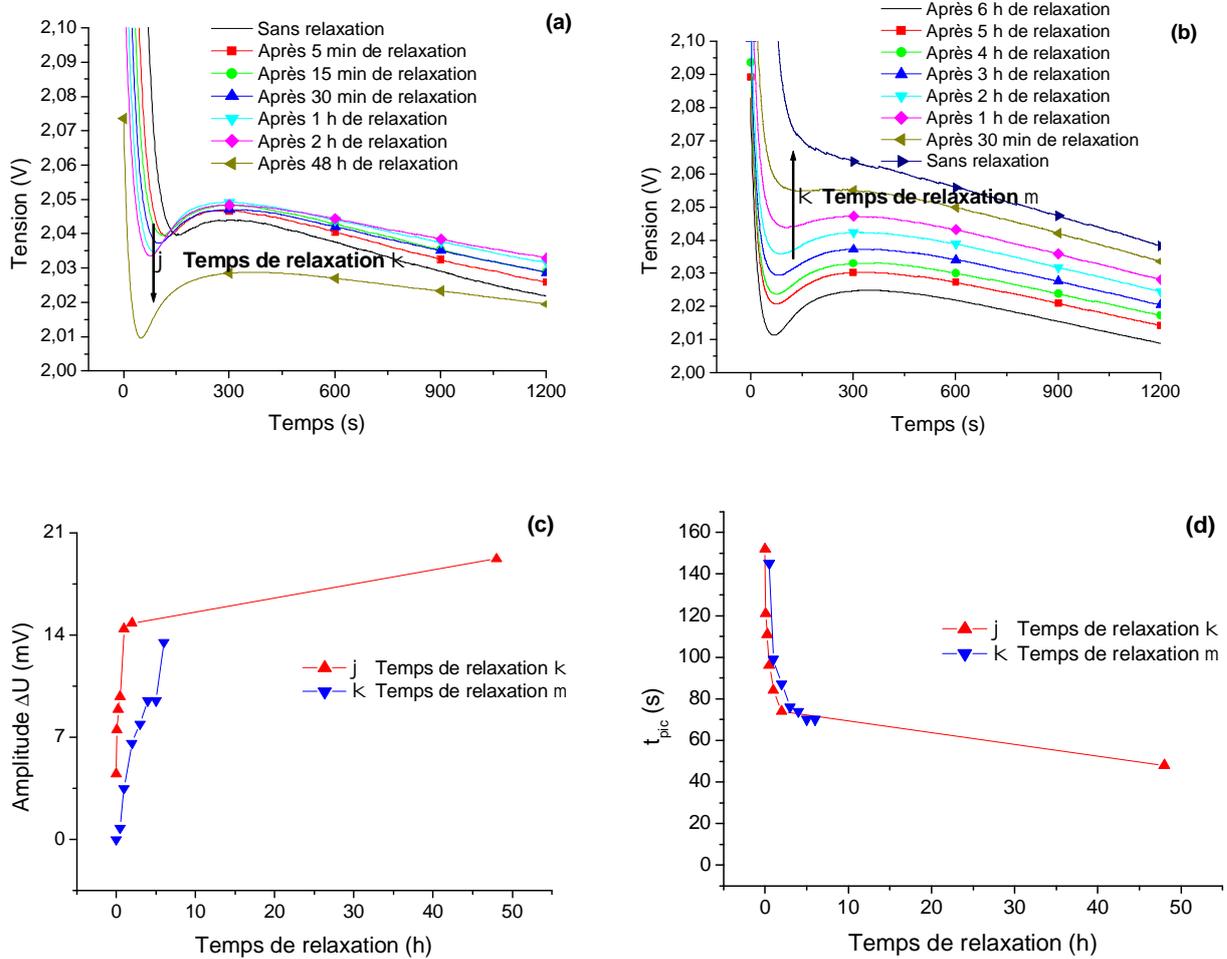


Figure 111. Evolution du coup de fouet en décharge lorsque le temps de relaxation précédant la décharge galvanostatique augmente (a) ou diminue (b). Evolution de l'amplitude ΔU (c) et du temps t_{pic} (d).

Ce résultat suggère que le mécanisme à l'origine du coup de fouet en décharge pourrait être lié à la concentration des espèces en solution, les périodes de relaxation s'accompagnant de phénomènes de diffusion de ces espèces. Enfin, on soulignera ici que la méthode de diagnostic de l'état de santé à partir des caractéristiques du coup de fouet peut une nouvelle fois être remise en question, puisque l'on voit ici que le temps de repos doit être contrôlé lui aussi pour assurer un diagnostic correct, ce qui n'est pas toujours possible en pratique.

3.3.5.2. Avant le coup de fouet en charge

De façon symétrique au phénomène observé en décharge, le temps de repos précédant la recharge a été modifié à chaque cycle, toutes conditions de cyclage maintenues identiques par ailleurs et semblables aux conditions données dans le paragraphe 3.3.5.1 (recharge à C/3 jusqu'à 2,85 V puis à C/3 durant 3 h ; décharge à C/3 jusqu'à 1,75 V). Les résultats obtenus sont tout à fait similaires à ceux obtenus avec le phénomène en décharge, ce qui tend une nouvelle fois à accentuer la similarité entre les deux phénomènes (Figure 112). L'amplitude du phénomène est ainsi d'autant

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

plus grande que la période de relaxation précédant la charge est prolongée, jusqu'à obtenir une surtension maximale, avec un effet visible également sur t_{pic} .

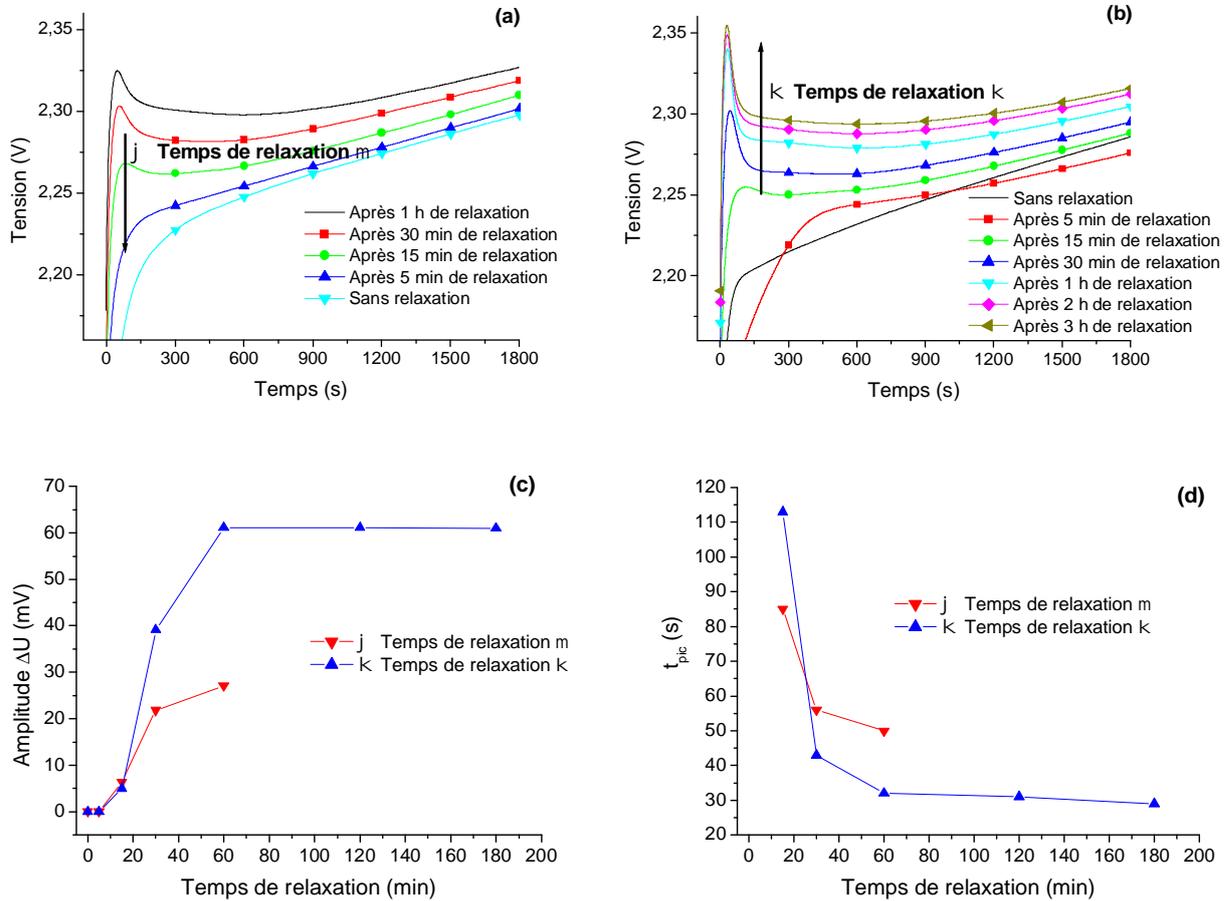


Figure 112. Evolution du coup de fouet en charge lorsque le temps de relaxation précédant la recharge galvanostatique augmente (a) ou diminue (b). Evolution de l'amplitude ΔU (c) et du temps t_{pic} (d).

Enfin, on peut noter ici que l'amplitude du coup de fouet en charge durant la seconde phase (temps de relaxation augmentant) est plus importante que lors de la première (temps de relaxation diminuant) (Figure 112c). Nous attribuons cette augmentation à l'évolution de la cellule au fur et à mesure des cycles, ce qui nous permet par ailleurs d'en profiter pour souligner ici la difficulté d'étudier l'influence de chaque paramètre sur ces phénomènes.

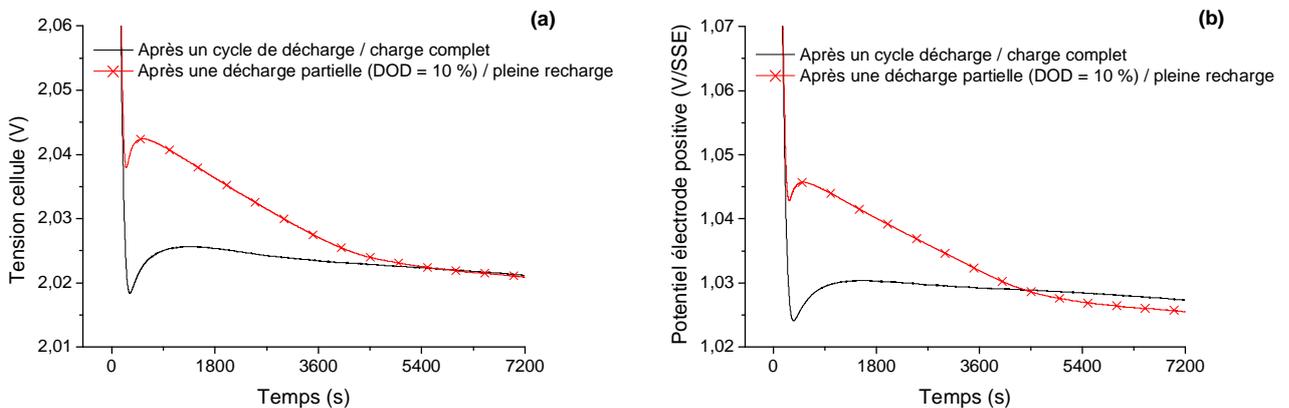
3.3.6. Observations du double coup de fouet

L'observation des phénomènes de double coup de fouet, aussi bien en début de décharge qu'en début de charge, vient s'ajouter à la complexité des phénomènes étudiés. Leur étude est néanmoins particulièrement intéressante dans la mesure où les hypothèses actuelles (germination / croissance des cristaux de sulfate de plomb en début de décharge pour l'un, et couche de sulfate de plomb isolant en début de recharge pour l'autre) ne semblent pas, ni l'une ni l'autre, être en mesure d'expliquer l'origine de ces doubles coups de fouet. En plus de l'influence de ces derniers paramètres, il ressort de nos différentes observations que ces phénomènes relèvent, un peu plus

encore que les phénomènes de simples coups de fouet, de l'historique électrique des accumulateurs étudiés.

3.3.6.1. Double coup de fouet en décharge

Comme il a pu être montré dans la référence [118, Pascoe et al., 2002], un phénomène de double coup de fouet apparaît à la place du simple coup de fouet dès lors que la cellule est déchargée à une profondeur de décharge inférieure à 10 % environ de la capacité nominale. Nous avons ici souhaité savoir si les deux constantes de temps de ce phénomène étaient à attribuer à la contribution de chacune des deux électrodes, en effectuant diverses expériences avec une électrode de référence au sulfate mercurique. Toutes nos observations montrent qu'il n'en est rien et que le phénomène est à attribuer dans sa globalité au comportement de l'électrode positive, que ce soit sur cellule dont l'électrode positive est limitante (*Figure 113*) ou sur cellule dont l'électrode négative est limitante (*Figure 114*). On soulignera que les mesures de tension ont ici été réalisées simultanément aux bornes de chaque cellule et de chacune des électrodes par rapport à l'électrode de référence. Après un test de capacité effectué sur chacune des cellules et donc un cycle de décharge / charge complet, ces mesures de tension ont été réalisées au cours d'une phase de décharge limitée à 2 heures et à 1 A (*courbes en noire dans les figures 113 et 114 : observation d'un simple coup de fouet*). Puis, à la suite d'une pleine charge réalisée à 1 A jusqu'à la recharge d'1,3 fois la capacité déchargée, une nouvelle phase de décharge identique à la première (2 heures à 1 A) et un nouveau suivi des mesures de tension ont été effectués (*courbes en rouge dans les figures 113 et 114 : observation alors du double coup de fouet*). Malgré un temps de décharge identique (2 heures) et un courant de décharge également identique (1 A), la profondeur de décharge suite à la première phase de décharge diffère quelque peu entre les deux cellules, en raison tout simplement de leur capacité légèrement différente (de 20,3 Ah pour la cellule à électrode positive limitante et de 25,3 Ah pour la cellule à électrode négative limitante).



3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

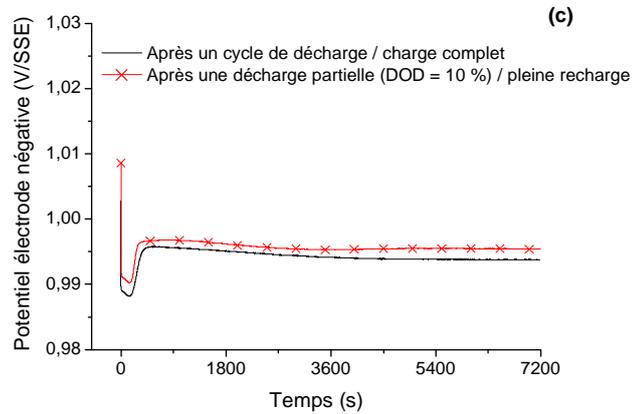


Figure 113. Simple et double coup de fouet observés aux bornes d'une cellule (a) et au niveau de l'électrode positive (b) ; simples coups de fouet observés au niveau de l'électrode négative (c) (*cellule dont la capacité est ici limitée par l'électrode positive*).

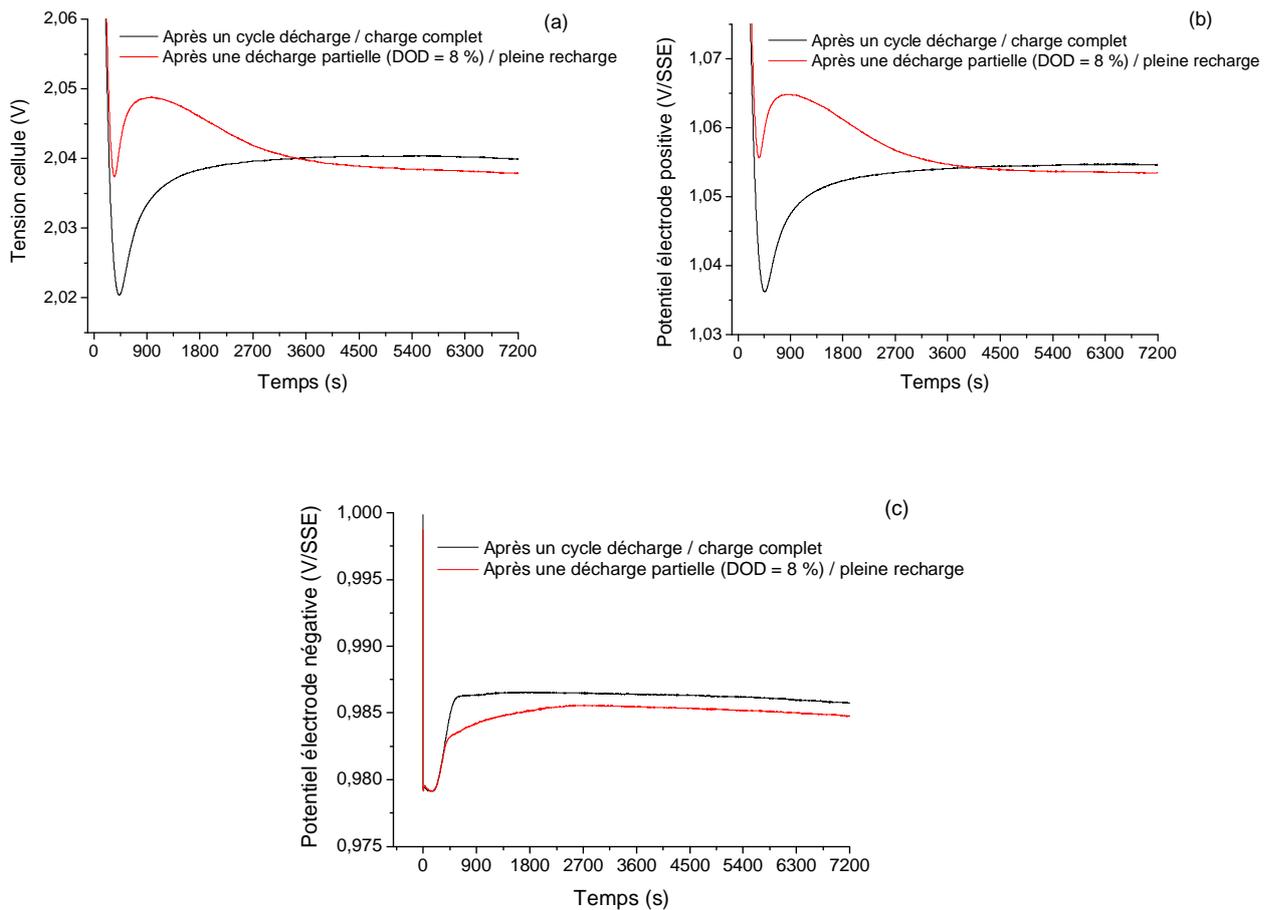


Figure 114. Simple et double coup de fouet observés aux bornes d'une cellule (a) et au niveau de l'électrode positive (b) ; simples coups de fouet observés au niveau de l'électrode négative (c) (*cellule dont la capacité est ici limitée par l'électrode négative*).

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Il ressort de ces observations que le double coup de fouet correspond à une « déformation » du coup de fouet, en lien direct avec la profondeur de la décharge précédente. Ce résultat est pour nous essentiel, car il tend à nouveau à s'opposer à la théorie de la sursaturation en espèce Pb^{2+} . Il paraît en effet difficile d'admettre un lien de cause à effet entre la profondeur de la décharge précédente et la germination en début de décharge. En revanche, nous pensons qu'un impact de la profondeur de décharge sur la concentration des espèces contenues dans l'électrolyte, notamment au cœur de la matière active, est tout à fait probable. Le cap des 10 % de profondeur de décharge mentionné dans la référence [118, Pascoe et al., 2002] (au-delà desquels une pleine recharge entraîne un simple coup de fouet), correspond du reste approximativement à la tension de plateau. Ainsi dans le test de capacité effectué sur la cellule à électrode négative limitante, la tension de plateau marque à peu de chose près ces 10 % de DOD (Figure 115). Dans le test de capacité effectué sur la cellule à électrode positive limitante, il est intéressant de noter que cette décharge est déjà marquée par un double coup de fouet (lié au cyclage précédent), et que dans ce cas, les 10 % de DOD correspondent à peu de chose près au second point d'inflexion, soit encore à la fin du phénomène de double coup de fouet (Figure 116).

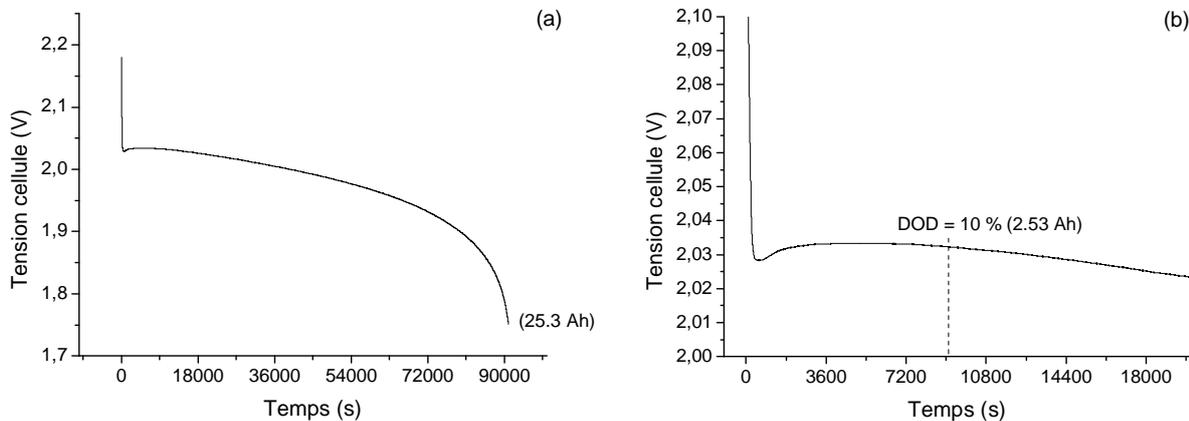


Figure 115. Test de capacité (a) et identification de DOD = 10 % sur la courbe en tension (b) de la cellule à électrode négative limitante.

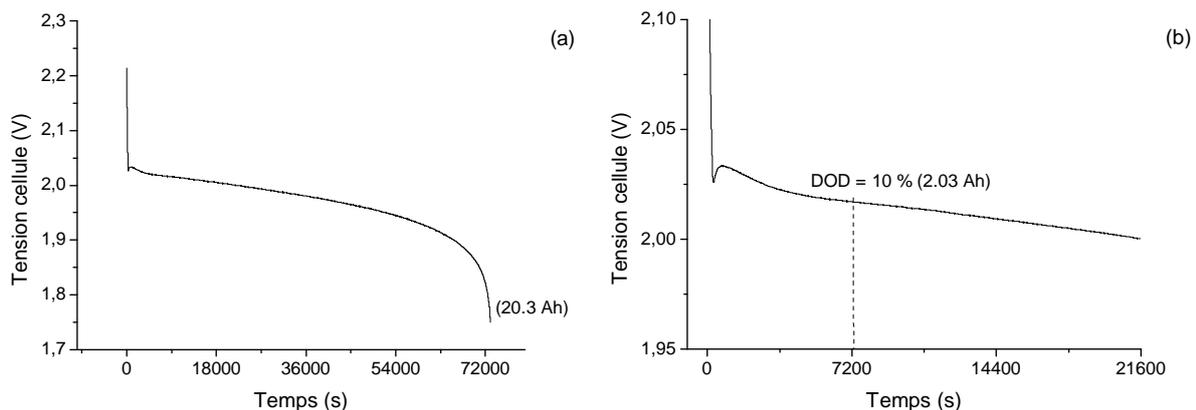


Figure 116. Test de capacité (a) et identification de DOD = 10 % sur la courbe en tension (b) de la cellule à électrode positive limitante.

En revanche, il est intéressant d'ajouter ici que sur différentes courbes de décharge obtenues à différents régimes de courant sur une batterie plomb-acide, le cap des 10 % de profondeur de

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

décharge apparaît au-delà du t_{plateau} (Figure 117). Il serait alors intéressant de vérifier si l'observation du double coup de fouet peut être liée à l'arrêt de la décharge par rapport à la tension de plateau comme nous le pensons, plutôt qu'à une profondeur de décharge approximative comme il est actuellement mentionné dans la littérature. Ces nouvelles expériences devront néanmoins être faites sur des cellules plutôt que sur des batteries, afin de s'affranchir d'une inhomogénéité possible entre cellules.

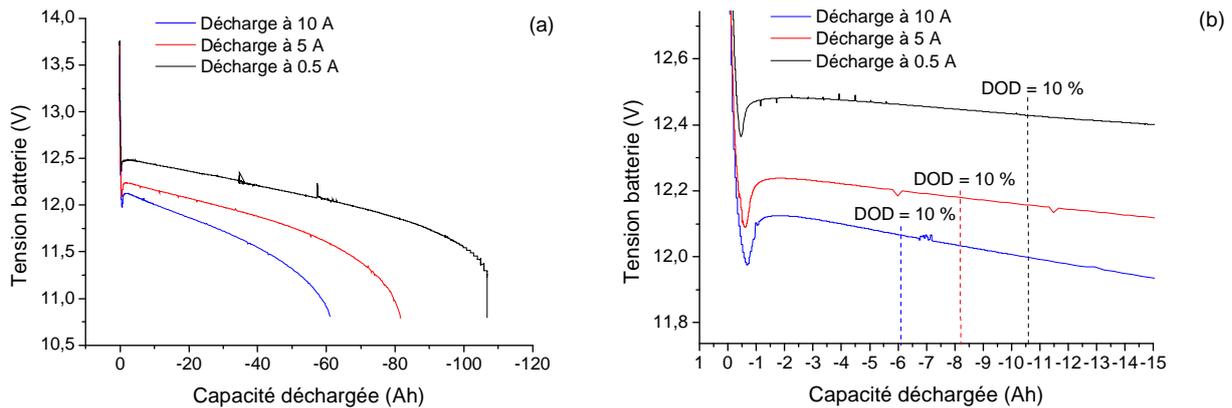


Figure 117. Tests de capacité sur une batterie réalisés à trois régimes différents (a) et identification de DOD = 10 % sur les différentes courbes en tension (b).

Si l'on considère que la tension de plateau correspond à un moment pour lequel la concentration d'électrolyte au sein des pores et celle du volume s'équilibrent avant de diminuer ensuite de façon conjointe, les phénomènes de double coup de fouet (et par suite de simple coup de fouet) pourraient alors être clairement associés à la concentration des espèces en solution, ou pour aller un peu plus loin dans notre raisonnement, à leur concentration au sein des pores. Nous avançons ainsi l'hypothèse que le double coup de fouet en décharge puisse être une manifestation d'une inhomogénéité de concentration au cœur des pores, voire entre macropores et micropores (pour reprendre ici les termes utilisés dans la littérature (*chapitre 1 § 3.2.2*)). Il va de soi qu'une étude plus approfondie est à ce niveau nécessaire pour apporter des éléments de réponse supplémentaires. Les premières expériences complémentaires pourraient consister par exemple à effectuer des interruptions de décharge non plus en fonction de la profondeur de décharge, mais en fonction de la tension de plateau et donc d'un suivi de la pente dU/dt , en observant l'allure du coup de fouet dans les différents cas de figure possibles.

On notera par ailleurs que le double coup de fouet en décharge est apparu au cours de nos diverses expériences dans un autre cas de figure. En effet, malgré un cycle de décharge / pleine recharge complet, une période de repos prolongée (2 mois) suivie d'une nouvelle phase de recharge entraîne l'observation d'un double coup de fouet lors de la décharge suivante (Figure 118).

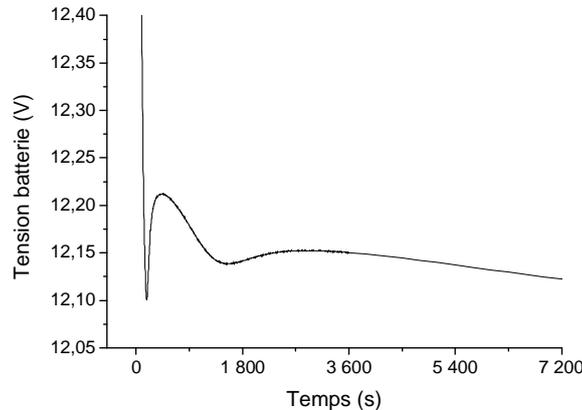


Figure 118. Observation d'un double coup de fouet à la suite d'un cycle de décharge/ charge complet, suivi d'une phase de repos de 2 mois et d'une nouvelle charge.

Dans cette expérience, une batterie Fulmen (batterie ouverte Solar Bloc à électrodes positives tubulaires) a subi le protocole suivant :

§ pleine décharge (à C/10 jusqu'à 1,80 V/élément) suivie d'une pleine charge (1,3 fois la capacité déchargée à C/10 avec une fin de charge à tension constante (floating) sur un seuil $U_{float} = 2,5$ V/élément) ;

§ période de repos de deux mois ;

§ charge à tension constante ($U_{float} = 2,5$ V/élément) d'environ 15 % de la capacité nominale, compensant ainsi largement le phénomène d'autodécharge estimé à 5 % par mois ;

§ décharge complète (jusqu'à 1,80 V/élément).

Ce résultat est somme toute assez logique, la phase de repos s'accompagnant en effet d'une autodécharge de la batterie (*chapitre 1 § 3.3.2*), de sorte qu'elle soit assimilable à une phase de décharge à une faible profondeur de décharge.

On notera pour finir que ces résultats sont essentiels en ce qui concerne le diagnostic de l'état de santé des batteries, puisqu'ils compromettent en effet très largement ce type de diagnostic dans le cas de cyclages irréguliers comme ceux rencontrés dans les applications photovoltaïques. L'historique électrique de la batterie peut en effet se traduire ainsi par un double coup de fouet plutôt qu'un simple et, par suite, conduire à une interprétation erronée des paramètres en tension à partir de la loi linéaire suggérée entre la tension de pic ou la tension de plateau et la capacité (*chapitre 2 § 2.2.2*).

3.3.6.2. Double coup de fouet en charge

Concernant le double coup de fouet en charge, nous rappellerons ici que seuls Pavlov et al. ont mentionné ces deux pics, dans les références [29, Pavlov et al, 2000] et [197, Pavlov et al., 2002]. Les auteurs ont attribué les deux pics à deux contributions différentes (§ 3.2.4), mais qui ont trait toutes les deux à un état de dégradation de la matière active positive. En dépit du bon sens qui consiste à rechercher une origine différente pour chacun des deux pics observés, nous soutenons l'idée qu'ils puissent avoir une origine commune. L'explication de deux constantes de temps pour un seul phénomène est plus difficile à soutenir, mais les différentes observations que nous avons pu faire de ce phénomène montrent que, comme le double coup de fouet en décharge l'est pour le

simple coup de fouet en décharge, le double coup de fouet en charge n'est autre qu'une modification du coup de fouet en charge, qui est fonction de l'historique électrique de l'accumulateur.

Le premier cas de double coup de fouet en charge que nous rapporterons ici est celui observable au cours des tout premiers cycles de cellules ou de batteries neuves. On soulignera à ce niveau que le lien entre ce phénomène et l'état de santé qui a été suggéré dans la littérature semble pouvoir être remis en question. Comme nous avons déjà pu le mentionner précédemment (§ 3.3.4.2 *partie A*), l'évolution du coup de fouet en charge au cours des premiers cycles s'accompagne à la fois d'une augmentation de l'amplitude du phénomène et d'une diminution de son temps caractéristique t_{pic} . Or, il s'avère que le passage d'un temps t_{pic} élevé (20 minutes environ) à un autre plus faible (2 minutes environ) passe parfois par un cas intermédiaire, pour lequel deux temps caractéristiques peuvent alors être clairement identifiées. Ce cas a pu être observé aussi bien à partir d'une cellule expérimentale (Figure 119a) que d'une batterie (Figure 119b), dont la capacité était dans les deux cas limitée par l'électrode positive. Il est par ailleurs important d'ajouter que ces observations ne constituent pas des cas isolés, et ont ainsi pu être répétées sur d'autres cellules et d'autres batteries similaires. Précisons enfin que les débuts de recharge présentés ci-dessous sont extraits de cycles de pleine décharge / pleine charge, réalisés à C/10, avec une consigne d'arrêt de décharge de 1,75 V dans le cas de la cellule et de 10,8 V (1,8 V/élément) dans le cas de la batterie, et avec une période de relaxation précédant la recharge d'une heure dans tous les cas.

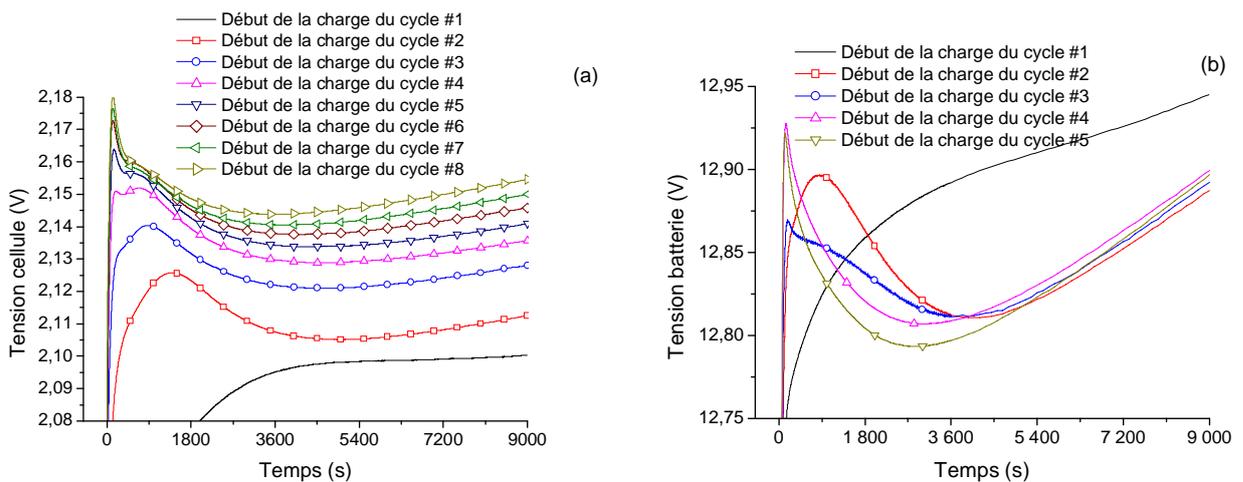


Figure 119. Observation d'un double coup de fouet en charge au cours des premiers cycles d'une cellule (a) et au cours des premiers cycles d'une batterie (b).

Selon les explications précédemment avancées pour expliquer l'évolution du coup de fouet en charge lors des premiers cycles d'un accumulateur plomb-acide (3.3.4.2 *partie A*), il semble que l'apparition de deux constantes de temps puisse ainsi être reliée à une répartition inhomogène des cristaux de sulfate de plomb sur l'épaisseur de la matière active.

Un second cas de double coup de fouet (Figure 120) a par ailleurs pu être observé sur deux batteries (§ 3.3.1), à la suite du protocole expérimental suivant :

- § décharge complète à 10 A (C/5) jusqu'à 1,80 V/élément ;
- § période de relaxation de 24 heures ;
- § nouvelle décharge à 0,5 A (C/100) jusqu'à 1,80 V/élément ;
- § période de relaxation de 2 heures ;
- § début de recharge présentant un double pic.

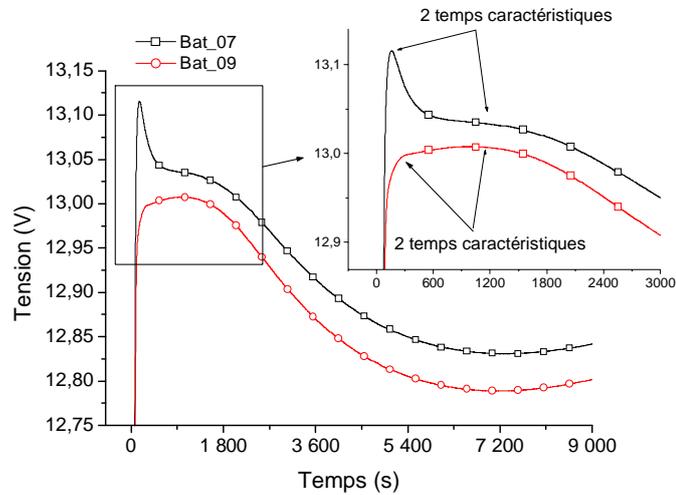


Figure 120. Observation d'un double coup de fouet en charge à la suite d'une décharge effectuée selon deux régimes de courant.

Chacune des deux batteries présente deux temps caractéristiques, sensiblement identiques, bien que l'une des deux batteries présente un premier pic prononcé là où l'autre présente un simple point d'inflexion supplémentaire. Une nouvelle fois, l'état de santé apparaît sans lien avec ces observations, qui impliquent en revanche manifestement l'historique électrique, et notamment ici le courant de décharge dont nous connaissons l'impact sur l'état de la matière active. L'observation d'un double pic plutôt qu'un simple coup de fouet en charge rappelle en cela le phénomène de double coup de fouet en décharge, lié lui aussi très fortement à l'historique électrique de la décharge précédente.

On notera à ce niveau que l'emploi de deux types de plaques planes positives, nommées ici respectivement PAM1 et PAM2, a permis de constater l'observation d'un double coup de fouet sur l'une et aucun phénomène de ce type sur l'autre, notamment au cours des premiers cycles (*simple coup de fouet dans la figure 108b pour la PAM1 et double coup de fouet dans la figure 119a pour la PAM2*). Des mesures par DRX effectuées sur la matière active prélevée sur chacune des plaques avant assemblage et mise en service des cellules n'ont pas permis de révéler de différence significative de structure entre les deux types de plaques. En revanche, des mesures d'adsorption d'azote et de porosimétrie au mercure ont révélé une différence significative au niveau de la texture de ces électrodes (*Tableau 17*).

Les échantillons ont subi un dégazage de 16 heures à 150 °C, avant la réalisation des isothermes d'adsorption effectués à la température de l'azote liquide (77,35 K). Le tableau ci-dessous regroupe les résultats de ces analyses.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Tableau 17. Surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET sur divers échantillons de PAM1 et de PAM2.

| Matière active | Echantillons | Reproductibilité Sur un même échantillon | Masse échantillon (g) | Conditions de dégazage | | Surface m ² /g |
|----------------|--------------|--|-----------------------|------------------------|----------------|---------------------------|
| | | | | Température (°C) | Temps (heures) | |
| PAM1 | PAM1a | A | 6,806 | 150 | 16 | 4,55 |
| | | B | 6,7972 | 150 | 16 | 4,55 |
| | PAM1b | A | 6,6139 | 150 | 16 | 4,67 |
| | | B | 6,6040 | 150 | 16 | 4,58 |
| | PAM1c | A | 5,9556 | 150 | 16 | 4,55 |
| | | B | 2,0253 | 150 | 16 | 4,43 |
| PAM2 | PAM2a | A | 6,6806 | 150 | 16 | 2,78 |
| | | B | 6,6720 | 150 | 16 | 2,70 |
| | PAM2b | 1 seule mesure | 6,2010 | 150 | 16 | 2,79 |
| | PAM2c | 1 seule mesure | 6,6258 | 150 | 16 | 2,85 |

Ces résultats montrent une excellente reproductibilité des mesures, tant sur un même échantillon qu'entre deux échantillons différents prélevés sur une même plaque. Les surfaces spécifiques de chaque type de matière active sont respectivement évaluées à :

§ PAM 1 : 4,6 m²/g ;

§ PAM 2 : 2,8 m²/g.

La surface spécifique des deux types d'électrode positive en question est ainsi tout à fait différente : elle est beaucoup plus importante pour la PAM1 que pour la PAM2.

Les mesures de surface spécifique obtenues à partir de la porosimétrie au mercure indiquent également une plus grande surface spécifique pour la PAM1, mais avec une différence entre les deux types d'échantillon beaucoup moins importante (*Tableau 18*). De l'avis même d'Hervé DENIS en charge de la réalisation des mesures de porosimétrie au mercure, l'estimation de la surface spécifique est cependant plus fiable par méthode BET que par porosimétrie au mercure, cette dernière méthode ayant en effet tendance à surestimer cette grandeur.

Tableau 18. Surfaces spécifiques de PAM1 et PAM2 par méthode BET et par porosimétrie au mercure.

| | Surface spécifique m ² .g ⁻¹ | |
|-------------------------|--|------|
| | PAM1 | PAM2 |
| Méthode BET | 4,6 | 2,8 |
| Porosimétrie au mercure | 5,0 | 4,0 |

L'intérêt principal de la porosimétrie consiste finalement à obtenir une distribution de la taille des pores. A ce niveau, les deux types de matière active présentent à nouveau une différence significative (*Figure 121*).

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

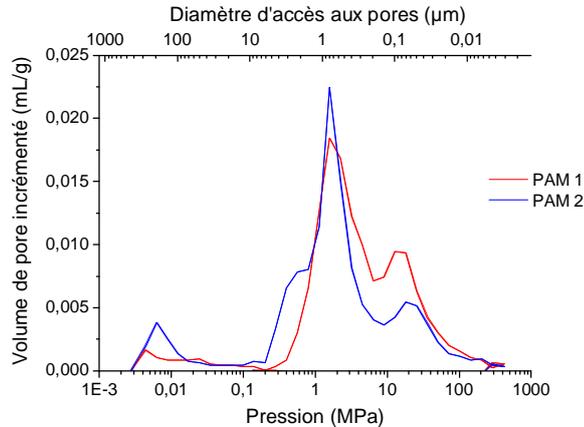


Figure 121. Distribution de la taille des pores des 2 échantillons de matière active positive étudiés.

La première phase de chacune de ces courbes (au-dessus de 10 µm environ) correspond aux effets de surface (irrégularités, fissures, rugosité...) et doit donc être distinguée de la porosité des échantillons. Le fait que la PAM2 présente un pic plus élevé dans cette zone concorde avec l'aspect extérieur des échantillons, la PAM2 présentant un état de surface moins régulier, avec notamment la présence de filaments. On notera au passage que ce point peut être une source de surévaluation de la surface spécifique mesurée. La porosité des deux échantillons est quant à elle marquée par deux grandes familles de pores, aussi bien pour PAM1 et PAM2, centrées approximativement autour des diamètres de 1 µm et de 0,1 µm. On retrouve ici des valeurs en accord avec la description de la matière active donnée dans la littérature (*chapitre 1 § 3.2.2*). En revanche, il est à noter que la PAM1 présente moins de *macropores* et plus de *micropores* que la PAM2, pour reprendre ici la terminologie utilisée dans la littérature relative aux accumulateurs au plomb, comme dans la référence [27, Pavlov et al., 1986]. Cette différence de proportion entre macropores et micropores permet d'expliquer la différence de surface spécifique entre les deux échantillons, et pourrait être également à l'origine de la différence de comportement relatif au coup de fouet. Seule une étude plus approfondie permettrait néanmoins d'apporter des réponses définitives concernant cet hypothétique lien de cause à effet entre la texture et l'observation du double coup de fouet.

3.3.7. Influence de la concentration de l'électrolyte

Afin d'étudier l'influence de la concentration d'acide sulfurique sur le coup de fouet en décharge, 5 nouvelles cellules plomb-acide ont été assemblées à partir d'électrodes planes en provenance de la CEAC (§ 3.3.1 de ce chapitre), avec une électrode positive pour deux négatives. Les différentes cellules ont été placées au sein d'un même bain thermostaté à 20 °C, et cyclées à l'aide du multi-potentiostat / galvanostat Solartron 1470, piloté par le logiciel Corrware. Différentes solutions d'acide sulfurique ont été préparées par dilution d'une solution mère de densité égale à 1,81 (correspondant à une solution d'acide sulfurique concentrée à 96 % en masse), pour obtenir les différentes densités indiquées dans le tableau ci-dessous et selon les calculs donnés en annexe 8.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Tableau 19. Densité de l'électrolyte des différentes cellules (*les données spécifiées en italique correspondent aux valeurs indiquées dans les tables*).

| | Cell_A | Cell_B | Cell_C | Cell_D | Cell_E |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Densité souhaitée | 1,1 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,5 |
| <i>Pourcentage en masse (%)</i> | <i>14,7</i> | <i>27,7</i> | <i>39,7</i> | <i>50,5</i> | <i>60,2</i> |
| <i>Concentration (mol.L⁻¹)</i> | <i>1,65</i> | <i>3,30</i> | <i>5,26</i> | <i>7,21</i> | <i>9,20</i> |
| Densité mesurée (densimètre) | 1,09 | 1,18 | 1,29 | 1,36 | 1,44 |

La capacité mesurée de chacune des cellules est approximativement de 10 Ah à 1 A (i.e. à C/10). Cependant, afin de minimiser l'influence du courant de décharge sur le coup de fouet, chaque cellule a été cyclée durant 5 cycles à 1 A, puis le courant a été ajusté au cours des deux cycles suivants en fonction de leur propre capacité de façon à ce que chaque cellule soit bien déchargée à un régime de C/10. Notons par ailleurs que les critères de fin de décharge ont été ajustés pour que chaque cellule soit préalablement déchargée à une profondeur de décharge similaire, ceci quelle que soit la densité de l'électrolyte et en se basant sur la pente de la tension observée en fin de décharge. L'effet de la concentration de l'électrolyte sur la tension des cellules est en effet particulièrement important (*Figure 122a*), résultat attendu d'après les considérations théoriques rappelées au premier chapitre (§ 3.1.2). On soulignera toutefois ici que cet ajustement du critère de fin de décharge n'est pas assez rigoureux pour nous permettre de comparer les coups de fouet en charge observés sur chacune des cellules, sur lesquelles la profondeur de décharge a en effet une influence particulièrement significative (§ 3.3.4.2). On soulignera enfin que chaque phase de charge a été effectuée en rechargeant 1,3 fois la capacité préalablement déchargée, à un régime identique à celui de la décharge (C/10), et qu'une période de relaxation de 4 heures a été respectée avant chaque phase de décharge.

Les résultats obtenus lors de la huitième décharge de chaque cellule sont présentés ci-dessous. Puisque la densité de l'électrolyte a une influence significative sur la tension des cellules (*Figure 122a*), nous avons choisi de normaliser les courbes en tension par rapport à la tension de la cellule A atteinte après 1 heure, facilitant ainsi la comparaison des différentes courbes (*Figure 122b*). L'effet de la concentration sur le coup de fouet en décharge est alors manifeste.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

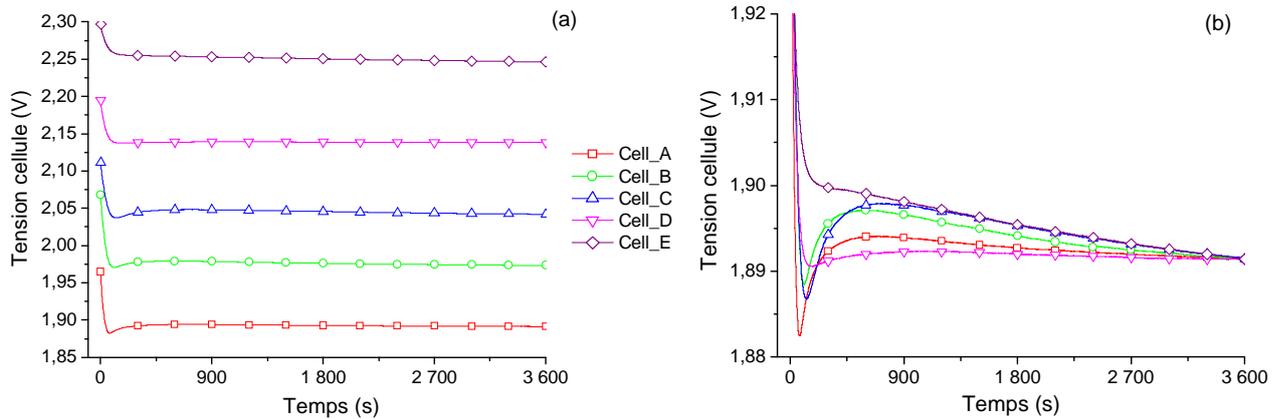


Figure 122. Comparaison du coup de fouet observé en décharge selon différentes concentrations d'électrolyte.

Si l'amplitude des coups de fouet observés sur les cellules A, B et C ne traduit aucune relation évidente avec la concentration de l'électrolyte, il est en revanche remarquable de constater que l'amplitude du coup de fouet de la cellule D est particulièrement réduit, et qu'aucun coup de fouet n'est observé sur la cellule E (*Figure 123a*). La densité de l'électrolyte présente de plus une influence significative sur le temps caractéristique du phénomène que constitue le temps de pic (*Figure 123b*). Selon les observations antérieures que nous avons pu faire en étudiant l'influence d'autres paramètres, la diminution du temps de pic révèle un phénomène de plus en plus marqué. Il est donc possible de conclure que plus la concentration de l'électrolyte est faible et plus le phénomène du coup de fouet est marqué, en soulignant que le phénomène disparaît totalement pour des concentrations particulièrement élevées.

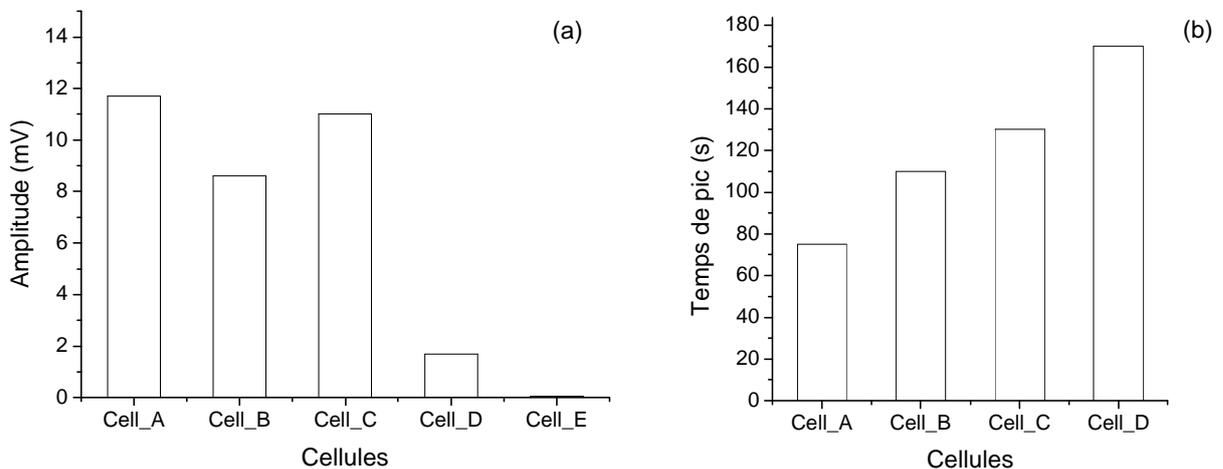


Figure 123. Comparaison de l'amplitude (a) et du temps de pic (b) des coups de fouet observés sur chaque cellule.

Ces résultats renforcent l'idée que le coup de fouet puisse être relié à des phénomènes de transport de matière, dont l'impact est ainsi limité dès lors que la concentration est particulièrement élevée.

Il est également possible de rapprocher ces observations et cette conclusion des résultats particulièrement intéressants obtenus dans la référence [195, Armenta-Deu et al., 1998] où les

auteurs ont cherché à réduire l'amplitude du coup de fouet, néfaste pour certaines applications dans lesquelles la tension de pic constitue la tension minimale (accumulateurs utilisés dans des installations secourues et déchargés peu profondément). Les auteurs ont montré qu'une limitation du phénomène de 60 % à 80 % environ selon le régime de décharge (d'autant plus grande que le régime est faible) était possible grâce à la mise en place d'un système de circulation de l'électrolyte. Cela tend ainsi à conforter l'idée que le phénomène est lié à une surtension de transport de matière.

3.3.8. Contribution ohmique

Plusieurs expériences ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la résistance ohmique au cours des coups de fouet en décharge. Selon l'hypothèse avancée dans la référence [196, De Oliveira et al., 2004] qui relie le coup de fouet à la formation d'une couche de PbSO_4 à l'interface grille / PAM en début de décharge, le coup de fouet devrait s'accompagner d'une évolution significative de la résistance ohmique. Une première expérience a consisté à effectuer des mesures d'impédance complexe à fréquence fixe à partir de l'EISMeter (§ 3.3.8.1), permettant une évaluation approximative de R_{HF} mais sur un nombre de points de mesure maximum au cours du coup de fouet. Puis, une seconde expérience a consisté à effectuer des mesures à partir du même montage, en effectuant cette fois un balayage en fréquence (§ 3.3.8.2), permettant ainsi une évaluation plus précise de R_{HF} mais sur un nombre de points de mesure plus restreint (à cause de la durée de la mesure). Le balayage effectué a été limité en fréquences pour tenir compte de la rapidité du phénomène du coup de fouet, mais était suffisant quand même pour déterminer R_{HF} avec précision ; on soulignera au passage que les mesures d'impédance en basse fréquence ne sont pas compatibles avec l'étude de ce phénomène. Enfin, une troisième expérience a été réalisée à partir du montage décrit au paragraphe 1.2 de ce chapitre, permettant d'obtenir alors une mesure à la fois très précise et continue de R_{HF} au cours du coup de fouet (§ 3.3.8.3).

Les quelques hypothèses relatives au coup de fouet en charge mettant également en avant une surtension d'origine ohmique, le suivi de R_{HF} est particulièrement intéressant à suivre au cours de cet autre phénomène. Néanmoins, en raison de l'évolution importante de f_{HF} en début de recharge (*Figure 60a*), les expériences consistant à effectuer des mesures à fréquence fixe n'ont alors aucune validité. Seules des mesures par balayage en fréquence ont dans ce cas pu être réalisées au cours du coup de fouet en charge (§ 3.3.8.2).

3.3.8.1. Mesures par spectroscopie d'impédance à fréquence fixe

Des mesures préliminaires d'impédance complexe ont été effectuées avec l'EISMeter sur les deux batteries testées simultanément (Batterie 07 et 09), à l'état de pleine charge et après une période de relaxation supérieure à 1 heure (*Figure 124*). Le but est ici de déterminer la fréquence de transition dans le but de fixer ensuite à cette valeur la fréquence de la perturbation utilisée pour mesurer l'impédance complexe au cours du coup de fouet.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

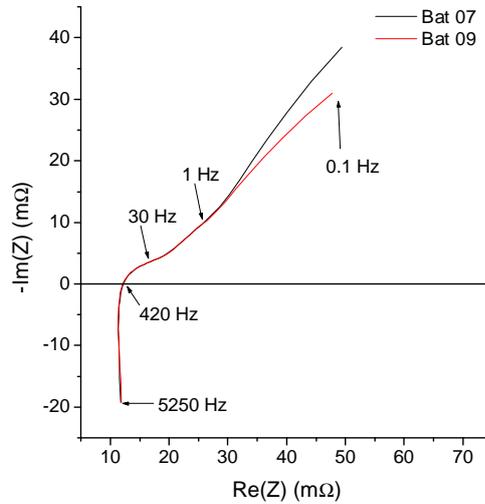


Figure 124. Diagrammes de Nyquist des deux batteries testées, à SOC = 1.

Les résultats des paramètres haute fréquence obtenus par extrapolation sous MATLAB sont les suivants :

Tableau 20. Valeurs de R_{HF} et de f_{HF} tirées des mesures précédentes.

| | R_{HF} (mΩ) | f_{HF} (Hz) |
|---------------|---------------|---------------|
| Bat 07 | 12,3 | 421 |
| Bat 09 | 12,2 | 418 |

Aussi avons-nous choisi de fixer par la suite $f_{HF} = 420$ Hz.

Le suivi des mesures d'impédance complexe à cette fréquence a alors été effectué au cours du protocole suivant :

- j : décharge pendant 1 h à C/10 (5 A) à partir de SOC = 1 (coup de fouet) ;
- k : pause 1 h ;
- l : nouvelle décharge pendant 1 h à C/10 (pas de coup de fouet) ;
- m : pause 1 h.

Les résultats obtenus sur chacune des deux batteries sont en tout point similaires (*Figure 125 a et b*). On notera ici qu'afin de visualiser sur le même graphique l'évolution des trois paramètres (U , $Re(Z)_{420Hz}$ et $-Im(Z)_{420Hz}$), les valeurs de U et de $Re(Z)_{420Hz}$ ont ici été portées sur l'axe des ordonnées de gauche, tandis que $-Im(Z)_{420Hz}$ a été portée sur l'axe des ordonnées de droite.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

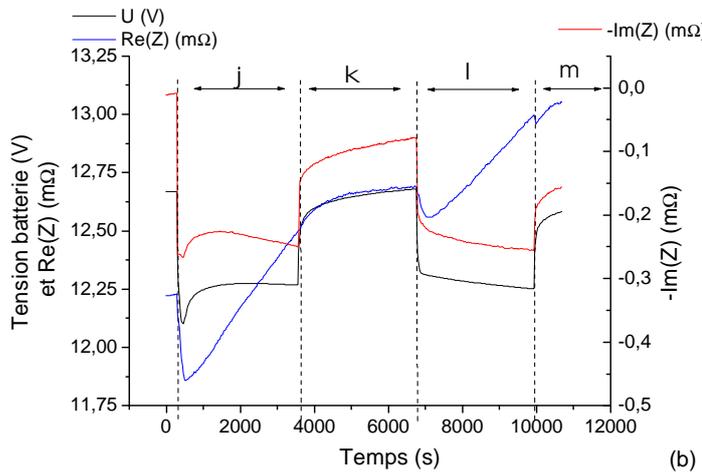
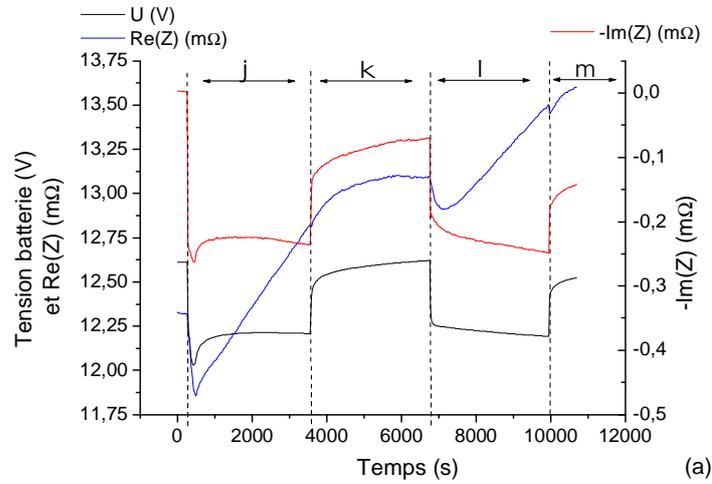


Figure 125. Evolution de U , de $\text{Re}(Z)_{420\text{Hz}}$ et de $-\text{Im}(Z)_{420\text{Hz}}$ au cours du protocole spécifié précédemment, pour la batterie 07 (a) et pour la batterie 09 (b).

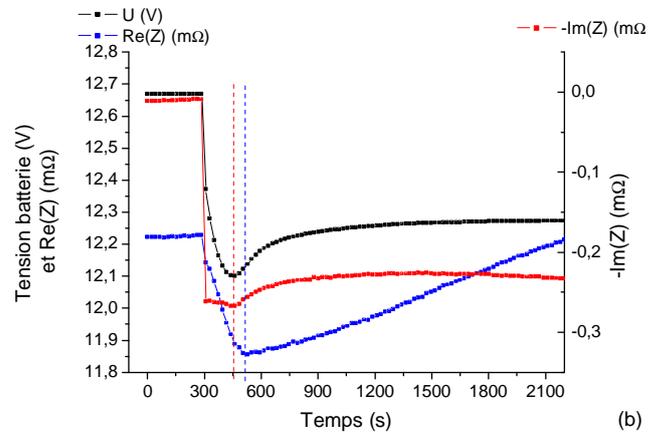
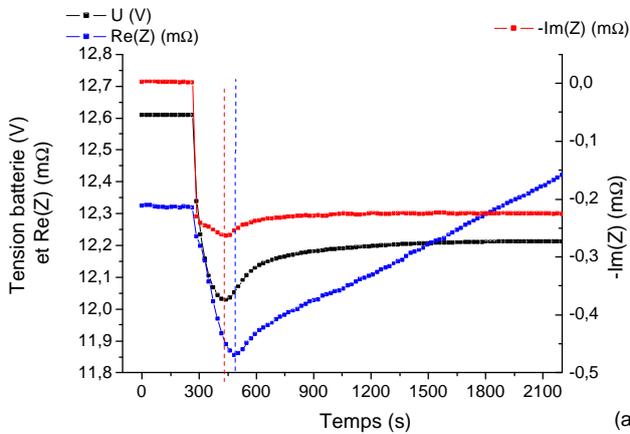


Figure 126. Zoom de la figure précédente sur la partie relative au coup de fouet, respectivement pour la batterie 07 (a) et pour la batterie 09 (b).

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Les résultats obtenus montrent une chute significative de $\text{Re}(Z)_{420\text{Hz}}$ (et par suite de R_{HF}) en début de décharge. Pour autant, cette chute est à distinguer du phénomène du coup de fouet. En effet :

§ cette chute apparaît en début des deux phases de décharge (phases j et l), alors que le coup de fouet est logiquement présent uniquement lors de la première décharge (c'est-à-dire à partir de SOC = 1) ;

§ les pics relatifs à l'évolution de $\text{Re}(Z)_{420\text{Hz}}$ et du coup de fouet ne sont pas synchrones ; ils présentent un léger décalage dans le temps que l'on peut ici apprécier malgré le nombre de points d'acquisition limité par l'appareillage (toutes les 22 s) : décalage de 45 s +/- 22 s pour la batterie 07 et de 66 s +/- 22 s pour la batterie 09 (*Figure 126*) ;

§ tandis que l'évolution de la tension au cours du coup de fouet présente 3 phases successives (diminution, augmentation, puis nouvelle diminution), l'évolution de $\text{Re}(Z)_{420\text{Hz}}$ n'en présente que 2 ;

§ la diminution de la résistance interne mesurée en début de décharge ne peut en aucun cas expliquer une diminution de la tension puisqu'elle s'accompagne au contraire d'une diminution de la surtension ohmique ;

§ enfin, si on considère l'amplitude de la variation de $\text{Re}(Z)_{420\text{Hz}}$, elle est ici inférieure à 0,5 m Ω , si bien qu'elle pourrait de toute façon entraîner une variation de surtension ohmique sous 5 A au maximum de 2,5 mV, largement inférieure à la surtension du coup de fouet.

Pour clore l'analyse de l'évolution de $\text{Re}(Z)_{420\text{Hz}}$, on notera enfin ici une légère différence entre les chutes de $\text{Re}(Z)_{420\text{Hz}}$ observées respectivement au début des phases j et l. Cette différence peut provenir de l'état de charge, mais également de la phase de repos qui précède et qui n'est ici pas la même.

Venons en à l'analyse de l'évolution de $\text{Im}(Z)_{420\text{Hz}}$. Ce paramètre présente une évolution tout à fait synchrone avec celle du coup de fouet, qui est présente uniquement lorsque le coup de fouet l'est aussi (*Figure 125*), ce qui atteste que les deux paramètres sont cette fois-ci reliés. L'évolution de $\text{Im}(Z)_{420\text{Hz}}$ peut par ailleurs être reliée à l'évolution de la fréquence de transition car la fréquence de mesure est ici fixée (si la fréquence de mesure était constamment égale à la fréquence de transition, $\text{Im}(Z)_{420\text{Hz}}$ serait en effet une constante nulle, ce qui est le cas au début de l'expérience). Or, d'après les résultats avancés au paragraphe 2.1.4, la fréquence de transition peut être reliée à la capacité de double couche C_{dl} des électrodes. L'évolution de $\text{Im}(Z)_{420\text{Hz}}$ et par suite de f_{HF} au cours du coup de fouet pourrait ainsi traduire une variation de la capacité de double couche durant le coup de fouet, variation compatible avec l'hypothèse de gradient de concentration à l'origine de ce phénomène. Ici, $-\text{Im}(Z)_{420\text{Hz}}$ diminue puis augmente simultanément au coup de fouet, de sorte que f_{HF} diminue puis augmente et que C_{dl} augmente puis diminue. f_{HF} diminue ensuite à nouveau et présente ainsi une variation quelque peu inattendue puisque nous avons signalé jusqu'à présent une augmentation de cette grandeur en cours de décharge (et notamment en toute fin de décharge). Cette évolution a cependant été confirmée par de nouvelles expériences au cours desquelles la variation de f_{HF} a été suivie sur une plus longue période. On observe alors une nouvelle remontée de f_{HF} après que la tension de plateau ait été dépassée, c'est-à-dire une fois le coup de fouet terminé, comme dans la figure 128a du paragraphe suivant par exemple.

3.3.8.2. Mesures par spectroscopie d'impédance avec balayage en fréquence

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Au cours de cette seconde expérience, nous avons cherché à suivre l'évolution de R_{HF} et celle de f_{HF} au cours du coup de fouet, en mesurant cette fois ces paramètres à partir de balayages en fréquence. Cela permet d'obtenir des valeurs précises pour chacune de ces deux grandeurs et non plus des grandeurs approchées comme précédemment du fait de l'évolution de f_{HF} . Ces mesures ont ainsi été réalisées en début de décharge (*partie A ci-dessous*) comme en début de charge (*partie B*).

A. En décharge

Malgré la limitation du balayage à la gamme 2 kHz – 200 Hz pour réduire la durée de la mesure au cours du coup de fouet, celle-ci est de 115 secondes environ ce qui entraîne un nombre de points mesurés au cours du coup de fouet en décharge particulièrement limité (*Figure 127, Figure 128*). Les mesures de tension correspondent aux valeurs mesurées par l'EISMeter au moment de la mesure d'impédance. Enfin, les valeurs de R_{HF} et de f_{HF} ont été extraites de ces mesures grâce au logiciel développé sous MATLAB.

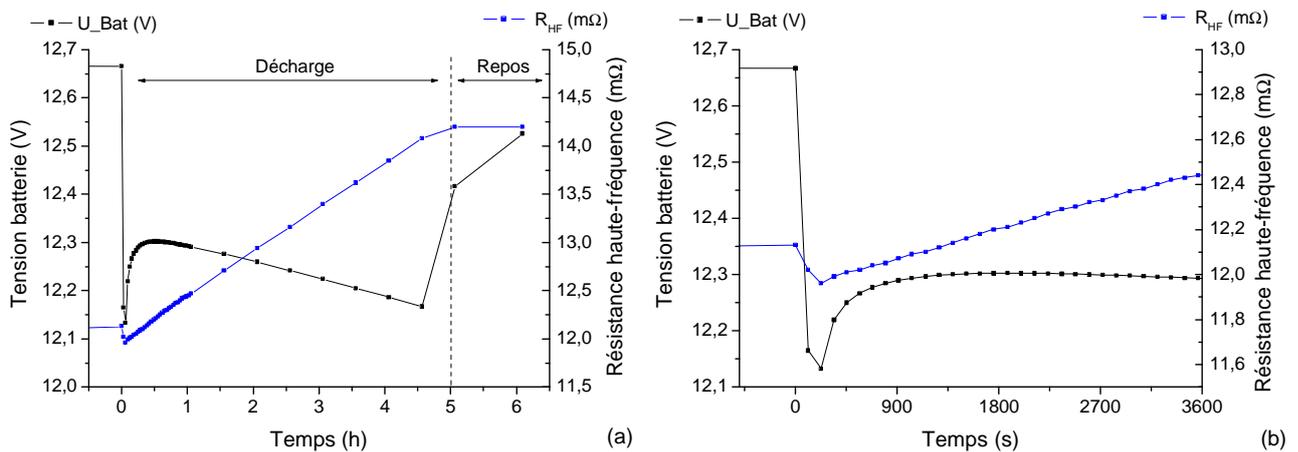


Figure 127. Evolution de U et de R_{HF} en décharge puis au repos (a) ; zoom sur la partie relative au coup de fouet (b). Résultats obtenus sur la batterie 07.

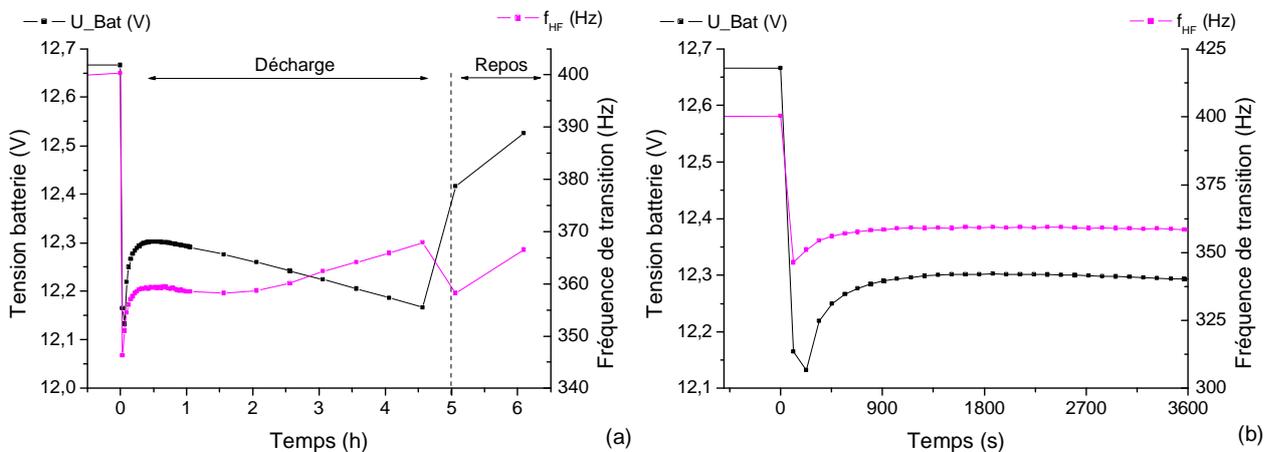


Figure 128. Evolution de U et de f_{HF} en décharge puis au repos (a) ; zoom sur la partie relative au coup de fouet (b). Résultats obtenus sur la batterie 07.

A première vue, les résultats obtenus semblent en contradiction avec les conclusions apportées par l'expérience précédente. Il semble en effet que R_{HF} présente une évolution synchrone avec le coup de fouet (Figure 127b) et non plus avec f_{HF} (Figure 128b). Un examen attentif des résultats permet néanmoins de rétablir les conclusions précédentes. En raison du nombre de points d'acquisition limité par rapport à la rapidité du coup de fouet, le pic de tension présent dans les figures ci-dessous ne correspond pas au pic réel. Ce fait a pu être attesté par la superposition de la tension mesurée par l'EISMeter, de façon ponctuelle lors des mesures d'impédance, à la tension mesurée de manière plus régulière par le banc de test BaSyTeC (Figure 129). Le décalage entre les tensions mesurées par les deux appareils, de l'ordre de 500 mV, est sans doute imputable à un mauvais calibrage de l'un des appareils, ce qui n'est pour autant pas critique ici.

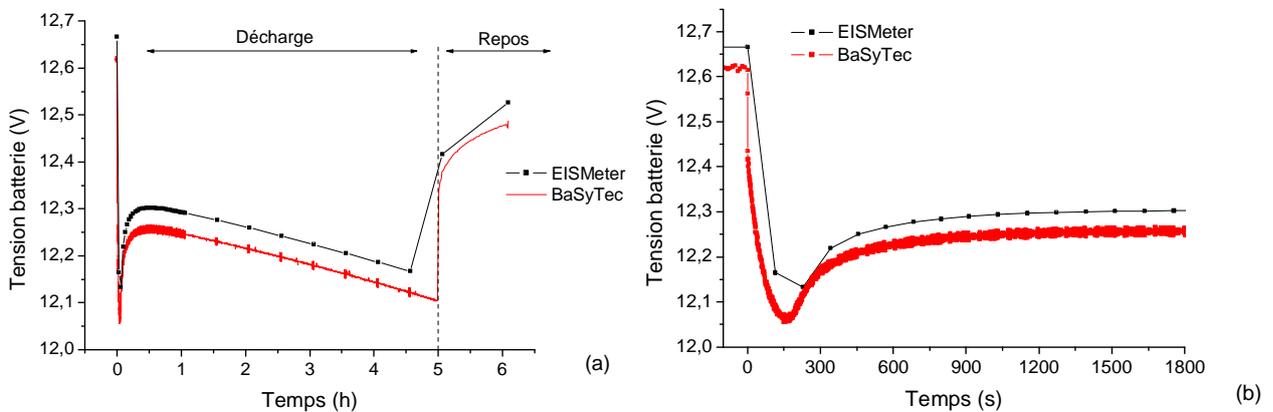


Figure 129. Evolution de la tension mesurée simultanément par l'EISMeter et par le BaSyTeC (a) ; zoom sur la partie relative au coup de fouet (b).

Il est alors plus que probable que la tension soit déjà en train d'augmenter au moment où le pic de R_{HF} est atteint, et que le pic de f_{HF} soit en revanche synchrone avec celui de la tension (Figure 130). Un nombre de points supérieur serait bien entendu nécessaire pour en apporter une preuve définitive, ce qui n'a pas été possible à partir des mesures réalisées avec l'EISMeter.

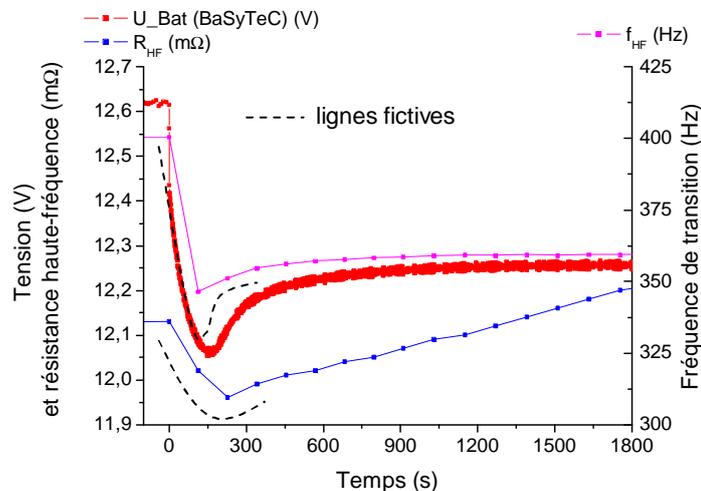


Figure 130. Evolution de U , de R_{HF} et de f_{HF} au cours du coup de fouet avec des points extrapolés.

B. En charge

Comme il a été souligné précédemment, les mesures d'impédance à fréquence fixe n'ont aucune validité en début de charge en raison de l'évolution importante de f_{HF} . Seules des mesures d'impédance en mode galvanostatique effectuées par balayage en fréquence peuvent alors permettre de suivre l'évolution de R_{HF} au cours du coup de fouet en charge, et avec elle, celle de f_{HF} .

Les résultats rapportés ci-dessous ont été obtenus sur la batterie 09. Les mesures d'impédance ont été réalisées avec l'EISMeter, en effectuant un balayage en fréquence de 2 kHz à 200 Hz. Signalons que ces mesures d'impédance ont été effectuées aux bornes de trois éléments en série de la batterie. On aurait pu le faire aux bornes de la batterie mais on a préféré limiter ainsi dans un premier temps le nombre de cellules pour s'affranchir en partie d'une éventuelle inhomogénéité entre cellules. Quant à la tension, elle a été mesurée aux bornes de la batterie par le BaSyTeC. On observe ici une forte diminution de R_{HF} , sans lien apparent avec le coup de fouet en charge (Figure 131), tandis que l'on observe une augmentation puis une diminution de f_{HF} , formant un pic synchrone avec celui du coup de fouet (Figure 132). Ces résultats tendent ainsi à exclure une origine ohmique au coup de fouet en charge, et un comportement très similaire au phénomène observé en décharge avec dans les deux cas une relation directe entre la fréquence de transition et le coup de fouet.

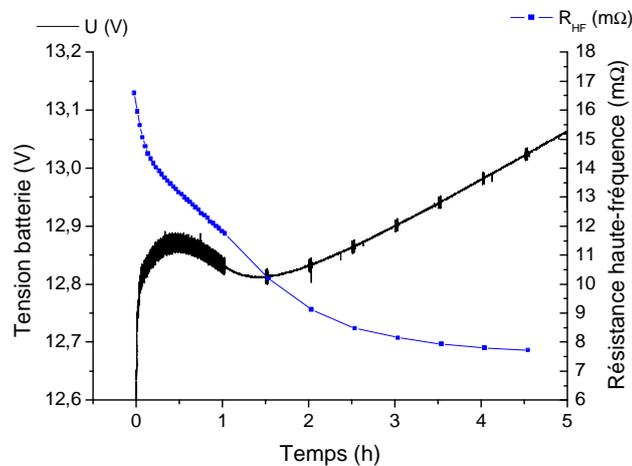


Figure 131. Evolution de U et de R_{HF} au cours du coup de fouet en charge.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

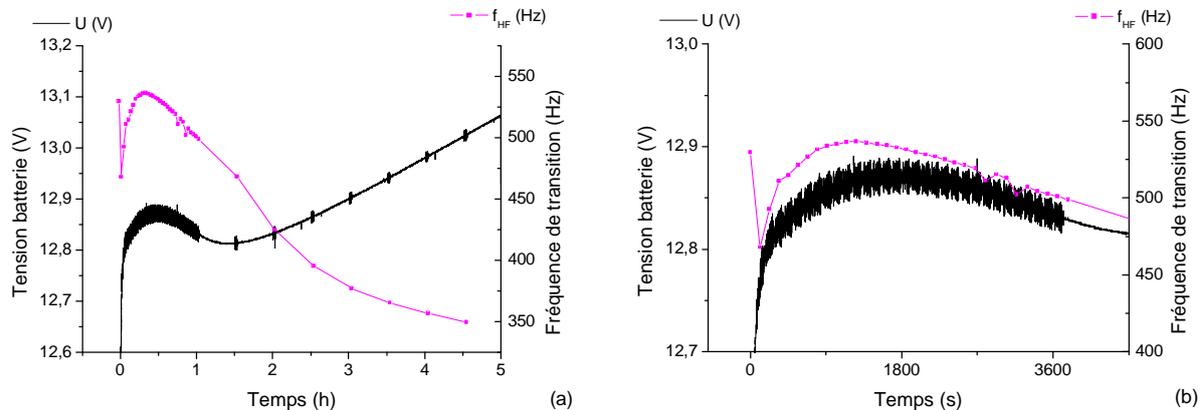


Figure 132. Evolution de U et de f_{HF} au cours du coup de fouet en charge (a) ; zoom sur la partie relative au coup de fouet (b).

3.3.8.3. Mesure continue de R_{HF}

La mesure continue de R_{HF} a été rendue possible grâce au montage expérimental développé par François HUET et décrit au premier paragraphe de ce chapitre (§ 1.2). On ajoutera ici que le système d'alimentation/charge Kepco (*Bipolar Operational Power Supply / Amplifier*, $0 - \pm 36 V / 0 - \pm 12 A$) a été utilisé pour réaliser à la fois la décharge galvanostatique et, grâce à son couplage au générateur de fonction Agilent Technologies 32120A, la perturbation sinusoïdale en courant superposée au courant de décharge. Enfin, le BaSyTeC a ici été utilisé en tant que système d'acquisition.

Des mesures préliminaires ont permis de vérifier la valeur des trois shunts utilisés pour calibrer le dispositif de mesure (§ 1.2), à partir de la loi d'ohm en effectuant une mesure de tension aux bornes des shunts traversés par un courant continu déterminé. Les valeurs des shunts ont été jugées correctes (écart inférieur à 1 %) et ont respectivement pour valeur : 100 m Ω ; 10 m Ω ; 3,3 m Ω .

Nous avons également vérifié à l'oscilloscope que l'amplitude de la sinusoïde en tension, mesurée aux bornes des trois shunts utilisés, n'était pas modifiée quand on change la fréquence de la perturbation appliquée en courant (vérification faite sur la gamme 1 Hz - 1 kHz). Les shunts ne montrent pas d'effet inductif dans cette gamme, ce qui permet de valider les différents calibrages (des constantes a et b de la relation 119) réalisés par la suite sur les shunts avec des fréquences d'excitation de l'ordre de 500 Hz.

Notons enfin que cette expérience a été réalisée à la fois sur batterie (*partie A ci-dessous*) et sur cellule (*partie B*), ce que ne permet pas de faire l'EISMeter réservé uniquement à l'étude des batteries.

A. Sur batterie

Les résultats présentés ici ont été obtenus sur la batterie 09 (batterie ouverte tubulaire, Fulmen Solar Bloc, capacité mesurée de 80 Ah à 5 A, limitée par la matière active positive).

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées avec l'EISMeter ont précédé la mesure continue de R_{HF} sur batterie de façon à ajuster au mieux les paramètres de la perturbation sinusoïdale appliquée (fréquence et amplitude).

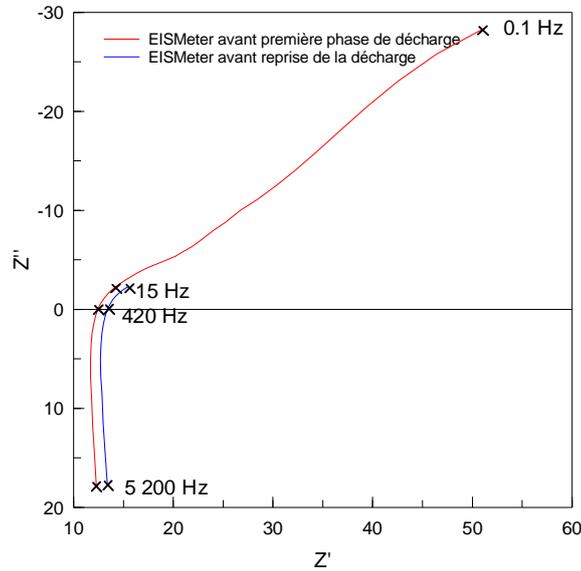


Figure 133. Mesures d'impédance réalisées avant la première phase de décharge (suivie d'un coup de fouet) et avant la seconde phase de décharge (absence du coup de fouet).

La fréquence de la perturbation a alors été fixée à 420 Hz. L'amplitude de la perturbation en tension appliquée par le générateur de fonction en entrée de l'alimentation a été fixée à $1,2 V_{cc}$ (valeur crête-crête), permettant d'obtenir à partir de l'alimentation Kepco un courant sinusoïdal dont l'amplitude est de l'ordre de $1,4 A_{cc}$. Les mesures effectuées sur deux shunts donnent respectivement :

§ shunt de $10,0 m\Omega$: $\langle U_{R_{HF}} \rangle = 441 mV$

§ shunt de $3,3 m\Omega$: $\langle U_{R_{HF}} \rangle = 129 mV$

La relation suivante et explicitée précédemment (§ 1.2) permet alors le passage de la mesure de $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ par le dispositif utilisé à la valeur de R_{HF} :

$$\langle U_{R_{HF}} \rangle = a \langle R_{HF} \rangle + b \tag{149}$$

avec ici $a \sim 46,57 A$ et $b \sim -25 mV$ ($\langle U_{R_{HF}} \rangle$ en mV et $\langle R_{HF} \rangle$ en $m\Omega$).

Voici les résultats obtenus lors d'une première phase de décharge à partir d'un état de pleine charge, c'est-à-dire au cours d'un coup de fouet :

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

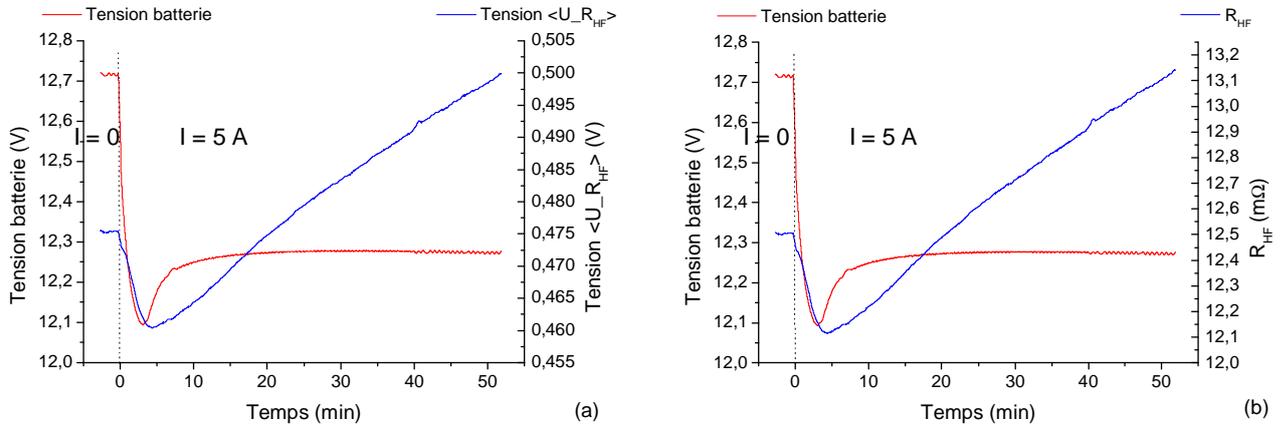


Figure 134. Suivi de $\langle U_{R_{HF}} \rangle$ durant le coup de fouet (a), retranscrit en R_{HF} (b).

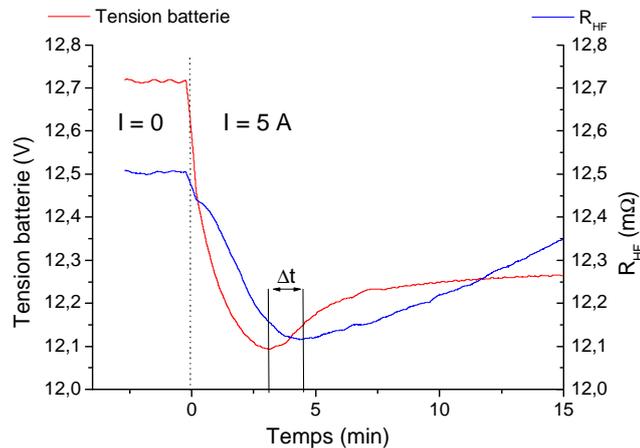


Figure 135. Zoom de la figure 134b.

Ces résultats viennent conforter ceux obtenus à partir de l'EISMeter :

§ R_{HF} présente un pic en début de décharge, légèrement décalé par rapport au pic du coup de fouet (ici, $\Delta t \sim 1,4$ min.) ;

§ le coup de fouet se manifeste par trois phases successives tandis que l'évolution de R_{HF} en présente uniquement 2, débutant qui plus est par une diminution ce qui ne peut donc en aucun cas expliquer le coup de fouet par un effet ohmique ;

§ enfin, la variation de R_{HF} durant le coup de fouet est très faible (faire attention ici à l'effet trompeur de l'échelle !) : elle est de l'ordre de 1 m Ω sur la durée totale du phénomène et de l'ordre de 0,4 m Ω durant la première phase. Le courant de décharge étant de 5 A, cette variation de R_{HF} initiale ne peut expliquer au maximum qu'une variation de tension de 2 mV, soit environ 1% de la variation de tension observée durant le coup de fouet (qui est ici de 190 mV, soit environ 32 mV/élément). Toutes ces observations tendent vers un même constat : la surtension observée lors du coup de fouet n'est pas une surtension d'origine ohmique.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

De nouvelles mesures ont été réalisées au cours d'une nouvelle phase de décharge, après une relaxation de 3 heures suite à la décharge précédente (absence du coup de fouet). Les résultats obtenus (Figure 136) confirment à nouveau les résultats obtenus précédemment avec l'EISMeter. On observe dans ce cas une nouvelle diminution suivie d'une augmentation de R_{HF} en début de décharge, tandis qu'aucun coup de fouet n'est observé, ce qui tend à attester que le coup de fouet n'est pas à relier à l'évolution de R_{HF} observée en début de décharge.

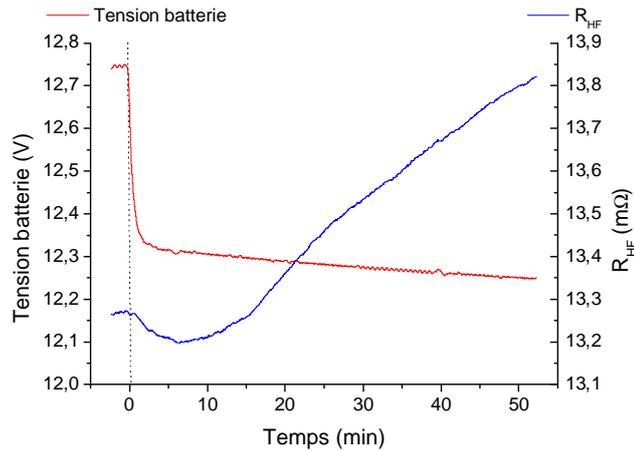


Figure 136. Suivi de R_{HF} en début de décharge en l'absence de coup de fouet.

Il est toutefois intéressant de souligner ici que si le temps caractéristique du pic de R_{HF} est du même ordre de grandeur que précédemment, l'amplitude de la variation de R_{HF} est ici beaucoup plus faible que dans le cas précédent (Figure 137), environ 0,07 mΩ contre 0,4 mΩ en présence du coup de fouet, soit un facteur 6 environ en moins par rapport au cas précédent. Ceci semble indiquer que si l'évolution de R_{HF} n'est certes pas responsable du coup de fouet, l'origine du coup de fouet semble tout de même avoir une certaine incidence sur R_{HF} .

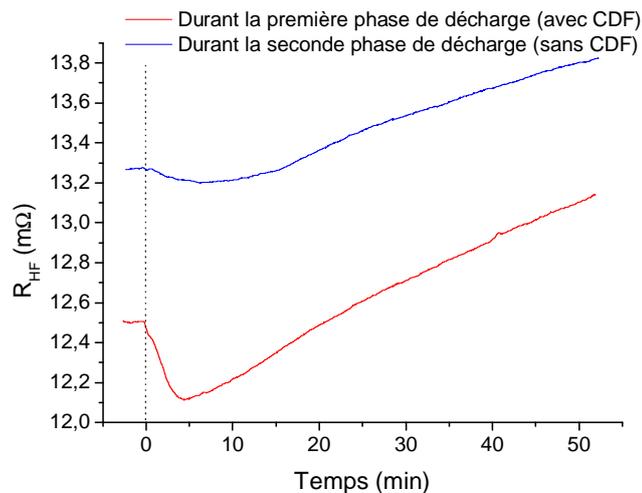


Figure 137. Suivi de R_{HF} en début de décharge en présence puis en l'absence de coup de fouet.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

Enfin, une dernière série de mesures a été effectuée sur cette batterie lors d'un nouveau coup de fouet suivi d'une période de relaxation. Préalablement, une nouvelle mesure par spectroscopie d'impédance réalisée avec l'EISMeter a permis de vérifier que les paramètres utilisés lors des mesures précédentes (amplitude et fréquence de la perturbation appliquée) pouvaient être conservés (Figure 138).

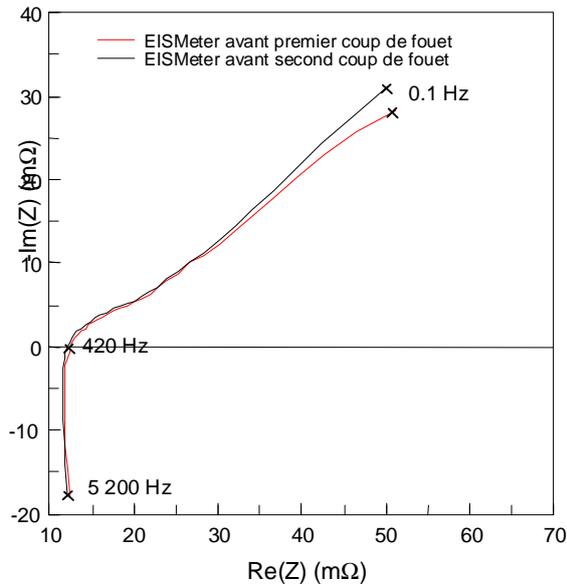


Figure 138. Mesures d'impédance réalisées avant le premier coup de fouet puis avant le second.

Les résultats sont similaires à ceux obtenus précédemment et permettent de préciser le comportement de R_{HF} au cours de la période de relaxation (sur une durée limitée ici à 1 heure environ), à savoir que cette grandeur est alors constante (Figure 139).

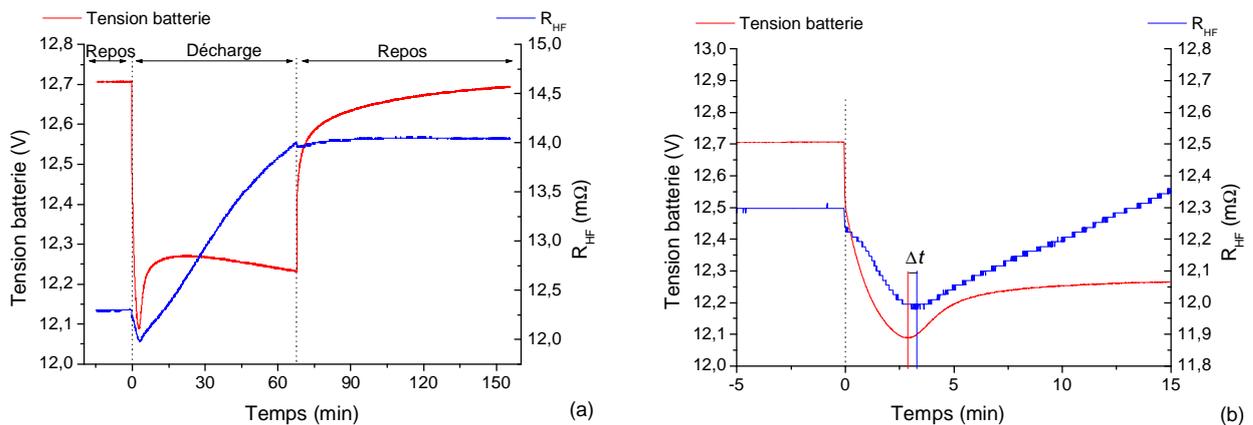


Figure 139. Suivi de R_{HF} en début de décharge en présence du coup de fouet puis au cours de la période de repos suivante (a) ; zoom sur la première phase du coup de fouet (b).

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

On retrouve ici des ordres de grandeur tout à fait comparables bien que légèrement plus petits que ceux obtenus dans le cas précédent (amplitude $\Delta R_{HF} \sim 0,3 \text{ m}\Omega$ et décalage du pic de l'ordre de 50 s). Il est à noter que l'amplitude du coup de fouet est ici également légèrement plus faible que dans le cas précédent (environ 180 mV, soit 30 mV/élément). Un lien entre le coup de fouet et R_{HF} n'est donc pas à exclure comme il l'a été suggéré précédemment à travers les résultats obtenus avec et sans coup de fouet. Ceci étant, il est important d'insister à nouveau sur le fait que l'évolution de R_{HF} ne peut en aucun cas expliquer la surtension observée lors du coup de fouet.

B. Sur cellule

De nouvelles mesures continues de R_{HF} à partir du montage précédent ont été réalisées sur une cellule expérimentale (plaques planes, capacité de 15 Ah à 1 A limitée par la matière active positive), entre l'électrode positive et une électrode de référence au sulfate de mercure saturé. Ces mesures sont idéales puisqu'elles permettent alors de s'affranchir d'une part de tout problème d'inhomogénéité entre éléments, et d'autre part de la contribution de l'électrode négative dont on a vu qu'elle joue un rôle négligeable dans le coup de fouet observé aux bornes d'un élément (§ 3.3.3). Le point critique de ces mesures est alors la réduction de l'amplitude des phénomènes (en tension comme en impédance) et donc la difficulté de mesurer ces variations, en particulier celle de R_{HF} . A ce niveau, la résolution obtenue avec le montage de François HUET permet d'apprécier des changements de résistance inférieurs à 0,01 mohm, ce qui est tout à fait remarquable.

Des mesures d'impédance complexe préliminaires ont été réalisées à l'aide d'un impédancemètre GAMRY couplé au BaSyTeC, l'EISMeter ne permettant pas de réaliser des mesures d'impédance sur cellule. La figure ci-dessous présente les spectres d'impédance mesurés à SOC = 1 sur la cellule étudiée, aux bornes de la cellule d'une part et entre l'électrode positive et l'électrode de référence d'autre part. Ces mesures ont été réalisées à l'abandon en mode galvanostatique, l'amplitude de la perturbation appliquée étant de 100 mA_{RMS}, avec un balayage en fréquence de 1 000 Hz à 10 Hz.

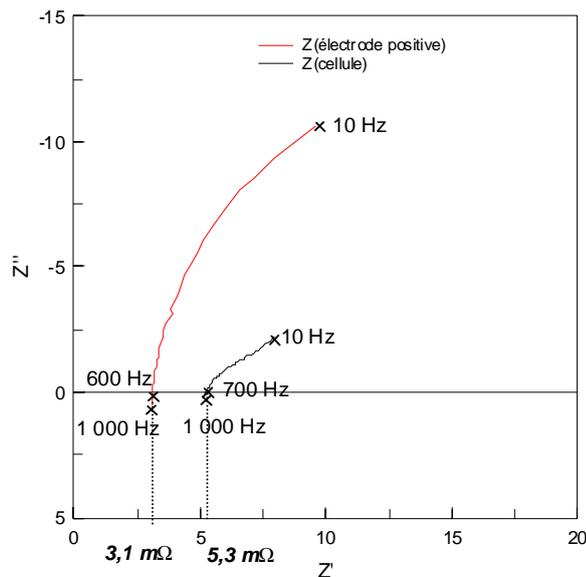


Figure 140. Mesures d'impédance effectuées aux bornes de la cellule et du côté de l'électrode positive.

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

La fréquence de la perturbation a alors été fixée à 600 Hz. L'amplitude de la perturbation en tension appliquée par le générateur de fonction en entrée de l'alimentation est de $1,2 V_{cc}$, permettant d'obtenir à partir de l'alimentation Kepco un courant sinusoïdal dont l'amplitude est de l'ordre de $1,4 A_{cc}$. Les mesures effectuées sur deux shunts donnent respectivement :

$$\S \text{ shunt de } 10 \text{ m}\Omega : \langle U_{R_{HF}} \rangle = 423 \text{ mV}$$

$$\S \text{ shunt de } 3,3 \text{ m}\Omega : \langle U_{R_{HF}} \rangle = 121 \text{ mV}$$

d'où l'on déduit les constantes a et b de la relation 119 : $a \sim 45,07 \text{ A}$ et $b \sim -28 \text{ mV}$ ($\langle U_{R_{HF}} \rangle$ en mV et $\langle R_{HF} \rangle$ en m Ω).

Les mesures en tension effectuées aux bornes de la cellule et entre les électrodes et l'électrode de référence permettent de confirmer une nouvelle fois que le coup de fouet observé aux bornes de la cellule est bien dû à la contribution de l'électrode positive. Cette confirmation est apportée aussi bien par l'amplitude que par les temps caractéristiques (t_{pic} et t_{plat}) du phénomène (Figure 141). On retrouve néanmoins un phénomène transitoire en tension du côté de l'électrode négative, déjà signalé et identifié comme étant présent uniquement lors de la première phase de décharge à partir de SOC = 1, et donc a priori assez similaire au phénomène observé du côté de l'électrode positive bien que de forme, d'amplitude, et de temps caractéristiques différents (Figure 141b).

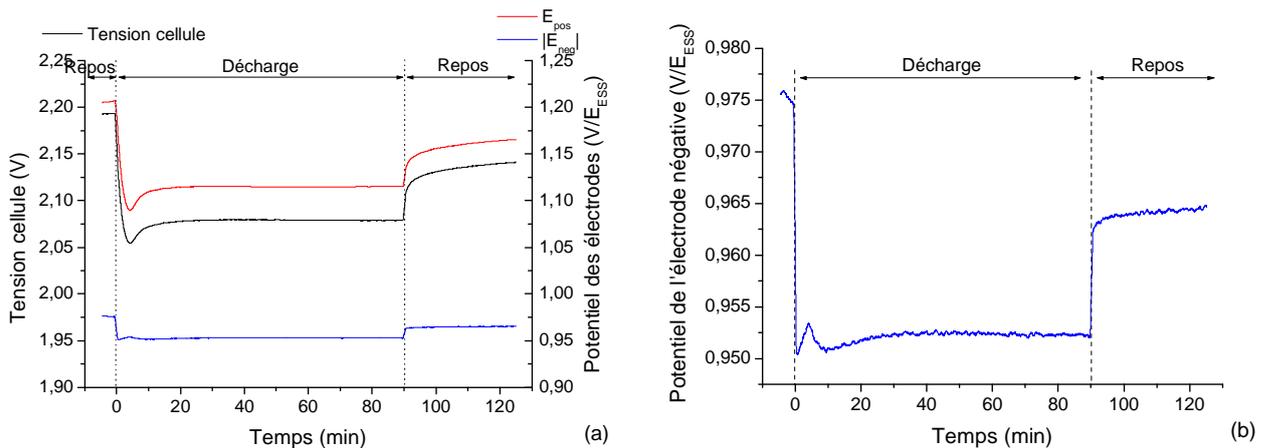


Figure 141. Mesures de tension aux bornes de la cellule et du potentiel des électrodes positive et négative par rapport à une électrode de référence Hg/HgSO₄, au cours du coup de fouet suivi par une phase de repos (a) ; zoom du potentiel de l'électrode négative (b).

Les mesures de R_{HF} du côté de l'électrode positive au cours du coup de fouet montrent des résultats tout à fait similaires aux résultats obtenus sur batteries, confirmant ainsi les conclusions établies précédemment. L'amplitude du coup de fouet est ici de 26 mV, la variation de R_{HF} est de 0,27 m Ω entre la valeur finale et la valeur du pic, et de 0,17 m Ω entre la valeur initiale et la valeur du pic. La décharge étant ici effectuée à 1 A, la variation de R_{HF} ne peut donc expliquer une nouvelle fois au maximum qu'environ 1 % de l'amplitude du coup de fouet. Le décalage entre les pics relatifs à l'évolution de R_{HF} et au coup de fouet apparaît également à nouveau très nettement, bien qu'il soit difficile d'en donner alors une valeur précise (de l'ordre de 2 à 4 minutes). On soulignera enfin que l'échelle relative à R_{HF} (axe des ordonnées de droite) est dans cette figure particulièrement

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

resserrée : il est tout à fait remarquable de parvenir à déceler l'évolution de R_{HF} côté électrode positive sur des valeurs d'impédance aussi faibles !

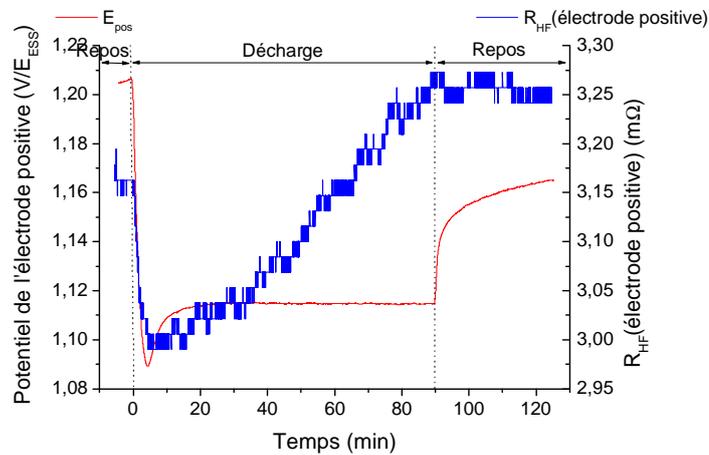


Figure 142. Suivi de R_{HF} côté électrode positive au cours du coup de fouet et de la phase de repos suivante.

3.3.8.4. Conclusions

Les résultats obtenus à partir de ces diverses mesures d'impédance permettent d'écartier de façon quasi-définitive une contribution purement ohmique à l'origine des phénomènes de coup fouet, aussi bien en charge qu'en décharge. Pour ce qui est du phénomène observé en début de décharge, des hypothèses telles que l'effet bloquant de bulles de gaz résiduelles ou encore la formation d'une couche de $PbSO_4$ à l'interface collecteur / matière active positive, semblent pouvoir être écartées. Pour ce qui est du phénomène observé en début de charge, l'hypothèse de la résistance d'une couche de $PbSO_4$ à l'interface matière active/électrolyte est également insuffisante puisque la résistance ne fait alors que décroître. Il semble en revanche qu'une relation existe entre chacun de ces deux phénomènes et la fréquence de transition. D'après les conclusions apportées au paragraphe 2 de ce chapitre, il est alors possible d'interpréter cette relation comme une évolution concomitante de la capacité de double couche avec le coup de fouet. Ces résultats pourraient ainsi conforter l'hypothèse avancée précédemment mettant en cause les phénomènes de transport de matière comme étant à l'origine de ces phénomènes. Dans tous les cas, il ressort une fois encore de ces expériences un comportement très similaire entre le phénomène observé en décharge et celui observé en charge, ce qui tend à insinuer une nouvelle fois une origine commune pour ces deux phénomènes.

CONCLUSION DU PARAGRAPHE 3

Voici pour commencer un récapitulatif des différents arguments pour ou contre l'hypothèse de la surtension de germination / sursaturation en espèces Pb^{2+} , avancée pour expliquer le coup de fouet en décharge. Les arguments en faveur de cette hypothèse sont les suivants :

§ le coup de fouet est observé en début de décharge uniquement à partir de l'état de pleine charge, état pour lequel le taux de $PbSO_4$ est minimal ;

§ lorsque l'on ajoute des isomorphes du $PbSO_4$ à la matière active ($BaSO_4$ ou $SrSO_4$ dans la référence [187, Berndt et Voss, 1964]), le coup de fouet tend à diminuer de façon significative. Nous pensons néanmoins que cette modification de la composition de la matière active peut

s'accompagner d'une modification de sa texture. Une étude complémentaire de la matière active, notamment par porosimétrie au mercure, serait donc intéressante pour étudier l'impact éventuel de ces changements de composition ;

§ enfin, les modèles mathématiques de Kappus [193, 1983] et de Bernardi [194, 1990] s'accordent avec cette hypothèse.

Les arguments allant à l'encontre de cette hypothèse sont les suivants :

§ des expériences réalisées sur des cellules dont l'électrode négative est limitante ont montré une présence abondante de cristaux résiduels de PbSO_4 à la surface des électrodes positives à l'état de pleine charge, un coup de fouet ayant alors malgré tout pu être observé et attribué à cette électrode ;

§ le coup de fouet est également observé sur des batteries sulfatées, présentant ainsi de nombreux cristaux résiduels de PbSO_4 qui devraient tendre à inhiber ou à limiter le phénomène, ce qui n'est pas le cas (expérience non rapportée dans ce manuscrit) ;

§ cette théorie ne semble pas en mesure de pouvoir expliquer le double coup de fouet en décharge, qui apparaît à la place du simple coup de fouet lorsque la batterie est faiblement déchargée avant d'être entièrement rechargée ;

§ elle semble également incompatible avec l'observation du coup de fouet lorsqu'un fort courant (C/3) est appliqué à la suite de 30 minutes de décharge à faible régime (C/20), cette première phase de décharge assurant la formation de premiers germes de PbSO_4 , comme il est rapporté dans la référence [200, Delaille, 2006] ;

§ enfin, aucun coup de fouet apparaît à partir de la forme $\alpha\text{-PbO}_2$, comme il est souligné dans la référence [189, Mark et al., 1961], ni à partir de PbO_2 électrodéposé sur un substrat de carbone, comme il est souligné dans la référence [196, De Oliveira et al., 2004].

Concernant les deux autres hypothèses avancées dans la littérature, à savoir celle mettant en cause la phase hydratée du PbO_2 dans la référence [35, Pavlov et al., 1989] et celle mettant en cause l'interface collecteur / PAM dans la référence [196, De Oliveira et al., 2004], toutes les deux reposent sur une explication valable uniquement pour l'électrode positive. Elles sont donc discutables ou du moins insuffisantes puisqu'un phénomène de coup de fouet est également observé au niveau de l'électrode négative. Par ailleurs, il a pu être montré à partir du suivi de la résistance haute fréquence que le phénomène est à distinguer d'une surtension d'origine ohmique.

Voici un second récapitulatif en ce qui concerne les différents arguments pour ou contre l'hypothèse de la surtension ohmique d'une couche de PbSO_4 isolante à la surface des électrodes, avancée pour expliquer le coup de fouet en charge. Les arguments en faveur de cette hypothèse sont les suivants :

§ le phénomène apparaît uniquement à la suite d'une décharge profonde, et augmente avec la profondeur de décharge qui s'accompagne par ailleurs d'une augmentation du taux de PbSO_4 à la surface des électrodes ;

§ contrairement au phénomène observé en décharge, un nouveau coup de fouet de moindre amplitude apparaît à nouveau lorsque la charge est interrompue puis reprise après quelques minutes (en début de charge et avant la fin du phénomène).

Les arguments allant à l'encontre de cette hypothèse sont les suivants :

§ le phénomène apparaît trop reproductible pour pouvoir être attribué à la rupture d'une couche passive de PbSO_4 , qui permettrait par ailleurs d'expliquer uniquement la seconde phase du coup de fouet pour laquelle la tension décroît, et non la première phase au cours de laquelle la tension augmente, augmentation pouvant durer nous l'avons vu jusqu'à 30 minutes selon les conditions de la décharge précédente ;

3. Le suivi de l'état des batteries à partir du coup de fouet

§ il a par ailleurs pu être montré l'absence de corrélation entre l'évolution de la résistance haute fréquence et le coup de fouet, la résistance ne faisant que décroître durant cette partie de la charge et ne pouvant donc en aucun cas expliquer la surtension observée ;

§ le coup de fouet en charge est absent lors des premiers cycles malgré la présence de PbSO_4 à la surface de l'électrode limitante ;

§ le phénomène est également absent à la suite d'une décharge profonde réalisée à un fort courant, de nouveau malgré la présence de nombreux cristaux de PbSO_4 à la surface de l'électrode limitante ;

§ enfin, comme dans le cas du phénomène observé en décharge, cette hypothèse ne semble pas en mesure de pouvoir expliquer le phénomène de double coup de fouet en charge.

Pour finir, nous avançons l'hypothèse que le coup de fouet en charge comme en décharge puissent tous les deux être reliés à des effets de concentration / transport de matière au sein des pores. Les arguments allant en faveur de cette nouvelle hypothèse sont les suivants :

§ diminution sensible (de 60 % à 80 %) du coup de fouet en décharge lorsqu'une convection forcée est mise en place, observation rapportée dans la référence [195, Armenta-Deu et al., 1998] ;

§ plus l'électrolyte est concentré et plus le phénomène observé en décharge est faible, jusqu'à disparaître totalement ;

§ le coup de fouet en charge est pour sa part observé si et seulement si des cristaux de PbSO_4 sont présents à la fois au cœur et à la surface de la matière active, cas de figure susceptible d'entraîner une surconcentration d'espèces ioniques au sein des pores en début de charge ;

§ la période de relaxation présente une grande influence aussi bien sur le phénomène observé en décharge que sur celui observé en charge ;

§ évolution synchrone de la fréquence de transition avec le coup de fouet en décharge et le coup de fouet en charge. La fréquence de transition a par ailleurs pu être reliée à la capacité de double couche des électrodes (§ 2.1.4 de ce chapitre), sur laquelle le déplacement des espèces ioniques a forcément une incidence ;

§ les deux phénomènes présentent enfin un temps caractéristique supplémentaire (phénomènes dits alors de double coup de fouet) en fonction de l'historique électrique de la batterie. Or, les conditions préalables requises pour observer ces phénomènes sont susceptibles d'avoir une incidence sur la concertation des espèces de l'électrolyte au sein des pores à l'état de pleine charge (avant le double coup de fouet en décharge), comme sur la dispersion des cristaux de PbSO_4 au cœur de la matière active en fin de décharge (avant le double coup de fouet en charge).

Face aux deux hypothèses distinctes l'une de l'autre et communément admises à ce jour pour expliquer le coup de fouet en décharge et le coup de fouet en charge, nos résultats tendent ainsi à souligner de fortes similitudes entre chacun de ces deux phénomènes, et suggèrent que des surtensions de concentration puissent en être à l'origine. Ainsi, le coup de fouet en décharge pourrait être dû à une déplétion d'acide au sein des pores suivi par un réapprovisionnement d'acide depuis le volume, tandis que le phénomène en charge pourrait à l'inverse être dû à une surconcentration d'acide au sein des pores suivi d'une homogénéisation de la concentration avec le volume.

CONCLUSION

La volonté de ce chapitre a consisté à étudier l'état de la matière active des batteries. Dans cette perspective, la spectroscopie d'impédance apparaît comme l'une des techniques les plus commodes, puisque non intrusive et permettant de déconvoluer les différents phénomènes électriques des batteries en fonction de leur constante de temps. Un intérêt particulier a ici été accordé à la fréquence de transition, fréquence à laquelle la partie imaginaire de l'impédance complexe s'annule. A partir d'un circuit électrique équivalent au comportement d'un accumulateur électrochimique, le calcul théorique de l'impédance complexe du circuit montre que la fréquence de transition peut être reliée à la capacité de double couche électrochimique, et donc par suite à la surface électroactive des électrodes. Cette grandeur apparaît ainsi particulièrement intéressante à suivre au cours du fonctionnement des accumulateurs, puisque reliée à l'état interne de la matière active. Son augmentation significative en fin de décharge en fait notamment un paramètre de premier choix dans la définition d'un nouveau critère de fin de décharge, susceptible de prendre en compte l'impact des conditions d'utilisation et d'usure de la matière active.

Par ailleurs, l'étude des paramètres d'impédance haute fréquence après une phase de vieillissement nous a amené à nous intéresser au phénomène d'effet mémoire. Si diverses explications ont pu être rapportées dans la littérature pour expliquer ce phénomène de modification de la capacité en fonction de l'historique électrique des batteries plomb-acide, l'hypothèse la plus aboutie à ce jour met en avant l'impact de la texture de la matière active positive, et plus précisément de sa conductivité électronique. Nos résultats tendent néanmoins à écarter cette hypothèse puisque aucun lien n'apparaît ici entre la résistance haute fréquence et l'effet mémoire. Ce phénomène mériterait ainsi d'être davantage étudié, d'autant plus qu'il est susceptible d'altérer les mesures de capacité et qu'il pourrait tout aussi bien être utilisé dans le but d'accroître les performances des batteries.

La seconde voie explorée dans ce chapitre a consisté à étudier les phénomènes de coup de fouet, phénomènes transitoires en tension observés en début de décharge et en début de charge, à partir d'un accumulateur plomb-acide respectivement pleinement chargé ou pleinement déchargé. La connaissance de ces phénomènes apparaît ainsi comme une façon originale d'appréhender ces états de charge limites. Les résultats obtenus au cours de cette étude sont de deux ordres.

Le premier, purement pratique, remet en question l'utilisation des caractéristiques du coup de fouet dans le diagnostic de l'état de santé des batteries plomb-acide suggéré dans la littérature, du moins dans le cas des applications photovoltaïques qui nous préoccupent dans ce travail. Indépendamment de l'état de santé des batteries, un certain nombre de paramètres relatifs aux conditions d'utilisation et influant le coup de fouet ont en effet pu être mis en avant, conditions qui ne peuvent pas être toutes contrôlées au sein des applications photovoltaïques et qui apparaissent ainsi comme autant de sources d'erreur dans la méthode de diagnostic d'état de santé proposée. Parallèlement à ce constat, un intérêt particulier a pu être mis en avant en ce qui concerne le coup de fouet en charge, puisque ce phénomène est à même de nous renseigner sur l'état de la matière active en fin de décharge, différente selon les conditions d'utilisation antérieures.

Le second point est quant à lui purement théorique, et concerne l'origine des phénomènes étudiés. Des contradictions apparaissent à ce niveau entre nos observations et les hypothèses actuellement admises dans la littérature pour expliquer les mécanismes de ces phénomènes. Ainsi, contrairement aux hypothèses retenues aujourd'hui, il semble que les deux phénomènes puissent avoir une origine commune, liée à la concentration de l'électrolyte au sein des pores. A ce propos, il a notamment pu être mis en évidence que l'allure de chacun de ces phénomènes peut être altérée de façon significative par l'historique électrique de l'accumulateur, laissant place à l'observation de doubles coups de fouet. En ce sens, les phénomènes de coup de fouet traduisent donc un autre effet mémoire, en plus de celui discuté précédemment. Si bon nombre de questions restent en suspens, il n'est du reste pas impossible d'envisager que l'ensemble de ces phénomènes, coup de fouet en

Conclusion

charge et en décharge, doubles coups de fouet, et effet mémoire, puissent être, en dépit de leur différence, réunis par une seule et même origine qui semble pour nous devoir être cherchée du côté du transport de matière au sein des pores.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'analogie faite entre un réservoir d'essence et un accumulateur électrochimique nous a permis de souligner les difficultés propres au diagnostic de l'état de charge d'un accumulateur. Celui-ci nécessite non seulement d'être en mesure d'évaluer les variations de capacité de l'accumulateur, à la suite de diverses dégradations ou au contraire d'actions de réhabilitation, c'est-à-dire d'en évaluer l'état de santé, mais également d'être en mesure d'apprécier les variations de capacité en fonction des conditions d'utilisation de l'accumulateur. En ce sens, l'évaluation de l'état de charge d'une batterie se distingue très largement de la simple évaluation du volume de carburant restant dans un réservoir, et se rapproche davantage du diagnostic du nombre de kilomètres pouvant être parcouru, fonction en effet non seulement du volume de carburant disponible mais aussi des conditions d'utilisation du véhicule. Difficulté de taille, le carburant d'une batterie, qui correspond à la matière active des électrodes et de l'électrolyte, évolue différemment selon les conditions de fonctionnement de la batterie, de sorte qu'il apparaît particulièrement délicat d'en suivre l'évolution pour se ramener à l'état de charge.

Puisque aucun paramètre intrinsèque aux accumulateurs au plomb n'apparaît, d'après la littérature, en mesure de nous permettre de suivre de façon continue leur capacité, la première voie de recherche explorée au cours de ce travail a consisté au développement d'un algorithme ampère-heure-métrique. Le suivi des flux de charges électriques qui transitent au sein d'un accumulateur constitue en effet la voie la plus assurée pour définir la capacité restante, et par-là même le temps de décharge disponible qui représente très certainement le paramètre le plus attendu par l'utilisateur.

Dans cette perspective, et faute d'avoir accès aux différents algorithmes existants particulièrement bien gardés par leurs inventeurs, nous avons choisi de développer notre propre algorithme, en ayant comme objectif d'allier à la fois simplicité, flexibilité, et bien entendu fiabilité. Pour cela, l'utilisation d'une capacité de référence fixe et de coefficients d'équivalence en cours de charge et de décharge nous est apparue comme la meilleure solution pour prendre en compte l'impact des conditions de fonctionnement sur la capacité. Cette méthode, qui a l'avantage d'être relativement simple à mettre en place, permet également que les variations des conditions d'utilisation ne se traduisent pas par de brusques changements du diagnostic établi. Nous avons par ailleurs choisi de définir les différents coefficients d'équivalence utilisés à partir de lois empiriques représentatives du comportement général des batteries au plomb. Ceci permet de généraliser ainsi le principe de cet algorithme à l'ensemble de ce type d'accumulateurs, sans devoir recourir à un panel d'études préliminaires visant à adapter l'algorithme à telle ou telle batterie au plomb.

Malgré les nombreuses difficultés rencontrées au cours du développement de cette jauge, ce travail a pu être mené à bien jusqu'à la réalisation d'un premier circuit imprimé. Une interface de communication et d'enregistrement des données de la jauge a également été mise en place. Les premiers résultats obtenus à partir de l'algorithme développé laissent entrevoir des résultats encourageants, et le fruit de ce travail peut dès à présent servir à développer, à perfectionner, et à tester de nouveaux algorithmes.

La seconde voie de recherche explorée au cours de ce travail a consisté à exploiter les mesures de spectroscopie d'impédance. Il s'agit en effet d'une méthode particulièrement performante pour sonder l'état interne des batteries, de façon totalement non intrusive, et qui peut être utilisée sur des batteries aussi bien en fonctionnement qu'au repos. Nos premiers résultats comme ceux issus de la littérature montrent toutefois que les mesures réalisées en moyennes et basses fréquences sont particulièrement délicates à exploiter en pratique, du fait de l'influence des conditions d'utilisation sur ces grandeurs. Pour cette raison, la résistance haute fréquence R_{HF} constitue le paramètre ayant suscité le plus d'intérêt jusqu'à ce jour, en particulier dans le diagnostic de l'état de santé. Notre étude a permis d'enrichir l'intérêt de la spectroscopie d'impédance dans le diagnostic des batteries d'un

nouveau paramètre, à savoir la fréquence de transition f_{HF} , ou plutôt de venir conforter l'intérêt de ce paramètre puisque des résultats similaires aux nôtres ont été obtenus par deux autres équipes de chercheurs pendant le déroulement de ma thèse.

La pertinence du suivi de la fréquence de transition, en plus de sa variation particulièrement importante en fin de décharge, a par ailleurs été démontrée de façon théorique. Nous avons en effet pu relier cette grandeur à la capacité de double couche électrochimique des électrodes, information jusqu'à présent obtenue en moyennes fréquences. Le suivi de cette grandeur permet ainsi d'avoir accès à des informations précieuses, en lien direct avec l'état de la matière active des électrodes. Il reste que ce paramètre évolue essentiellement en fin de décharge, ce qui oriente son utilisation pratique vers la définition d'un nouveau critère de fin de décharge. Contrairement aux seuils de tension actuellement utilisés, ce paramètre est alors susceptible de permettre de stopper la décharge en tenant compte à la fois des conditions d'utilisation et/ou d'usure des batteries.

On soulignera pour finir sur ce point que l'utilisation de la spectroscopie d'impédance sur le terrain est désormais possible, avec la réalisation, au cours de cette année 2006, de deux premiers prototypes d'impédancemètre portables par deux fabricants d'analyseurs de batterie. Si ces derniers se focalisent à l'heure actuelle sur le diagnostic d'état de santé des batteries, leur démarche est pour le moment mise en difficulté, en raison notamment de la diversité des types de batteries au plomb et donc des valeurs d'impédance d'une part, et de la diversité de leurs modes de dégradation d'autre part. Un moyen simple et efficace de valoriser ces produits pourrait sans doute consister à les utiliser pour déterminer notamment f_{HF} , et optimiser ainsi la gestion des batteries.

Enfin, une dernière voie de recherche a été consacrée à l'étude de phénomènes transitoires en tension, suscitée notamment par l'intérêt porté dans la littérature au phénomène connu sous le nom de coup de fouet. Une relation linéaire a en effet pu être établie par plusieurs chercheurs entre les caractéristiques en tension de cette chute de tension observée en début de décharge et la capacité d'une batterie. Le coup de fouet apparaît ainsi comme un très bon indicateur d'état de santé, puisqu'une décharge de quelques minutes est susceptible de remplacer un test de capacité. Ceci étant, nos résultats ont permis de mettre en évidence l'influence de nombreux paramètres liés aux conditions d'utilisation sur les caractéristiques du coup de fouet, indépendamment de la capacité et donc de l'état de santé des batteries. Il en va ainsi du temps de repos préalable à la décharge, du niveau de pleine charge atteint, ou encore de la profondeur de décharge préalable à la pleine charge. Ces diverses influences, qui ne peuvent pas être maîtrisés dans la plupart des applications et en particulier dans les applications photovoltaïques qui nous intéressent, tendent ainsi à limiter l'utilisation du coup de fouet dans le diagnostic d'état de santé suggéré dans la littérature.

En contre partie, l'étude du coup de fouet nous a conduit à nous intéresser à un phénomène très similaire, apparaissant en début de recharge et jusqu'à présent très largement ignoré dans la littérature. Nos résultats ont alors permis d'associer ce second phénomène, renommé ici coup de fouet en charge, à l'état de la matière active des électrodes limitantes en fin de décharge. L'observation de ce phénomène a ainsi pu être reliée à la présence de cristaux de sulfate de plomb à la fois en surface et au cœur de la matière active. Il semble que l'allure de ce phénomène puisse du reste être relié à la dispersion des sulfates de plomb au niveau des plaques, information jusqu'à présent uniquement disponible par des méthodes destructrices. Une étude systématique de ce phénomène en fonction de l'état de la matière active apparaît ainsi particulièrement prometteuse, aussi bien dans le diagnostic que dans la gestion des batteries.

Par ailleurs, il est important de souligner ici l'aspect purement théorique de l'étude de ces phénomènes, restés jusqu'à présent très peu étudiés. Si des hypothèses ont très tôt été établies et acceptées par une très large majorité de chercheurs, de récentes études tendent à remettre ces hypothèses en question. A ce titre, nos résultats tendent également à s'opposer aux hypothèses

retenues dans la littérature, et à associer les phénomènes observés aussi bien en charge qu'en décharge à une seule et même origine. Nous avançons ainsi l'hypothèse qu'ils puissent tous les deux être attribués à des changements de concentration des espèces en solution au sein de la matière active, et être en quelque sorte inverses l'un de l'autre. Nous attribuons ainsi le phénomène observé en décharge à une déplétion de la concentration d'acide sulfurique au sein des pores, suivie d'un réapprovisionnement depuis le volume, tandis que le phénomène observé en charge serait dû à une élévation de la concentration d'acide sulfurique au sein des pores, suivie d'une homogénéisation avec le volume.

Au-delà des hypothèses avancées pour expliquer chacun de ces phénomènes, nous retiendrons ici qu'un certain nombre de lois de cause à effet ont pu être établies, et qu'un ordre a ainsi pu être dégagé au milieu de la complexité de ces phénomènes. Une nomenclature, jusqu'à présent limitée au phénomène du simple coup de fouet observé en décharge, a également été suggérée et élargie au phénomène observé en charge et aux phénomènes de double coup de fouet, en décharge et en charge. L'adoption de cette nomenclature constitue pour nous une étape essentielle dans la compréhension de ces phénomènes, qu'ils soient d'ailleurs attribués ou non à une origine commune, puisqu'elle permet ainsi d'en souligner à la fois l'existence et l'intérêt.

Par ailleurs, pour reprendre ici une pensée de François JACOB évoquée dans le livre [1, Jacob, 2000], alors que les questions générales ne reçoivent généralement que des réponses limitées, les questions limitées sont à même de conduire à des réponses de plus en plus générales. Ces propos se prêtent particulièrement bien à l'étude des phénomènes de coup de fouet, phénomènes en effet très brefs mais dont la compréhension est susceptible de nous aider à mieux comprendre les mécanismes de charge et de décharge des batteries au plomb, à mieux appréhender la texture de leur matière active, ou encore les processus de germination des cristaux de sulfate de plomb.

Enfin, au moment d'apporter une conclusion définitive à ce travail de recherche, force est de constater qu'un travail de recherche n'est en définitive jamais totalement achevé, puisque les minces réponses remportées apportent avec elles leurs flots d'interrogations nouvelles. Aussi pouvons nous simplement nous contenter de reprendre et d'appuyer ici le souhait précédemment formulé dans l'avant-propos de ce manuscrit : que celui-ci puisse servir à esquisser de nouveaux travaux de recherche en serait l'aboutissement le plus heureux.

En ce qui concerne le développement de la jauge ampère-heure-métrique, les perspectives de ce travail devraient sans doute s'orienter désormais vers un couplage entre la jauge et le régulateur, c'est-à-dire entre l'aspect *diagnostic* et l'aspect *gestion de l'énergie*. Une gestion innovante de l'énergie a du reste été proposée dans le but de s'affranchir du besoin de points de calibrage intermédiaires pour assurer un diagnostic d'état de charge optimal, sans que les seuils de pleine charge et de pleine décharge soient pour cela nécessairement atteints de façon régulière. Une nouvelle approche de l'état de santé a également été proposée, visant à se détacher du suivi de la capacité disponible pour s'orienter précisément sur cet aspect gestion des batteries, à partir d'un travail spécifique concernant l'influence des conditions de fonctionnement, les diverses dégradations et les actions de réhabilitation.

S'agissant de l'exploitation de la fréquence de transition, en plus du critère de fin de décharge mis en avant dans ce travail, certains de nos résultats ont révélé une augmentation de f_{HF} en toute fin de charge. Ce paramètre est donc susceptible d'être utilisé également en tant qu'indicateur de fin de charge. Des résultats contradictoires ont néanmoins été obtenus à ce niveau au cours de nos diverses observations, certaines fins de charge n'ayant présenté aucune remontée sensible de f_{HF} . Si nous nous sommes alors focalisés dans cette étude sur l'évolution des paramètres d'impédance haute fréquence mesurés en cours de décharge, de nouvelles études relatives à la charge – et en particulier à la fin de la charge – mériteraient d'être réalisées, pour éclaircir d'une part les différences

observées lors de nos diverses expériences, et dans l'objectif d'autre part de mettre au point un nouveau critère de fin de charge.

Enfin, en ce qui concerne l'étude des coups de fouet, il semble que l'une des voies les plus assurées pour mieux comprendre ces phénomènes consiste à poursuivre l'étude des phénomènes de doubles coups de fouet, incompatibles avec les hypothèses actuellement admises. S'il semble vain par ailleurs de chercher à mesurer les changements de densité de l'électrolyte au cœur même de la matière active, changements évoqués au cours de ce travail pour expliquer l'origine de l'ensemble de ces phénomènes, il pourrait en revanche s'avérer fort intéressant d'effectuer un suivi systématique à la fois de la fréquence de transition et de la densité de l'électrolyte du volume. Il est probable en effet que le couplage de ces deux grandeurs puisse apporter des renseignements utiles relatifs aux phénomènes de transport des espèces ioniques, depuis le volume vers le cœur de la matière active et vice versa. Signalons pour finir que d'après les résultats présentés dans la référence [189, Mark et al., 1961], une électrode composée de β - PbO_2 s'accompagne d'une décharge dans toute son épaisseur, tandis que la décharge d'une électrode de α - PbO_2 se limite à sa surface. Cette différence mériterait d'être approfondie puisqu'elle apparaît en effet susceptible de permettre de comprendre l'absence de coup de fouet à partir de la forme α - PbO_2 , en associant définitivement ces phénomènes à des surtensions de diffusion.

Annexes

ANNEXE 1 : REGULATEURS ET ANALYSEURS DE BATTERIE EXISTANTS

Nous avons tenu à faire ici une distinction entre :

§ *d'une part les régulateurs* : utilisés notamment dans les systèmes photovoltaïques autonomes, ces appareils ont pour but d'optimiser le fonctionnement des batteries, sans pour autant que cette gestion soit toujours très bien adaptée à l'état réel des batteries, que ce soit leur état de charge (SOC) ou leur état de santé (SOH) ;

§ *d'autre part les analyseurs* : leur emploi se veut généralement plus universel que celui des régulateurs, en ce sens qu'il ne se limite généralement pas à une application donnée. L'objectif est ici de donner à l'utilisateur une indication du SOC et/ou du SOH d'une batterie.

L'objectif initial de ce travail consiste bien au développement de méthodes de diagnostic de l'état des batteries, c'est-à-dire au développement d'un analyseur de batterie. Ceci étant, nous avons essayé de ne pas perdre de vue le second objectif de ce travail qui, à plus long terme, devrait consister à implémenter ces méthodes de diagnostic de l'état des batteries au sein d'un régulateur, de façon à optimiser la gestion des batteries elle-même.

L'indication du SOC dans le cas des régulateurs est soit très sommaire, le plus souvent signalé par des diodes lumineuses fonction de la tension mesurée, soit totalement absente. Aucun de ces appareils ne dispose à ce jour d'indicateur du SOH. Pour de plus amples informations, nous renvoyons ici le lecteur à un rapport préliminaire dans lequel nous avons dressé une liste des différents appareils existants [129, Delaille, 2005], parmi lesquels figurent les fabricants ou revendeurs suivants : Apex BP Solar, ICP Global Technologies, Naps Systems Oy, Mastervolt, Morningstar Corporation, Steca, Total Energie, Xantrex Technology. Le prix de ces divers appareils avoisine les 100 à 200 €. On soulignera enfin que seule la marque *Steca* et la marque *Apex BP Solar* (qui ne fait en fait que distribuer des produits fabriqués par Steca) proposent des régulateurs dotés de véritables indicateurs d'état de charge et utilisant cette information pour optimiser la gestion des batteries. Néanmoins, très peu d'informations sur les méthodes de diagnostic utilisées sont fournies par les constructeurs, qui indiquent simplement l'utilisation de la logique floue.

En ce qui concerne les analyseurs de batteries, les produits des marques suivantes ont été répertoriés dans le même rapport [129, Delaille, 2005] : Albécorp, Arnatronic, Cadex Electronics Inc., Mastervolt, Midtronics, Victron Energy, World Energy Labs. L'ordre de prix de ces appareils est alors plus élevé que celui des régulateurs, allant de 400 € à 8 000 € pour les derniers produits. A de très rares exceptions près, une nouvelle distinction peut être faite entre les appareils se focalisant sur le diagnostic du SOC, et ceux qui se focalisent sur le diagnostic du SOH. On retiendra parmi la première catégorie d'appareils (évaluation du SOC) les produits des marques *Victron Energy* et *Mastervolt* qui permettent l'évaluation de l'état de charge à partir de la méthode ampère-heure-métrique, et ceux de la marque *Cadex Electronics* qui permettent d'évaluer l'état des batteries à partir d'un algorithme basé sur la logique floue en tenant compte du vieillissement. Une fois encore, très peu d'information est donnée de la part des fabricants quant aux algorithmes utilisés. Parmi la seconde catégorie de produits (évaluation du SOH), le diagnostic repose essentiellement sur des mesures de résistance interne (produits *Albécorp*) ou de conductance, ce qui revient au même, (produits *Midtronics*). Enfin, nous soulignerons ici que le principe des derniers produits proposés (Interrogator 4210A de chez World Energy Labs) ou simplement annoncés (Spectro Ca-12 de chez Cadex) consiste à diagnostiquer le SOH à partir de mesures par spectroscopie d'impédance, confortant ainsi l'intérêt attribué à ce type de mesure dans notre étude (*chapitre 4 § 2*).

On refermera cette annexe consacrée aux appareils commercialisés en soulignant la difficulté de connaître de façon précise le principe de fonctionnement des divers appareils proposés. Il est ainsi très difficile d'y voir clair entre les effets d'annonce des sociétés qui se partagent ce marché, et les réels progrès effectués dans ce domaine. A titre d'exemple, nous avons eu la possibilité de tester un produit initialement annoncé pour le diagnostic du SOC et du SOH de tout type d'accumulateurs et

qui, au final, ne permet de diagnostiquer que certaines dégradations (sulfatation dure et corrosion) des batteries plomb-acide, et ce dans des conditions d'utilisation données (au plein état de charge, par rapport à une batterie de référence neuve, etc.).

On pourrait alors penser qu'une approche plus objective consisterait à s'en remettre, non pas aux produits proposés par les fabricants, mais aux brevets sur lesquels reposent la majorité de ces produits. Néanmoins, il règne là encore une grande opacité, puisqu'un brevet tend à élargir la portée de l'invention pour la protéger. Ainsi, lorsqu'une technique est adaptée au diagnostic de l'état d'une batterie donnée ou d'un mode de dégradation donné, celle-ci est étendue à l'ensemble des accumulateurs électrochimiques ou à l'ensemble des modes de dégradation, si bien que l'on est alors très proche des renseignements publicitaires donnés par les fabricants eux-mêmes.

ANNEXE 2 : EVOLUTION DE LA MASSE ET DU VOLUME DES ELECTRODES Pb ET PbO₂ AU COURS D'UNE DECHARGE

Variation volumique ΔV_m par mole de matière active impliquée :

| | | |
|--------------------------|--|-----------|
| A l'électrode positive : | $V_m(\text{PbSO}_4) - V_m(\text{PbO}_2) = 23,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | (+ 94 %) |
| A l'électrode négative : | $V_m(\text{PbSO}_4) - V_m(\text{Pb}) = 29,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | (+ 163 %) |
| Soit au total : | <u>$\Delta V_m = 53,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$</u> | |

Variation massique par mole de matière active impliquée :

| | | |
|--------------------------|---|----------|
| A l'électrode positive : | $M(\text{PbSO}_4) - M(\text{PbO}_2) = 64,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | (+ 27 %) |
| A l'électrode négative : | $M(\text{PbSO}_4) - M(\text{Pb}) = 96,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | (+ 46 %) |
| Soit au total : | <u>$\Delta M = 160,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$</u> | |

Les pourcentages indiqués sont donnés uniquement à titre indicatif. En effet, la matière active ne représente qu'une fraction du volume et de la masse d'une électrode, et seule une partie de la matière active participe réellement aux réactions électrochimiques. Ces valeurs sont donc à relativiser en pratique.

D'après la loi de Faraday (*relation 44*), 1 Ah implique 0,019 mol de matière active. D'après les résultats précédents, la variation volumique ΔV et la variation massique Δm par Ah déchargé valent donc respectivement :

$$\begin{aligned} \Delta V &= 1,01 \text{ cm}^3 \cdot (\text{Ah})^{-1} \\ \Delta m &= 3,04 \text{ g} \cdot (\text{Ah})^{-1} \end{aligned}$$

Une plus juste évaluation de la variation de la masse nécessite de prendre en compte la poussée d'Archimède, et par conséquent les variations du volume des électrodes et de la masse volumique de l'électrolyte :

$$\overrightarrow{Pa} = -V \cdot \rho \cdot \overrightarrow{g}$$

avec :

Pa : la poussée d'Archimède en newton [N] ;

V : le volume du fluide déplacé correspondant au volume de la cellule immergée dans l'électrolyte, donné par exemple en [cm³] ;

ρ : la masse volumique du fluide déplacé, ici de l'électrolyte, donnée par exemple en [g.cm⁻³] ;

g : l'accélération standard de la pesanteur, équivalente conventionnellement à 9,81 N.kg⁻¹ (soit 9.81 m.s⁻²).

La masse volumique de l'électrolyte varie typiquement de 1,28 g.cm⁻³ à 1,15 g.cm⁻³. Néanmoins, dans le cadre de l'expérience discutée au chapitre 2 § 2.1.2, la masse volumique peut être considérée comme constante en raison de son très large excès. Dans ce cas, seul l'effet de la variation du volume est à considérer. La réévaluation de la variation massique aboutit au résultat suivant :

$$\Delta m = \Delta m - \Delta V \cdot \rho = 3,04 - (1,01 \times 1,28) = \underline{1,75 \text{ g} \cdot (\text{Ah})^{-1}}$$

Données utilisées :

Masses molaires :

$$M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{PbO}_2) = 239,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{PbSO}_4) = 303,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Volumes molaires :

$$V_m(\text{Pb}) = 18,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{PbO}_2) = 24,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{PbSO}_4) = 48,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

ANNEXE 3 : SCHEMA ELECTRIQUE DE LA JAUGE

Légende :

Alimentation / Microcontrôleur / Horloge / Affichage de l'information / Mesure du courant / Mesure de la tension / Mesure de la température

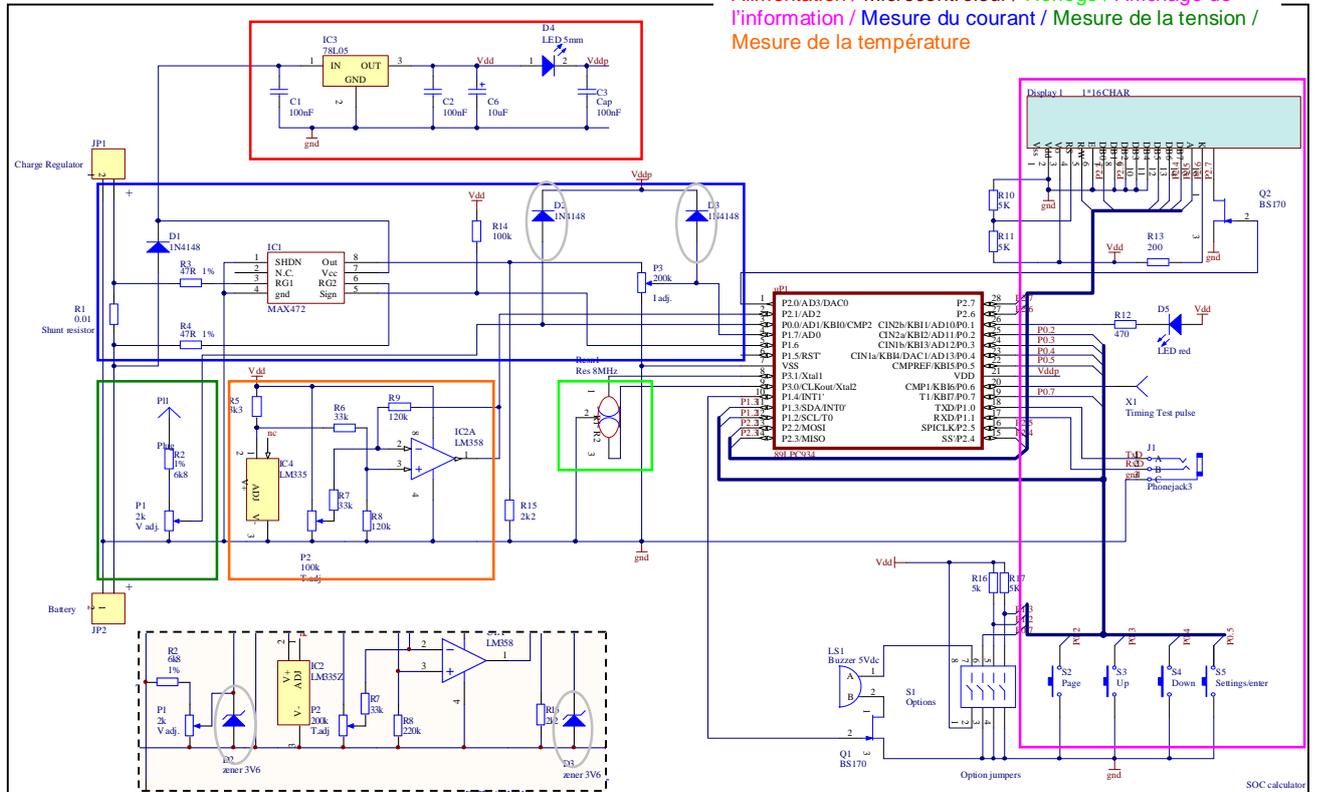


Figure 143. Schéma électrique de la jauge ; encadré en pointillé : premier schéma avec Zeners remplacées par la suite par l'utilisation de diodes.

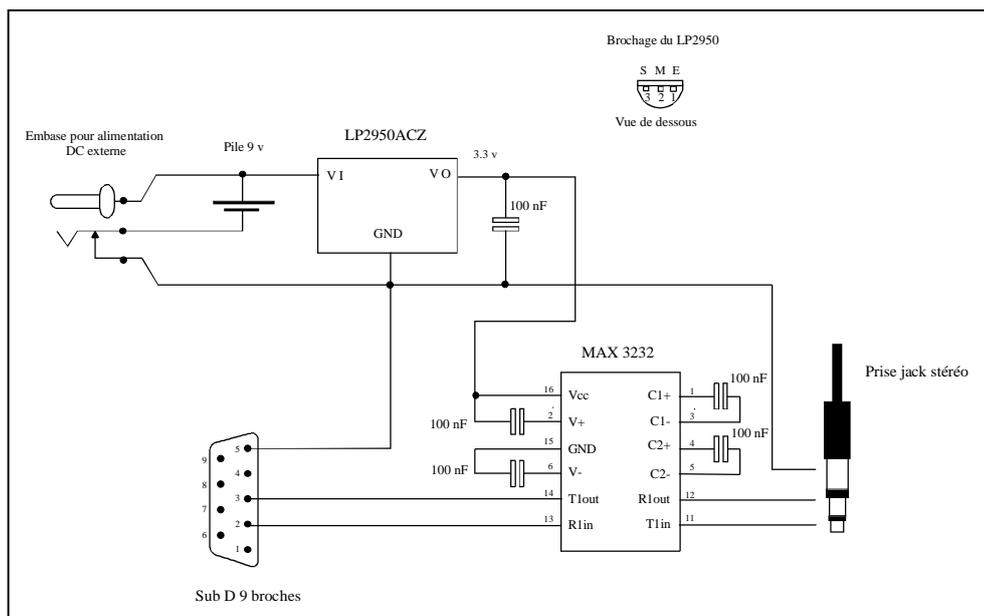


Figure 144. Schéma électrique du boîtier de liaison RS232.

ANNEXE 4 : BROCHAGE DU MICROCONTROLEUR

| | | | |
|-----------------|--------------------|---------------------------|----|
| 1 | | | 28 |
| 2 | P2.0/AD3/DAC0 | P2.7 | 27 |
| 3 | P2.1/AD2 | P2.6 | 26 |
| 4 | P0.0/AD1/KBI0/CMP2 | CIN2b/KBI1/AD10/P0.1 | 25 |
| 5 | P1.7/AD0 | CIN2a/KBI2/AD11/P0.2 | 24 |
| 6 | P1.6 | CIN1b/KBI3/AD12/P0.3 | 23 |
| 7 | P1.5/RST' | CIN1a/KBI4/DAC1/AD13/P0.4 | 22 |
| 8 | VSS | CMPREF/KBI5/P0.5 | 21 |
| 9 | P3.1/Xtal1 | VDD | 20 |
| 10 | P3.0/CLKout/Xtal2 | CMP1/KBI6/P0.6 | 19 |
| 11 | P1.4/INT1' | T1/KBI7/P0.7 | 18 |
| 12 | P1.3/SDA/INT0' | TXD/P1.0 | 17 |
| P2.3 | P1.2/SCL/T0 | RXD/P1.1 | 16 |
| P2.4 | P2.2/MOSI | SPICLK/P2.5 | 15 |
| P2.5 | P2.3/MISO | SS/P2.4 | 14 |

Figure 145. Microcontrôleur P89LPC935.

Tableau 21. Brochage du microcontrôleur.

| Broches (28) | Description |
|--|--|
| 21 (VDD) <i>Power supply</i> 07 (VSS) <i>Ground</i> | Tension d'alimentation pour les circuits internes |
| 08 (P3.1/XTAL1) <i>Cristal</i> 09 (P3.0/XTAL2) 20 (P0.6) 26 (P0.1) | Entrée de l'horloge externe " " " Point de contrôle de la fréquence de boucle du programme LED (boucle programme) |
| 02 (P2.1/AD02) <i>Analogue/Digital</i> 03 (P0.0/AD01) 04 (P1.7/AD00) 05 (P1.6) | Convertisseur Analogique/Numérique (Température) Convertisseur A/N (Tension) Convertisseur A/N (Courant) Signe du courant |
| 13 (P2.2) 14 (P2.3) 15 (P2.4) 16 (P2.5) 27 (P2.6) 28 (P2.7) | Ecran LCD |
| 22 (P0.5) 23 (P0.4) 24 (P0.3) 25 (P0.2) | Bouton 1 : "Info/Menu" Bouton 2 : "Setup/Down" Bouton 3 : "Setup/Up" Bouton 4 : "Setup/Enter" |
| 10 (P1.4) | Buzzer |
| (option non connectée) 19 (P0.7) 12 (P1.3.) 11 (P1.2.) | Option 1 : marche/arrêt du buzzer Option 2 : limitation du menu déroulant <i>Option 3 : non utilisée</i> Option 4 : définition du SOH |
| 18 (P1.0/TXD) <i>Transmit Data</i> 17 (P1.1/RXD) <i>Receive Data</i> | Transfert de données |
| 01 (P2.0) 06 (P1.5) | <i>Non connectés</i> |

ANNEXE 5 : VARIABLES DU PROGRAMME DE LA JAUGE

Tableau 22. Principales variables du programme.

| Nom des variables | Signification | Type |
|--|---|--|
| page flags, flags2, flags3 | Numéro de page du menu Drapeaux* : voir tableau ci-dessous | unsigned char unsigned char |
| BatV BatI BatW temp BatVave BatIave Tempave | Tension Courant Puissance Température Valeur moyenne de la tension Valeur moyenne du courant Valeur moyenne de la température | unsigned char unsigned char unsigned int unsigned char unsigned char unsigned char unsigned char |
| EAhin EAhout Ahin Ahout Ahout2 ⁴⁷ Ahout3 | As cumulés entrants As cumulés sortants Ah cumulés entrants Ah cumulés sortants Ah cumulés sortants Ah cumulés sortants sans coefficient | unsigned int unsigned int unsigned char unsigned char unsigned char |
| Cit0 Cit Ct SOC SOH | Capacité de référence initiale Capacité de référence à l'instant (t) Capacité restante à l'instant (t) Etat de charge Etat de santé | unsigned char unsigned char unsigned char unsigned char unsigned char |

Tableau 23. Les différents types de variables.

| Type de variables | Taille (bits) | Valeurs admises |
|---------------------------------|--------------------|------------------|
| char (texte) | $2^8/2 = 128$ | - 128 à 127 |
| unsigned char (texte) | $2^8 = 256$ | 0 à 255 |
| int (entier) | $2^{16}/2 = 32768$ | -32 768 à 32 767 |
| unsigned int (entier non signé) | $2^{16} = 65 536$ | 0 à 65 535 |

Tableau 24. Description des différents drapeaux⁴⁸ utilisés.

| Drapeaux | Utilisation |
|---|--|
| flags #0 #1 #2 #3 #4 #5 #6 #7 | Bouton (S4) : "Setup/Enter" Bouton (S3) : "Setup/Down" Bouton (S2) : "Setup/Up" Bouton (S1) : "Info/Menu" Changement de signe du courant Signe de la température (1 = signe "-") Une unité supplémentaire pour Ahin Une unité supplémentaire pour Ahout |
| flags2 #0 #1 #2 #3 #4 #5 #6 #7 | SOC = 0 (gestion) SOC = 1 (gestion) Initialisation des Ahin Initialisation des Ahout Initialisation de CtrSOC0 Initialisation de CtrSOC1 Initialisation des Ahout 2 et 3 <i>Non défini</i> |
| flags3 #0 #1 #2 #3 #4 #5 #6 #7 | LCD "Bat. discharged" LCD "-- :-- to SOC = 0" LCD "--, -d to SOC = 0" LCD Backlight (0 = BL on) LCD SOC LCD SOH <i>Non défini</i> <i>Non défini</i> |

⁴⁷ Bien que l'expression de *Ahout2* soit identique à celle de *Ahout*, la définition de deux variables au lieu d'une seule a été rendue nécessaire pour permettre de calibrer chacune d'elles à des instants différents.

⁴⁸ En informatique, un drapeau (ou flag en anglais) est un bit, ou une suite de bits, dont la valeur binaire de type vrai ou faux est utilisée pour indiquer le résultat d'une opération ou le statut d'un objet.

ANNEXE 6 : PROGRAMME DE LA JAUGE

```
/*-----*  
*                               *  
*                               *  
*-----*/
```

```
//Dernière mise à jour effectuée le : 03.07.2006
```

```
//Auteurs : Mark Vervaart et Arnaud Delaille
```

```
//=====
```

```
/*Incorporation de fichiers sources*/
```

```
# include <reg935.h>  
# include <UART_Mode0.c>  
# include <lcd.c>  
# include <EEPROM.h>  
# include <AD.C>  
# include <measure.c>
```

```
/*Variables globales*/
```

```
unsigned char page, flags, flags2, flags3;  
unsigned char BatV, BatI, temp; //mesures instantannées  
unsigned char BatVav[60], BatIav[60], tempav[60]; //valeurs RAM  
unsigned char BatVave, BatIave, tempave; //valeurs moyennes  
unsigned int BatW; //puissance  
unsigned char Creft0, Creft, Ct;  
unsigned char CtrSOC0, CtrSOC1; //mémorisation de la capa restante  
//resp. au calibrage SOC=0 et SOC=1  
unsigned char SOC, SOH;  
unsigned int EAhin, EAhout, EAhout3; //As  
unsigned char Ahin, Ahout, Ahout2, Ahout3; //Ah resp. chargés avec coef.,  
//déchargés avec coef., déchargés avec coef. mais calibrage différent,  
//et enfin déchargés sans coef.  
unsigned char alpha1, beta1; //coef. d'équivalence Id, SOCc  
unsigned int alpha2, beta2; //coef. d'équivalence Td, DODc  
unsigned char BatIref; //courant nominal I10  
unsigned int t, t2; //heures à 0.1 près  
unsigned char x, y; //heure(s), minute(s)  
unsigned int count1; //cpteur hors mesures (*2.6 ms)  
unsigned char j; //moyennes  
unsigned char rest1; //rest time (0-60 s)  
unsigned int rest2; //rest time (0-864 0min)  
unsigned int D1f, D2f, D3f; //mesures digitales filtrées  
unsigned int nseuil; //nombre de seuils haut ou bas atteints  
unsigned int Creft0add; //pour SOH / capa mesurée et non Capa nominale
```

```
/*Variable locale*/
```

```
unsigned char count2; //compteur backlight (6s)
```

```
/*Registre du flags:
```

```
#0 : bouton S4
#1 : bouton S3
#2 : bouton S2
#3 : bouton S1
#4 : mise à 0 des [valeurs] lorsque signe de BatI change
#5 : signe température, 1 = "-"
#6 : Ahin vaut 1 Ah de plus (info pour Ct)
#7 : Ahout vaut 1 Ah de plus (info pour Ct)
*/
```

```
/*Registre du flags2:
```

```
#0 : SOC = 0 (critère gestion)
#1 : SOC = 1 (critère gestion)
#2 : initialisation des Ahin (info pour Ct=Creft)
#3 : initialisation des Ahout (info pour Ct=0)
#4 : initialisation de CtrSOC0 (info pour SOC=0 avant Ct=0)
#5 : initialisation de CtrSOC1 (info pour SOC=1 avant Ct=Creft)
#6 : initialisation des Ahout 2 et 3
#7 : non défini
*/
```

```
/*Registre du flags3:
```

```
#0 : LCD "Bat. discharged!"
#1 : LCD "--:-- to SOC = 0"
#2 : LCD "--,-d to SOC = 0"
#3 : LCD BackLight, 0 BL=1
#4 : LCD SOC
#5 : LCD SOH
#6 : non défini
#7 : non défini
*/
```

```
/*Définition du brochage*/
```

```
  sbit pag = P0^5; //bouton 'menu', 0 = enfoncé
  sbit set = P0^2; //bouton 'setup/enter', 0 = enfoncé
  sbit led = P0^1; //led, 0 = on
  sbit buzzer = P1^4; //1 (en haut) = buzzer en marche
  sbit TP = P0^6; //test point
  sbit option2 = P0^7; //1 (en haut) = menu étendu
  sbit BL = P2^0; //backlight, 1 = on
  sbit option4 = P1^2;
```

```
/*Programme principal*/ //=====
```

```
main()
{
  //variables locales :
  unsigned char export_time;
```

/*Déclaration et initialisation des ports*/

```
P0M1 = 0x03;
P0M2 = 0x42;
P1M1 = 0xC0;
P1M2 = 0x10;
P2M1 = 0x02;
P2M2 = 0xFD;
P3M1 = 0x03;
P3M2 = 0x00;
```

/*Mise en place d'un cycle régulier pour la boucle principale*/

```
PCON = 0x80; // power options: - brownout detect on
//
// - enable powerdown,
// - enable timer wake-up
// 1000 0000
RTCCON = 0x61; // Real time, system timer on; 0110 0001
// Timed on HF Xtal/DIVM
EA = 1; // enable all interrupts
```

/*Etat initial des ports, des flags et de certaines variables*/

```
P0 = 0xBE;
P1 = 0x07;
P2 = 0x00;
flags = 0x00;
flags2 = 0x00;
flags3 = 0x00;
CtrSOC0 = 0;
CtrSOC1 = 0;
EAhin = 0;
EAhout = 0; //As pour Ahout et Ahout2
EAhout3 = 0; //As pour Ahout3
Ahin = 0;
Ahout = 0; //Ah modifié(s) et réinitialisation1
Ahout2 = 0; //Ah modifié(s) et réinitialisation2
Ahout3 = 0; //Ah non modifié(s) et réinitialisation2
count1 = 0;
count2 = 0;
BL = 1; //backlight
alpha1 = 10;
alpha2 = 10;
beta1 = 10;
beta2 = 10;
BatVave = 0;
for (j = 0; j <= 59; j++) {BatVav[j] = 0;} //RAM effacée
Batlave = 0;
for (j = 0; j <= 59; j++) {Batlav[j] = 0;}
tempave = 0;
for (j = 0; j <= 59; j++) {tempav[j] = 0;}
//t = 0; inutile
x = 0; //utile pour l'interface
```

```
y = 0; //idem
rest1 = 0;
rest2 = 0;
nseuil = 0;
Creft0add = 0;

/*Initialisation de l'écran et des convertisseurs*/
init_lcd();
cur_off();
init_ADC();
UART_config();

/*Mise en marche*/
print("-Bat Fuel Gauge-");
delay(1500);

/*Stockage de variables dans l'EEPROM
Opération effectuée une seule fois !!!
write_mem(0,70);
write_mem(1,70);
write_mem(2,70);
*/

Creft0 = read_mem(0);
Creft = read_mem(1);
Ct = read_mem(2);

led = 0;
buzzer = 1;
delay(300);
led = 1;
buzzer = 0;
page = 1;
write_page();

RTCCON = RTCCON & 0x7F;    //RTCCON = 0---.----

/*Boucle principale*/ //=====
while(1)
{
if (count1 >= 193) //1 mesure par seconde
{
if ((flags3 & 0x08) == 0)    //flags3 = ----.0--- BL
{
BL = 1;
count2++;
if (count2 >= 6)
{
```

```
        BL = 0;
        count2 = 0;
        flags3 = (flags3 | 0x08); //flags3 = ----.1--- BL
    }
}
led = 0;
meas2(); //mesures de U, I, T et calcul de P
average(); //moyennes de U, I, T
regulator(); //vérification des seuils SOC = 1 et SOC = 0
coef(); //calcul des coef. d'équivalence
Ahmeter(); //intégration des Ah et calculs
remaining_time(); //temps de décharge restant
update(); //mise à jour des valeurs affichées
led = 1;
count1 = 0;

//TP = ~TP; //inversion du bit à chaque gde boucle
//(vérification gde boucle à 1Hz et affichage clignotant)

/*Envoi des données via RS232*/
export_time++;
if (export_time >= 1)
{
    export(); //seconds between export
    export_time = 0;
}

count1++;

/*Bouton menu*/
if (pag == 0) //bouton 'menu', 0 = enfoncé
{
    flags3 = (flags3 & 0xF7); //flags3 = ----.0--- BL
    count2 = 0;
    BL = 1;
    if ((flags & 0x08) == 0) //flags = ----.0--- bouton S1
    {
        page = page + 1;
        if (option2 == 1) {if (page >= 8) {page = 1;}}
        else {if (page >= 11) {page = 1;}}
        write_page(); //affichage LCD
        flags = (flags | 0x08); //flags = ----.1--- bouton S1
    }
}
else {flags = (flags & 0xF7);} //flags = ----.0--- bouton S1
delay(2);

/*Bouton setup*/
```

```

if (set == 0) //bouton 'setup/enter' enfoncé
{
    BL = 1;
    delay(2);
    setup();
}

    TP = ~TP;    //inversion du bit TP à chaque petite boucle
                //(vérification petite boucle pour en fixer le nombre)

/*Régulation de la boucle principale*/
while ((RTCCON & 0x80) == 0) {} //RTCCON = 0---.----
RTCCON = RTCCON & 0x7F; //RTCCON = 0---.----
PCON = 0x00;

} //===== fin de la boucle principale
} //===== fin du programme principal

```

```

/*-----*
*                               *
*                               *
*-----*/

```

```

/*Définition du brochage*/
sbit sign = P1^6; //sign = 1 : décharge (signe -)
sbit setu = P0^2; //bouton 'setup/enter', 0 = enfoncé
sbit down = P0^4; //bouton 'setup/down', 0 = enfoncé
sbit up = P0^3; //bouton 'setup/up', 0 = enfoncé
sbit buzz = P1^4; //buzzer, 0 = off
sbit TP2 = P0^6; //test point
sbit pag2 = P0^5; //bouton 'menu', 0 = enfoncé
sbit BL2 = P2^0; //backlight, 1 = on
sbit option44 = P1^2; //1 (en haut) = SOH / moyenne sur les 5 premiers cycles

/*Fonction 'meas1' : mesures de U, I, T*/ //=====
void meas1()
{
    //variables globales :
    extern unsigned int D1f, D2f, D3f;

    ADC_read();

    D1f = AD0DAT0; //Idc
    D2f = AD0DAT1; //Vdc
    D3f = AD0DAT2; //Temp
} //===== fin de 'meas1'

```

```
/*Fonction 'meas2' : mesures + filtrage de U, I, T et calcul de P*/ //=====
void meas2()
{
    //variables globales :
    extern unsigned char flags;
    extern unsigned char BatV, BatI, temp;
    extern unsigned int BatW;
    extern unsigned int D1f, D2f, D3f;
    //variable locale :
    unsigned int a;
    unsigned char ii;

//=====mesure de I
    a = 0;

    for (ii = 1; ii < 33; ii++)
        {
            meas1();
            a = (D1f + a);
        }

    a = (a / 32);

    a = ((a * 100) / 247); //Idc
    BatI = a;

//=====mesure de U
    a = 0;

    for (ii = 1; ii < 33; ii++)
        {
            meas1();
            a = (D2f + a);
        }

    a = (a / 32);

    a = ((a * 233) / 255); //Vdc
    BatV = a;
    a = 0;

// prise en compte de la chute ohmique
    if (sign == 1) //décharge
        {
            a = (BatI * 3);
            a = (a / 100);
            BatV = (BatV + a);
            a = BatV;
        }
    if (sign == 0) //charge
        {
            a = (BatI * 3);
        }
}
```

```
        a = (a / 100);
        BatV = (BatV - a);
        a = BatV;
    }

//=====évaluation de P
    a = a * BatI;
    BatW = a / 100;

//=====mesure de T
    a = 0;

    for (ii = 1; ii < 33; ii++)
    {
        meas1();
        a = (D3f + a);
    }

    a = (a / 32);

    a = ((83 * a) / 247); //Temp
    a = (a + 253);
    if (a >= 273)
        {a = (a - 273);
        flags = flags & 0xDF; } //flags = --0-.----
    else {a = (273 - a);
        flags = flags | 0x20; } //flags = --1-.----
    temp = a;

} //===== fin de 'meas2'

/*Fonction 'calc' : calcul du SOC et du SOH*/ //=====
void calc()
{ //variables globales :
    extern unsigned char Creft0, Creft, Ct;
    extern unsigned char SOC, SOH;
    extern unsigned int nseuil, Creft0add;
    //variable locale :
    unsigned int b, f;

    b = Ct;
    b = ((b * 100) / Creft);
    SOC = b;

    if (option44 == 1) //si l'option 4 est active
    {
        if (nseuil < 6)
            {SOH = 100;}
        else //à partir de nseuil = 5 et au delà...
            {
                b = Creft;
            }
    }
}
```

```
        f = (Creft0add / 5);
        b = ((b * 100) / f);
        SOH = b;
    }
}

else //option 4 inactive
{
    b = Creft;
    b = ((b * 100) / Creft0);
    SOH = b;
}

} //===== fin de 'calc'

/*Fonction 'bargraph' : affichage du SOC et du SOH*/ //=====
void bargraph(unsigned char val)
{
    //variable globale :
    extern unsigned char flags;
    //variable locale :
    char i;

    if (val >= 100) {val = 100;}

    val = (val + 5) / 10;
    move_to(0x06);

    for (i = 1; i < 11; i++)
    {
        if (val > 0)
        {
            write8(0xFF,1,0); //case grisée
            val = val - 1;
        }
        else {write8(0xDB,1,0);} //case non grisée
        if (i == 2) {move_to(0x40);}
    }
}

} //===== fin de 'bargraph'

/*Fonction 'average' : valeurs moyennes de BatV, BatI et temp*/ //=====
void average()
{
    //variables globales :
    extern unsigned char flags;
    extern unsigned char BatV, BatI, temp;
    extern unsigned char BatVav[60], BatIav[60], tempav[60];
    extern unsigned char BatVave, BatIave, tempave;
    //variables locales :
    char h, k;
```

```
unsigned int average;

//réinitialisation de BatVav[60] et Batlav[60] si Batl chge de signe :
if ((sign == 1) && ((flags & 0x10) == 0)) //flags = ---0.----
{
    for (h = 0; h <= 59; h++) {BatVav[h] = 0;}
    for (h = 0; h <= 59; h++) {Batlav[h] = 0;}
    flags = (flags | 0x10); //flags = ---1.----
}
if ((sign == 0) && ((flags & 0x10) != 0)) //flags = ---1.----
{
    for (h = 0; h <= 59; h++) {BatVav[h] = 0;}
    for (h = 0; h <= 59; h++) {Batlav[h] = 0;}
    flags = (flags & 0xEF); //flags = ---0.----
}

//moyenne de BatV sur 1 minute //=====
for (h = 59; h >= 1; h--)
    {BatVav[h] = BatVav[h-1];} //valeurs] déplacées vers la droite

BatVav[0] = BatV; //après décalage car sinon la première valeur serait vide

k = 0; //remise à 0 à chaque passage
average = 0; //idem
for (h = 0; h <= 59; h++)
{
    average = average + BatVav[h]; //ajout des [valeurs]
    if (BatVav[h] == 0) {k = k + 1;} //compteur des [valeurs] nulles
}
if (k == 60) {BatVave = 0;}
else {
    average = average / (60 - k);
    BatVave = average;
}

//moyenne de Batl sur 1 minute //=====
for (h = 59; h >= 1; h--)
    {Batlav[h] = Batlav[h-1];}

Batlav[0] = Batl;

k = 0;
average = 0;
for (h = 0; h <= 59; h++)
{
    average = average + Batlav[h];
    if (Batlav[h] == 0) {k = k + 1;}
}
```

```
    }
    if (k == 60) {Batlave = 0;}
    else {
        average = average / (60 - k);
        Batlave = average;
    }

//moyenne de temp sur 1 minute //=====

    for (h = 59; h >= 1; h--)
        {tempav[h] = tempav[h-1];}

    tempav[0] = temp;

    k = 0;
    average = 0;
    for (h = 0; h <= 59; h++)
        {
            average = average + tempav[h];
            if (tempav[h] == 0) {k = k + 1;}
        }
    if (k == 60) {tempave = 0;}
    else {
        average = average / (60 - k);
        tempave = average;
    }

} //===== fin de 'average'*/

/*Fonction 'regulator' : critères de fin de charge / décharge*/ //=====
void regulator()
{
    //variables globales :
    extern unsigned char flags2;
    extern unsigned char BatV;
    extern unsigned char BatVave, Batlave;

    //critère de fin de décharge:
    if (BatV < 108)
    //U < 1.80V/élément pour l'instant...
        {
            flags2 = (flags2 | 0x01); //flags2 = ----.---1 SOC=0
        }

    //critère de fin de charge:
    if ((BatVave > 140) && (Batlave < 35))
    //U > 14.0V et I < 3.5A sur 1 minute pour l'instant...
        {
            flags2 = (flags2 | 0x02); //flags2 = ----.---1- SOC=1
        }
}
```

```
} //===== fin de 'regulator'
```

```
/*Fonction 'coef' : calcul des coefficients d'équivalence*/ //=====
```

```
void coef()
```

```
{ //variables globales :
```

```
extern unsigned char alpha1, beta1; //coef. d'équivalence
```

```
extern unsigned int alpha2, beta2; //coef. d'équivalence
```

```
extern unsigned char Batlref; //courant nominal I10
```

```
extern unsigned char Batlave, BatVave;
```

```
extern unsigned char Ahout2, Ahout3; //avec et sans modif
```

```
extern unsigned char temp;
```

```
extern unsigned char flags;
```

```
//variable locale :
```

```
unsigned int k2; //k2=I/Iref courant normalisé par rapport à Iref
```

```
//coefficients en décharge =====
```

```
if (sign == 1)
```

```
{
```

```
//efficacité de décharge en fonction du régime du courant //=====
```

```
Batlref = Creft; //car Batlref=Cref(t)/10 mais donné avec une décimale  
//valeur avant calibrage éventuel dans 'Ahmeter'
```

```
k2 = (10 * Batlave);
```

```
k2 = (k2 / Batlref);
```

```
if (k2 == 0) {alpha1 = 0;} //si Batlave=0...
```

```
else if ((0 < k2) && (k2 <= 1)) {alpha1 = 6;}
```

```
else if ((1 < k2) && (k2 <= 2)) {alpha1 = 7;}
```

```
else if ((2 < k2) && (k2 <= 5)) {alpha1 = 8;}
```

```
else if ((5 < k2) && (k2 < 10)) {alpha1 = 9;}
```

```
else if (k2 == 10) {alpha1 = 10;}
```

```
else if ((10 < k2) && (k2 <= 20)) {alpha1 = 11;}
```

```
else if ((20 < k2) && (k2 <= 100)) {alpha1 = 14;}
```

```
else if ((100 < k2) && (k2 <= 250)) {alpha1 = 17;}
```

```
else if (k2 > 250) {alpha1 = 20;}
```

```
//efficacité de décharge en fonction de la température //=====
```

```
//alpha2 = 10; //influence désactivée (pour essais en bain thermostaté)
```

```
if ((flags & 0x20) == 0) //température >= 0
```

```
{
```

```
if (temp >= 20)
```

```
{
```

```
alpha2 = (temp - 20);
```

```
alpha2 = (8 * alpha2);
```

```
alpha2 = (1000 + alpha2);
```

```
alpha2 = (alpha2 / 10);
```

```
alpha2 = (1000 / alpha2);
```

```
        }
    else
    {
        alpha2 = (20 - temp);
        alpha2 = (8 * alpha2);
        alpha2 = (1000 - alpha2);
        alpha2 = (alpha2 / 10);
        alpha2 = (1000 / alpha2);
    }
}
if ((flags & 0x20) != 0) //température < 0
{
    alpha2 = (20 + temp);
    alpha2 = (8 * alpha2);
    alpha2 = (1000 - alpha2);
    alpha2 = (alpha2 / 10);
    alpha2 = (1000 / alpha2);
}

}

//coefficients en charge =====
if (sign == 0)
{

//efficacité de charge en fonction du SOC //=====
if ((0 < SOC) && (SOC <= 20)) {beta1 = 9;}
else if ((20 < SOC) && (SOC <= 50)) {beta1 = 10;}
else if ((50 < SOC) && (SOC <= 80)) {beta1 = 7;}
else if ((80 < SOC) && (SOC <= 100)) {beta1 = 6;}
else if (BatVave > 144) {beta1 = 6;}

//effet de l'historique électrique //=====
if ((Ahout2 == 0) || (Ahout3 == 0))
{
    beta2 = 10; //option supprimée
}
else
{
    beta2 = (10 * Ahout2);
    beta2 = (beta2 / Ahout3);
}

}

//pour suppression des coefs...
//beta1 = 8; //garder en charge rdt de 0.8
//beta2 = 10;
//alpha1 = 10;
//alpha2 = 10;
```

```
} //===== fin de 'coef'
```

```
/*Fonction 'Ahmeter' : intégration des Ah et calculs*/ //=====
```

```
void Ahmeter()
```

```
{ //variables globales :
  extern unsigned char flags, flags2;
  extern unsigned char Creft0, Creft, Ct, CtrSOC0, CtrSOC1;
  extern unsigned char SOC, SOH;
  extern unsigned int EAhin, EAhout, EAhout3;
  extern unsigned char Ahin, Ahout, Ahout2, Ahout3;
  extern unsigned char Batl;
  extern unsigned char alpha1, beta1;
  extern unsigned int beta2;
  extern unsigned char rest1;
  extern unsigned int rest2;
  extern unsigned int nseuil, Creft0add;
  //variables locales :
  unsigned int c, d, e, perte_capa2;
  unsigned char perte_capa1;
  //c : EAhout
  //d : EAhin
  //e = inverse de beta2 puis calcul
```

```
//effet du temps de repos =====
```

```
  perte_capa1 = 0; //ainsi différent de 0 qu'une seule fois...
```

```
  perte_capa2 = 0; //idem
```

```
  if ((Batl == 0) && (Ct != 0))
```

```
  { //autodécharge si repos et Ct!=0
```

```
    //Ct!=0 placé ici afin de bloquer dans ce cas rest1 et rest2...
```

```
    rest1 = rest1 + 1;
```

```
    if (rest1 >= 60)
```

```
    {
```

```
      rest2 = rest2 + 1;
```

```
      rest1 = 0;
```

```
    }
```

```
  if (rest2 >= 8640)
```

```
  //prise en compte de l'autodécharge après 8640 min (6j) de repos
```

```
  {
```

```
    perte_capa1 = (Creft / 100); //1% de perte
```

```
    if (Ct > perte_capa1) //pour s'assurer de ne pas avoir Ct < 0...
```

```
    {
```

```
      Ct = (Ct - perte_capa1); //CALIBRAGE de Ct
```

```
    }
```

```
  if (Ct > 1) //pour s'assurer de ne pas avoir Ct < 0...
```

```
  {
```

```
    perte_capa2 = (Creft / 10);
```

```
        perte_capa2 = (perte_capa2 - (10 * perte_capa1)); //0.x Ah
        perte_capa2 = (perte_capa2 * 360); //As
        EAhout = perte_capa2 + EAhout;

        if (EAhout >= 3600)
//note : ne peut pas dépasser 7200 car perte_capa2 et EAhout < 3600
        {
            Ct = (Ct - 1); //CALIBRAGE de Ct
            EAhout = (EAhout - 3600);
            //il faut en effet réinitialiser EAhout
        }
    }

    rest2 = 0; //ainsi comptabilisé qu'une seule fois...
}

//intégration des Ah en décharge =====
if (sign == 1) //décharge
{

//si critère de pleine charge, réinitialiser
    if ((flags2 & 0x02) != 0) //flags2 = ----.-1- SOC=1
    {
        flags2 = (flags2 & 0xFD); //flags2 = ----.-0- SOC=1
    }

//si Ahout2 et 3 non nul, les réinitialiser
    if ((flags2 & 0x40) == 0) //flags2 = -0--.- Ahout2/3
        {if ((Ahout2 != 0) && (Ahout3 != 0))
        {
            e = (10 * Ahout3);
            e = (e / Ahout2);
            e = (e * Ahin); //note : Ahin pas encore remis à 0
            e = (e / 10);
            Ahout2 = Ahout2 - Ahin; //idem
            Ahout3 = Ahout3 - e;
            flags2 = (flags2 | 0x40); //flags = -1--.- Ahout2/3
            Ahin = 0;
            //important de réinitialiser Ahin ici
            //mais attention, Ahin également utilisé pour calibrage de Creft
            //cela ne pose cependant pas de pb, car alors Ahout2 et 3 = 0
            //et dc Ahin jamais mis à 0 ici avant le calibrage de Creft...
        }
    }

//si réinitialisation des Ahin (fin de charge et poursuite des Ahin)
    if ((flags2 & 0x04) != 0) //flags2 = ----.-1-- Ahin initialisation
```

```
{
Creft = (Creft + Ahin - CtrSOC1); //CALIBRAGE DE Creft
Ct = Creft; //CALIBRAGE DE Ct
Ahin = 0;
CtrSOC1 = 0;
flags2 = (flags2 & 0xFB); //flags2 = ----.0-- Ahin initialisation
flags2 = (flags2 & 0xDF); //flags2 = --0-.---- CtrSOC1 initialisation
write_mem(1,Creft); //réinitialisation de Creft
write_mem(2,Ct); //réinitialisation de Ct

nseuil = (nseuil + 1);
if (nseuil < 6) //jusqu'à ncycle = 5
    {
    Creft0add = (Creft0add + Creft);
    }
}

//fin de décharge (gestion) avant d'atteindre SOC = 0 (estimation)
if ((flags2 & 0x01) != 0) //flags2 = ----.---1 SOC=0
    {
    if ((flags2 & 0x10) == 0) //flags2 = ---0.---- CtrSOC0
        {
        CtrSOC0 = Ct;
        //mise en mémoire de CtrSOC0 jusqu'à prochaine charge
        flags2 = (flags2 | 0x10); //flags = ---1.---- CtrSOC0
        }
    Ct = 0; //CALIBRAGE DE Ct
    //note: meme si cela se repete, la valeur reste inchangée
    write_mem(2,Ct); //réinitialisation de Ct
    }

//intégration des EAhout (en As)
c = (alpha1 * BatI); //alpha1 coef. Peukert
c = (c / 10);
c = (c * alpha2); //effet température
c = (c / 10);
EAhout = EAhout + c;

//intégration des Ahout et des Ahout2 (en Ah)
if (EAhout >= 36000) //36000 car 10I pour afficher 1 décimale
    {
    Ahout = Ahout + 1;
    Ahout2 = Ahout2 + 1;
    flags = (flags | 0x80); //flags = 1---.---- Ahout unité
    EAhout = 0;
    }

//intégration des EAhout3 (en As)
```

```
EAhout3 = EAhout3 + BatI; //sans coef.

//intégration des Ahout3 (en Ah)
if (EAhout3 >= 36000)
    {
    Ahout3 = Ahout3 + 1;
    EAhout3 = 0;
    }

//calcul de Ct
if (((flags & 0x80) != 0) && (Ct != 0)) //flags = 1---.----    Ahout unité

    {
    Ct = (Ct - 1);
    flags = (flags & 0x7F); //flags = 0---.---- Ahout unité
    write_mem(2,Ct);      //réinitialisation de Ct
    }

//cas Ct=0
if (Ct == 0)
    {
    if ((flags2 & 0x08) == 0) //flags2 = ----.0--- Ahout init.
        {
        Ahout = 0;
        flags2 = (flags2 | 0x08);    //flags2 = ----.1--- Ahout init.
        //jusqu'à la prochaine charge
        }
    }

//pour ne pas avoir Ct=Ct+1 lors du retour en charge
flags = (flags & 0xBF); //flags = -0--.----    Ahin unité

} //fin d'intégration des Ah en décharge =====

//intégration des Ah en charge =====
if (sign == 0) //charge
    {

//si critère de pleine décharge, réinitialiser
if ((flags2 & 0x01) != 0)    //flags2 = ----.---1 SOC=0
    {
    flags2 = (flags2 & 0xFE);    //flags2 = ----.---0 SOC=0
    }

//pour réinitialisation des Ahout2/3
```

```
flags2 = (flags2 & 0xBF); //flags2 = -0--.---- Ahout2/3

//si réinitialisation des Ahout (fin de décharge et poursuite des Ahout)
if ((flags2 & 0x08) != 0) //flags2 = ----.1--- Ahout initialisation
{
    Creft = (Creft + Ahout - CtrSOC0); //CALIBRAGE DE Creft
    Ahout = 0;
    CtrSOC0 = 0;
    flags2 = (flags2 & 0xF7); //flags2 = ----.0--- Ahout initialisation
    flags2 = (flags2 & 0xEF); //flags2 = ---0.---- CtrSOC0
    write_mem(1,Creft); //réinitialisation de Creft
    //INUTILE DE CALIBRER Ct ICI, puisque Ct=0 et le reste...

    nseuil = (nseuil + 1);
    if (nseuil < 6) //jusqu'à ncycle = 5
    {
        Creft0add = (Creft0add + Creft);
    }
}

//fin de charge (gestion) avant d'atteindre SOC = 1 (estimation)
if ((flags2 & 0x02) != 0) //flags2 = ----.--1- SOC=1
{
    if ((flags2 & 0x20) == 0) //flags2 = --0-.---- CtrSOC1
    {
        CtrSOC1 = Creft - Ct;
        //mise en mémoire de CtrSOC1 jusqu'à prochaine décharge
        flags2 = (flags2 | 0x20); //flags = --1-.---- CtrSOC1
    }
    Ct = Creft; //CALIBRAGE DE Ct
    //note: meme si cela se repete, la valeur reste inchangée
    write_mem(2,Ct); //réinitialisation de Ct
}

//intégration des EAhin (en As)
d = (beta1 * BatI);
d = (d / 10);
if (beta2 >= 655)
{
    beta2 = (beta2 / 10);
    d = (d * beta2);
}
else
{
    d = (d * beta2);
    d = (d / 10);
}
EAhin = EAhin + d;
```

```
//intégration des Ahin (en Ah)
    if (EAhin >= 36000)
        {
            Ahin = Ahin + 1;
            flags = (flags | 0x40); //flags = -1--.----    Ahin unité
            EAhin = 0;
        }

//calcul de Ct
    if (((flags & 0x40) != 0) && (Ct != Creft))
        //flags = -1--.----    Ahin unité
        {
            Ct = (Ct + 1);
            flags = (flags & 0xBF); //flags = -0--.----    Ahin unité
            write_mem(2,Ct);    //réinitialisation de Ct
        }

//cas Ct=Creft
    if (Ct == Creft)
        {
            if ((flags2 & 0x04) == 0)    //flags2 = ----.-0-- Ahin initialisation
                {
                    Ahin = 0; //jusqu'à prochaine décharge...
                    Ahout2 = 0; //initialisation de Ahout2
                    Ahout3 = 0; //initialisation de Ahout3
                    flags2 = (flags2 | 0x04);    //flags2 = ----.-1-- Ahin init.
                }
        }

//pour ne pas avoir Ct=Ct-1 lors du retour en décharge
    flags = (flags & 0x7F); //flags = 0---.----    Ahout unité à 0

    } //fin d'intégration des Ah en charge =====

//Mise à jour du SOC et du SOH =====

    calc();

} //===== fin de 'Ahmeter'

/*Fonction 'remaining_time' : temps de décharge restant*/ //=====
void remaining_time()
{    //variables globales :
    extern unsigned int t, t2; //t2 pour update fonction de t...
    extern unsigned char Batlref, Batlave;
    extern unsigned char Creft, Ct;
```

```
extern unsigned char x, y;

//calcul de t (heure restante avec 1 décimale) =====
if ((sign == 0) || (Batlave == 0)) //charge ou Batlave=0
{
    Batlref = Creft; //mise à jour de cette valeur après 'Ahmeter'
    t = (100 * Ct);
    t = (t / Batlref);
}
else //décharge et Batlave != 0...
{
    t = (100 * Ct);
    t = (t / Batlave);
}

//t = 44; //pour test de l'affichage...

//calculs de x, y, et t =====

if (t >= 240)
{
    t2 = (t / 24); //car 1 décimale...
    x = 0; //pour données Excel uniquement
    y = 0; //idem
}
else
{
    x = (t / 10);
    y = t - (10 * x);
    y = (y * 6);
}

} //===== fin de 'remaining_time'

/*Fonction 'update' : affichage LCD des variables*/ //=====
void update()
{
    //variables globales :
    extern unsigned char page, flags, flags3;
    extern unsigned char BatV, BatI, temp;
    extern unsigned char Batlave;
    extern unsigned char Creft0, Creft, Ct;
    extern unsigned char SOC, SOH;
    extern unsigned int BatW;
    extern unsigned int t, t2;
    extern unsigned char x, y;

    if (page == 1) //time remain
    {
```

```
if (Ct == 0)
{
    flags3 = (flags3 & 0xFD); //flags3 = ----.-0- days
    flags3 = (flags3 & 0xFB); //flags3 = ----.-0-- hours
    if ((flags3 & 0x01) == 0) //flags3 = ----.---0 discharged
    {
        clear_display();
        home();
        flags3 = (flags3 | 0x01); //flags3 = ----.---1 discharged
    }
    print("Bat. discharged!");
}
else
{
    flags3 = (flags3 & 0xFE); //flags3 = ----.---0 discharged
    if (t >= 240)
    {
        flags3 = (flags3 & 0xFB); //flags3 = ----.-0-- hours
        if ((flags3 & 0x02) == 0) //flags3 = ----.-0- days
        {
            clear_display();
            home();
            flags3 = (flags3 | 0x02); //flags3 = ----.-1- days
        }
        move_to(0x00);
        print_var1d(t2);
        print("d to");
        move_to(0x41);
        print("SOC = 0");
    }
    else
    {
        flags3 = (flags3 & 0xFD); //flags3 = ----.-0- days
        if ((flags3 & 0x04) == 0) //flags3 = ----.-0-- hours
        {
            clear_display();
            home();
            flags3 = (flags3 | 0x04); //flags3 = ----.-1-- hours
        }
        move_to(0x00);
        print_var2(x);
        print(":");
        print_var2(y);
        print(" to");
        move_to(0x41);
        print("SOC = 0");
    }
}
}
```

if (page == 2) //SOC

```
{
if ((SOC <= 24) && (TP2 == 0))
{
flags3 = (flags3 & 0xEF); //flags3 = ---0.---- SOC
clear_display();
home();
print("Charge battery !");
}
if ((SOC <= 24) && (TP2 == 1))
{
flags3 = (flags3 & 0xEF); //flags3 = ---0.---- SOC
clear_display();
home();
print("SOC:");
 bargraph(SOC);
}
if (SOC > 24)
{
if ((flags3 & 0x10) == 0) //flags3 = ---0.---- SOC
{
clear_display();
home();
flags3 = (flags3 | 0x10); //flags3 = ---1.---- SOC
}
print("SOC:");
 bargraph(SOC);
}
}

if (page == 3) //SOH
{
if ((SOH <= 24) && (TP2 == 0))
{
flags3 = (flags3 & 0xDF); //flags3 = --0-.---- SOH
clear_display();
home();
print("Change battery !");
}
if ((SOH <= 24) && (TP2 == 1))
{
flags3 = (flags3 & 0xDF); //flags3 = --0-.---- SOH
clear_display();
home();
print("SOH:");
 bargraph(SOH);
}
if (SOH > 84)
{
if ((flags3 & 0x20) == 0) //flags3 = --0-.---- SOH
{
clear_display();

```

```
        home();
        flags3 = (flags3 | 0x20); //flags3 = --1-.-.... SOH
    }
    print("SOH:");
    bargraph(SOH);
}

if (page==4) //Voltage
{
    move_to(0x42);
    print_var1d(BatV);
}

if (page == 5) //Current
{
    move_to(0x41);
    if ((sign == 1) && (BatI != 0)) {print("-");}
else {print(" ");}
    print_var1d(BatI);
}

if (page == 6) //Power
{
    move_to(0x42);
    if ((sign == 1) && (BatW != 0)) {print("-");}
else {print(" ");}
    print_var(BatW);
}

if (page==7) //Temperature
{
    move_to(0x42);
    if ((flags & 0x20) == 0) {print(" ");}
else {print("-");}
    print_var2(temp);
}

if (page==8) //Cref(t0)
{
    move_to(0x42);
    print_var(Creft0);
}

if (page==9) //Cref(t)
{
```

```
        move_to(0x42);
        print_var(Creft);
    }

    if (page==10) //C(t)
    {
        move_to(0x42);
        print_var(Ct);
    }

} //===== fin de 'update'

/*Fonction 'write_page' : affichage LCD du menu*/ //=====
void write_page()
{
    //variable globale :
    extern unsigned char page;

    displ_off(); //screen off

    if (page == 1) //time remain
    {
        clear_display();
        home();
    }

    if (page == 2) //SOC
    {
        clear_display();
        home();
    }

    if (page == 3) //SOH
    {
        clear_display();
        home();
    }

    if (page == 4) //Voltage
    {
        clear_display();
        home();
        print("Voltage:  _V");
    }
}
```

```
if (page == 5) //Current
{
  clear_display();
  home();
  print("Current:  _A");
}
```

```
if (page == 6) //Power
{
  clear_display();
  home();
  print("Power:    _W");
}
```

```
if (page == 7) //Temperature
{
  clear_display();
  home();
  print("Temp.:    _");
  write8(0xDF,1,0);
  print("C");
}
```

```
if (page == 8) //Cref(t0)
{
  clear_display();
  home();
  print("Cref(t0):  _Ah");
}
```

```
if (page == 9) //Cref(t)
{
  clear_display();
  home();
  print("Cref(t):   _Ah");
}
```

```
if (page == 10) //C(t)
{
  clear_display();
  home();
  print("C(t):     _Ah");
}
```

```
if (page == 11) //tests divers...
{
```

```
        clear_display();
        home();
        print("test:   ");
    }

    update();
    displ_on(); //screen on

} //===== fin de 'write_page'

/*Fonction 'setup' : modification de variables*/ //=====
void setup()
{
    //variables globales :
    extern unsigned char flags, flags2, flags3;
    extern unsigned char Creft0, Creft, Ct, CtrSOC0, CtrSOC1;
    extern unsigned char SOC, SOH;
    extern unsigned int EAhin, EAhout, EAhout3;
    extern unsigned char Ahin, Ahout, Ahout2, Ahout3;
    extern unsigned char BatVav[60], Batlav[60], tempav[60];
    extern unsigned char alpha1, beta1; //coef. d'équivalence
    extern unsigned int alpha2, beta2; //coef. d'équivalence
    extern unsigned int count1;
    extern unsigned char j; //moyennes
    extern unsigned char rest1;
    extern unsigned int nseuil, Creft0add;

    clear_display();
    home();
    print("----- Setup -----");

    buzz = 1;
    delay(100);
    buzz = 0;
    delay(50);
    buzz = 1;
    delay(100);
    buzz = 0;

//Cref(t0) =====
    clear_display();
    home();
    print("Cref(t0):  _Ah");
    move_to(0X42);
    print_var(Creft0);

    while (setu == 1) //bouton 'setup/enter' relaché
    {
        if ((up == 0) && (pag2 == 0) && (Creft0 < 255))
            //boutons 'up' et 'menu' enfoncés
```

```
    {
        Creft0 = Creft0 + 1;
        move_to(0x42);
        print_var(Creft0);
        delay(10);
    }
    if ((up == 0) && (pag2 == 1) && (Creft0 < 255))
    // 'up' enfoncé, 'menu' relaché
    {
        Creft0 = Creft0 + 1;
        move_to(0x42);
        print_var(Creft0);
        while (up == 0) {};
        delay(10);
    }
    if ((down == 0) && (pag2 == 0) && (Creft0 > 0))
    // 'down' et 'menu' enfoncés
    {
        Creft0 = Creft0 - 1;
        move_to(0x42);
        print_var(Creft0);
        delay(10);
    }
    if ((down == 0) && (pag2 == 1) && (Creft0 > 0))
    // 'down' enfoncé, 'menu' relaché
    {
        Creft0 = Creft0 - 1;
        move_to(0x42);
        print_var(Creft0);
        while (down == 0) {};
        delay(10);
    }
}

buzz = 1;
delay(100);
buzz = 0;
```

//Cref(t)

```
=====
while (setu == 0); // bouton 'setup/enter' enfoncé
delay(10);

clear_display();
home();
print("Cref(t):  _Ah");
move_to(0x42);
print_var(Creft);

while (setu == 1) // bouton 'setup/enter' relaché
{
```

```
if ((up == 0) && (pag2 == 0) && (Creft < 255))
//boutons 'up' et 'menu' enfoncés
{
    Creft = Creft + 1;
    move_to(0x42);
    print_var(Creft);
    delay(10);
}
if ((up == 0) && (pag2 == 1) && (Creft < 255))
//'up' enfoncé, 'menu' relaché
{
    Creft = Creft + 1;
    move_to(0x42);
    print_var(Creft);
    while (up == 0){};
    delay(10);
}
if ((down == 0) && (pag2 == 0) && (Creft > 0))
//'down' et 'menu' enfoncés
{
    Creft = Creft - 1;
    move_to(0x42);
    print_var(Creft);
    delay(10);
}
if ((down == 0) && (pag2 == 1) && (Creft > 0))
//'down' enfoncé, 'menu' relaché
{
    Creft = Creft - 1;
    move_to(0x42);
    print_var(Creft);
    while (down == 0){};
    delay(10);
}
}

buzz = 1;
delay(100);
buzz = 0;
```

//C(t)

```
=====
while (setu == 0); //bouton 'setup/enter' enfoncé
delay(10);

clear_display();
home();
print("C(t):    _Ah");
move_to(0X42);
print_var(Ct);
```

```
while (setu == 1) //bouton 'setup/enter' relaché
{
if ((up == 0) && (pag2 == 0) && (Ct < 255))
//boutons 'up' et 'menu' enfoncés
{
Ct = Ct + 1;
move_to(0x42);
print_var(Ct);
delay(10);
}
if ((up == 0) && (pag2 == 1) && (Ct < 255))
//'up' enfoncé, 'menu' relaché
{
Ct = Ct + 1;
move_to(0x42);
print_var(Ct);
while (up == 0){};
delay(10);
}
if ((down == 0) && (pag2 == 0) && (Ct > 0))
//'down' et 'menu' enfoncés
{
Ct = Ct - 1;
move_to(0x42);
print_var(Ct);
delay(10);
}
if ((down == 0) && (pag2 == 1) && (Ct > 0))
//'down' enfoncé, 'menu' relaché
{
Ct = Ct - 1;
move_to(0x42);
print_var(Ct);
while (down == 0){};
delay(10);
}
}

buzz = 1;
delay(100);
buzz = 0;
```

```
//retour à la boucle principale =====
while (setu == 0); //bouton 'setup/enter' enfoncé
delay(10);
```

```
//réinitialisation des variables
write_mem(0,Creft0);
write_mem(1,Creft);
write_mem(2,Ct);
```

```
    calc(); //calcul du SOC et du SOH
    Batlref = Creft; //recalibrage de Batlref

    P0 = 0xBE;
    P1 = 0x07;
    P2 = 0x00;
    flags = 0x00;
    flags2 = 0x00;
    flags3 = 0x00;
    CtrSOC0 = 0;
    CtrSOC1 = 0;
    EAhin = 0;
    EAhout = 0; //As pour Ahout et Ahout2
    EAhout3 = 0; //As pour Ahout3
    Ahin = 0;
    Ahout = 0; //Ah modifié(s) et réinitialisation1
    Ahout2 = 0; //Ah modifié(s) et réinitialisation2
    Ahout3 = 0; //Ah non modifié(s) et réinitialisation2
    count1 = 0;
    alpha1 = 10;
    alpha2 = 10;
    beta1 = 10;
    beta2 = 10;
    BatVave = 0;
    for (j = 0; j <= 59; j++) {BatVav[j] = 0;} //RAM effacée
    Batlave = 0;
    for (j = 0; j <= 59; j++) {Batlav[j] = 0;}
    tempave = 0;
    for (j = 0; j <= 59; j++) {tempav[j] = 0;}
    //t = 0; inutile
    x = 0; //utile pour l'interface
    y = 0; //idem
    rest1 = 0;
    BL2 = 1;
    nseuil = 0;
    Creft0add = 0;

    buzz = 1;
    delay(300);
    buzz = 0;

    write_page(); //affichage LCD du menu

} //===== fin de 'setup'

/*Fonction 'export' : liaison RS232*/ //=====
void export()
{ //variables globales :
  extern unsigned char BatV, Batl, temp;
  extern unsigned char Cret0, Creft, Ct;
```

```
extern unsigned char SOC, SOH;
extern unsigned char Ahin, Ahout, Ahout2, Ahout3;
extern unsigned char x, y;
extern unsigned char alpha1, beta1;
extern unsigned int beta2;
//extern unsigned int nseuil;
//variable locale :
unsigned char beta2_char;
//unsigned char nseuil_char;

    RS_send(BatV);
delay(10);
    RS_send(BatI);
delay(10);
    RS_send(Ahin);
delay(10);
    RS_send(Ahout);
delay(10);
    RS_send(Ahout2);
delay(10);
    RS_send(Ahout3);
delay(10);
    RS_send(Ct);
delay(10);
    RS_send(Creft);
delay(10);
    RS_send(Creft0);
delay(10);
    RS_send(SOC);
delay(10);
    RS_send(SOH);
delay(10);
    RS_send(temp);
delay(10);
    RS_send(sign);
delay(20);
    RS_send(x);
delay(20);
    RS_send(y);
delay(20);
    RS_send(alpha1);
delay(20);
    RS_send(beta1);
delay(20);

    if (beta2 <=255) {beta2_char = beta2;}
    else {beta2_char = 0;}
    RS_send(beta2_char);
delay(20);

} //===== fin de 'export'
```

ANNEXE 7 : PROTOCOLE DE FABRICATION DES CELLULES EXPERIMENTALES PLOMB-ACIDE

1. Préparation des électrodes et des séparateurs

Découper (au besoin) les électrodes positives (*Photo 13*) et négatives (*Photo 14*) de façon à limiter la capacité de la cellule, en veillant à garder les queues de plaque qui faciliteront la mise en place de la connectique. Ceci est parfois nécessaire pour limiter l'intensité du courant de cyclage à des valeurs acceptables pour le dispositif de test. En revanche, ceci ne permet en aucun cas de réduire la durée des cycles, puisque ceux-ci sont effectués à des valeurs de courant normalisées par rapport à la capacité des cellules. La découpe des plaques doit bien entendu être également faite en fonction du bac dans lequel elles seront placées. Il faut veiller en particulier à pouvoir disposer d'une réserve suffisante d'acide au dessus des plaques (sur une hauteur de 1 cm par exemple), afin de faciliter l'emploi ultérieur d'une électrode de référence. La découpe des électrodes se fait de préférence à la scie électrique, en douceur (plusieurs passages) et en veillant à suivre le bord des carrés de matière active pour ne pas désolidariser la matière active du collecteur. On prévoit généralement 2 électrodes négatives pour 1 positive, de façon à ce que la capacité obtenue représente la capacité de la positive. Le plus souvent responsable de la fin de vie des batteries plomb-acide, l'électrode positive est en effet beaucoup plus largement étudiée, mais il est bien entendu possible de disposer d'une négative entre deux positives dans le but d'étudier plus spécifiquement le comportement de l'électrode négative. Découper alors des séparateurs de taille légèrement plus grande que celle des électrodes. Compter deux séparateurs pour protéger la plaque centrale (possibilité d'utiliser ici un séparateur sous forme de pochette) et deux autres (simple cette fois) pour protéger chacune des électrodes extérieures. Une fois les plaques et les séparateurs découpés, les queues de plaques pourront être brossées à l'aide d'une brosse métallique en fils de laiton, tout en maintenant le reste de la plaque protégé dans un séparateur de type pochette, et ce afin de restaurer le plomb natif et faciliter / améliorer les soudures ultérieures (*Photo 15*). Percer alors chaque queue de plaque à l'aide d'une perceuse, le diamètre du trou correspondant au diamètre de l'allonge de plomb qui va être utilisée pour fixer la connectique.



Photo 14. Electrode positive et séparateur.

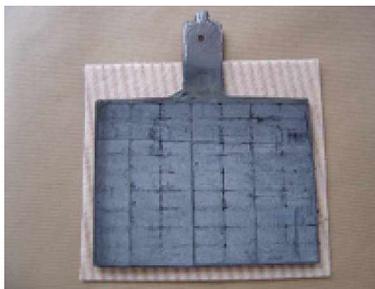


Photo 15. Electrode négative et séparateur.



Photo 16. Brosage des queues de plaque.

2. Mise en place de la connectique et assemblage des cellules

Des allonges de fil de plomb sont utilisées pour réaliser une partie de la connectique et assurer la connexion entre les plaques extérieures, afin notamment d'éviter la présence de cuivre (des fils électriques) aux abords de l'acide sulfurique. Ceci conduirait en effet à la formation de sulfate de cuivre (cristaux bleus) qui, en plus de rajouter une impédance en série non négligeable, a la propriété d'être particulièrement cassant. Découper une longueur suffisante de fil de plomb (15 cm environ). Cette longueur doit permettre à l'allonge de sortir très largement hors du bac, une fois une de ses extrémités soudée à la queue de plaque et la plaque disposée au fond du bac. Prévoir 2 allonges par cellule. Des fils électriques de cuivre sont ensuite utilisés pour compléter la connectique et relier la

cellule aux appareils de test. Si l'utilisation de pinces crocodiles est possible, permettant de se passer alors de l'ajout des fils électriques, un branchement embase male / embase femelle reste préférable, assurant une impédance minimale et une jonction ferme, même dans le cas où les câbles seraient par la suite bougés par inadvertance. Découper une longueur suffisante de fil électrique (15 cm environ). Prévoir 2 fils par cellule. Dénuder chaque extrémité du fil électrique. Etamer une seule des extrémités pour chaque fil, puis souder celles-ci aux différentes allonges de plomb. Terminer l'autre extrémité du fil électrique par une cosse faston à sertir, sur lequel on vient emboîter une embase femelle (*Photo 16*). Une gaine thermorétractable peut alors être disposée à l'endroit de la soudure pour protéger ce point sensible, et dans tous les cas doit impérativement être disposée sur toute la longueur de l'allonge de plomb afin d'éviter tout court-circuit ultérieur. Utiliser de la tarlatane (scotch adhésif) à défaut de gaine thermo rétractable. Souder alors l'allonge à la plaque centrale au niveau du trou en la faisant légèrement dépasser pour prolonger la soudure à la surface de la queue de plaque (*Photo 17*). Ceci permet d'assurer un parfait accrochage de la connectique sur la durée, ce qui ne serait pas le cas si on venait souder directement l'allonge sur la surface d'une queue de plaque non percée. Assembler alors les cellules en un sandwich « séparateur / électrode externe / séparateur / électrode centrale / + symétrique ». Ceci permet de venir enfilet la seconde allonge dans les deux plaques extérieures et de la souder sur chacune d'elles avec le bon écartement (*Photo 18*).



Photo 17. Connectique: allonge de Pb + fil électrique + cosse faston + embase femelle.



Photo 18. Soudure de la connectique sur l'électrode centrale.



Photo 19. Soudure de la connectique sur les électrodes externes.

Il ne reste alors plus qu'à plonger la cellule dans le bac, compressée de chaque côté par des écarteurs, et éventuellement des plaques de téflon suivant l'épaisseur du bac de réception (*Photos 19 et 20*). Si l'on souhaite retirer par la suite les plaques pour effectuer des prélèvements de matière active, il est alors nécessaire de ne pas compresser les plaques au maximum afin de faciliter leur retrait sans endommager la cellule. Compléter la cellule par de l'électrolyte à la densité choisie, et attendre une journée pour que l'acide ait pénétré dans les pores de la matière active de chaque électrode. Les plaques doivent être complètement immergées, jusqu'au niveau inférieur de la soudure connectique / queue de plaque. Compléter le lendemain le niveau d'électrolyte qui aura légèrement baissé en raison du remplissage des pores. La cellule est maintenant prête à cycler. A noter enfin que plusieurs cycles complets sont alors nécessaires pour obtenir une stabilisation de la capacité de la cellule.



Photo 20. Assemblage final d'une cellule.



Photo 21. 3 cellules dans un bac de batterie.

ANNEXE 8 : CALCUL DES QUANTITES D'ACIDE SULFURIQUE EN FONCTION DE LA DENSITE

1. Quantité d'acide sulfurique par quantité de charge

D'après la loi de Faraday :

$$C = I.t = n.F.n_e \quad (150)$$

où C est la capacité en coulomb, I le courant de décharge en ampère, t le temps de décharge en seconde, n le nombre de moles participant à la réaction de décharge, F la constante de Faraday ($F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$), et n_e le nombre d'électrons échangés dans la réaction totale. Par commodité, la capacité s'exprime en ampère-heure, et t s'exprime alors en heure avec $F = 26,8 \text{ Ah.mol}^{-1}$.

Au cours du processus de charge/décharge d'une batterie plomb-acide, $n_e = 2$ électrons, d'où :

$$n[\text{mol}] = \frac{C[\text{Ah}]}{2 \times 26,8[\text{Ah.mol}^{-1}]} \quad (151)$$

soit :

$$n[\text{mol.Ah}^{-1}] = \frac{1}{2 \times 26,8[\text{Ah.mol}^{-1}]} \quad (152)$$

Par ailleurs, l'acide sulfurique étant consommé à la fois sur les électrodes positives et négatives (*voir équation 33 dite de double sulfatation*), la quantité d'acide sulfurique par quantité de charge est donc :

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)[\text{mol.Ah}^{-1}] = \frac{1}{26,8[\text{Ah.mol}^{-1}]} = 0,037 \text{ mol.Ah}^{-1} \quad (153)$$

Ainsi, d'après l'expression (130), 10 Ah correspondent à 0,37 mol d'acide sulfurique, et 20 Ah à 0,75 mol.

2. Quantité d'acide sulfurique en fonction de la densité de l'électrolyte

L'acide utilisé pour la fabrication des cellules a une densité de 1,28 et une concentration massique comprise entre 31 % et 38 % (données du fabricant). La masse volumique d'acide sulfurique vaut donc ici :

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,28 \text{ g.cm}^{-3} = 1280 \text{ g.L}^{-1} \quad (154)$$

et sa concentration massique :

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,35 \times 1280 = 448 \text{ g.L}^{-1} \quad (155)$$

La masse molaire de l'acide sulfurique étant de $98,1 \text{ g.mol}^{-1}$, sa concentration molaire (ou molarité) vaut donc ici :

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{448}{98,1} \approx 4,57 \text{ mol.L}^{-1} \quad (156)$$

D'après l'expression (133), 200 mL de cet électrolyte correspond ainsi à 0,91 mol d'acide sulfurique. Une fois la concentration molaire obtenue, il est alors simple de diluer une solution mère pour obtenir la densité désirée en utilisant la relation :

$$C_a.V_a = C_b.V_b \quad (157)$$

où l'indice a correspond par exemple à la solution mère et l'indice b à la solution diluée.

ANNEXE 9 : PROCEDURE DE VERIFICATION D'UNE ELECTRODE DE REFERENCE (ESS)

Cette procédure décrit les actions à effectuer pour vérifier le potentiel d'une électrode au sulfate mercurieux saturé (notée ESS). La vérification doit être réalisée au moins une fois par mois.

1. Matériel nécessaire

- § voltmètre étalon
- § électrode de référence TR100 (au calomel saturé) étalonnée
- § bain thermostaté à 25 °C
- § solution de KCl saturée (KCl dissous dans de l'eau déminéralisée, en quantité suffisante pour qu'il reste un dépôt au fond du récipient).

2. Mode opératoire

1. Vérifier visuellement le bon état de l'électrode ESS (câble de connexion, tube de verre et fritté, partie active à l'intérieur).
2. Placer la solution de KCl saturé dans le bain thermostaté et attendre la stabilisation de la température.
3. Vérifier le remplissage de l'électrode TR100 étalonnée et de l'électrode à vérifier. Si le niveau est insuffisant ou s'il n'y a plus de cristaux, compléter avec du KCl saturé pour l'électrode TR100, avec du K_2SO_4 saturé pour l'électrode à vérifier. S'assurer de l'absence de bulles d'air.
4. Sortir chaque électrode de son embout de stockage, la rincer à l'eau déminéralisée et la sécher. Plonger les deux électrodes dans la solution.
5. Connecter les deux électrodes au voltmètre : l'électrode à vérifier sur l'entrée (+) et l'électrode étalonnée sur l'entrée (-).
6. Attendre la stabilisation de la mesure du voltmètre et noter la différence de potentiel.
7. Une fois la mesure terminée, rincer chaque électrode à l'eau déminéralisée, la sécher et la replacer dans son embout de stockage, rempli de solution de KCl saturé pour l'électrode TR100, et de K_2SO_4 saturé pour l'électrode ESS.

3. Analyse de la mesure

La valeur nominale de la différence de potentiel entre les deux électrodes est de + 408 mV. L'électrode est conforme si les trois conditions suivantes sont vérifiées :

1. l'aspect visuel est normal,
2. l'écart par rapport à la valeur nominale est inférieur à 50 mV (en valeur absolue),
3. l'écart par rapport à la valeur précédente est inférieur à 5 mV (en valeur absolue).

Si l'électrode est conforme, l'écart par rapport à la valeur nominale doit être utilisé comme valeur de correction pour les mesures effectuées à l'aide de cette électrode. Cette correction est à soustraire à la valeur du potentiel mesuré ou imposé à l'aide du potentiostat.

ANNEXE 10 : NORME DE CYCLAGE CEI 61427

CEI 61427 (1999) : "Secondary cells and batteries for solar photovoltaic energy systems – General requirements and methods of test"

(« Accumulateurs pour systèmes de conversion photovoltaïques de l'énergie solaire – Prescriptions générales et méthodes d'essai »)

Cet essai d'endurance en cycles est une simulation accélérée du fonctionnement de l'accumulateur en système solaire photovoltaïque, effectué à 40 °C en soumettant les accumulateurs à un essai en deux parties, simulant une période de faible ensoleillement de type hivernal (cyclage peu profond à un faible état de charge), suivie d'une période d'ensoleillement élevé de type estival (cyclage peu profond à un état de charge élevé), conformément à l'illustration et aux étapes décrites ci-dessous.

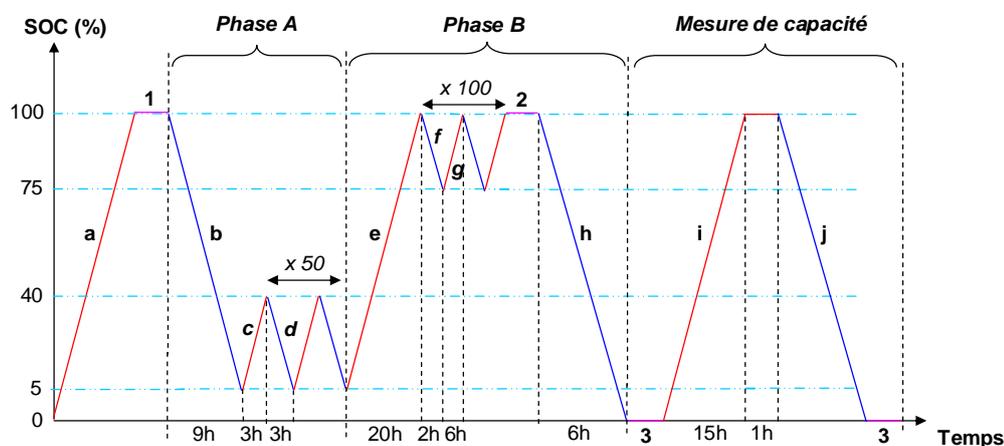


Figure 146. Schéma du protocole de cyclage selon la Norme CEI 61427.

- 1) Commencer l'essai avec un accumulateur pleinement chargé. Amener l'accumulateur à une température de 40 °C ± 3 °C et la stabiliser pendant 16 h (phases **a** et **1** dans la figure 146). Maintenir l'accumulateur à 40 °C ± 3 °C pendant toute la durée de l'essai.

Phase A : cyclage peu profond à un faible état de charge

- 2) Décharger la batterie de 95 % par rapport à la capacité nominale (C_{nom}) avec $I_d = I_{10}$ ($C_{10}/10$) pendant 9.5 heures (phase **b**).
- 3) Charger de 30 % par rapport à la capacité nominale (C_{nom}) avec $I_c = I_{10} * 1,03$ pendant 3 heures (phase **c**).
- 4) Décharger de 30 % par rapport à la capacité nominale (C_{nom}) avec $I_d = I_{10}$ pendant 3 heures (phase **d**).
- 5) Répéter alors les phases **c** et **d** 49 fois.
- 6) Charger la batterie jusqu'à un état de pleine charge en accord avec les instructions du fabricant (phase **e**). Lorsque aucune instruction n'est disponible, le tableau suivant peut être utilisé :

| Paramètres | Batteries plomb-acide |
|--------------------------|-----------------------|
| Courant de recharge max. | I_{10} |
| Tension de recharge max. | 2,40 V par élément |
| Temps de recharge max. | 24 heures |

Phase B : cyclage peu profond à un état de charge élevé

- 7) Décharger la batterie de 25 % par rapport à la capacité nominale (C_{nom}) avec un courant $I_d = I_{10}$ pendant 2 heures (phase f).
- 8) Charger avec un courant $I_c = I_{10}$ pendant 6 heures jusqu'à la même tension que celle utilisée précédemment pour la charge à la phase e (phase g).
- 9) Répéter alors les phases f et g 100 fois.
- 10) Refroidir la température à 20 °C et la stabiliser pendant 16 h (phase 2).
- 11) Effectuer une décharge résiduelle jusqu'à la tension finale spécifiée par le fabricant (phase h).

Test de capacité

- 12) Recharger entièrement la batterie avec un courant $I_c = I_{10}$ (phase i).
- 13) Déterminer la capacité mesurée (C_{mes}) en déchargeant la batterie à $I_d = I_{10}$ jusqu'à la tension finale spécifiée par le fabricant en mesurant la durée de décharge : « T » (en heures) (phase j).

$$C_{mes} = I_{10} * T$$

Fin du test

- 14) Renouveler le test jusqu'à ce que la capacité mesurée (C_{mes}) soit inférieure à 70 % de la capacité nominale (C_{nom}) :

$$C_{mes} = 0,7 * C_{nom}$$

- 15) Les valeurs de la capacité mesurée (C_{mes}) au stade 13) doivent être enregistrées et tracées en fonction du nombre de cycles par incréments de 150 cycles, une phase A plus une phase B comprenant en effet 150 cycles.

ANNEXE 11 : ACRONYMES ET SIGLES UTILISES

Figurent dans cette annexe tous les acronymes et sigles utilisés dans ce mémoire, ou communément rencontrés dans la littérature traitant des domaines ayant trait à cette étude. Passés dans le langage courant pour la plupart d'entre eux, il est bon d'en rappeler ici la signification d'origine. Pour les autres, ils sont un aperçu de ce qu'on appelle le « jargon » propre à chaque domaine spécifique, qu'il est donc utile de décoder ici.

(Classés par ordre alphabétique)

| | |
|-------------------------|--|
| AC / DC : | Alternating Current / Direct Current (<i>courant alternatif / courant continu</i>) |
| ADC : | Analog to Digital Converter (<i>convertisseur analogique-numérique</i>) |
| ADEME : | Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie |
| AGM : | Absorbed Glass Mat separator (<i>séparateur en fibre de verre microporeux absorbé</i>) |
| AIE : | Agence Internationale de l'Energie |
| AII : | Agence de l'Innovation Industrielle |
| ANN : | Artificial Neural Networks (<i>réseau de neurones artificiels</i>) |
| ANR : | Agence Nationale de la Recherche |
| ASCII : | American Standard Code for Information Interchange (<i>code standard pour l'échange d'information</i>) |
| BET : | méthode de Brunauer, Emmett et Teller |
| bit : | binary digit (<i>chiffre binaire</i>) |
| BMS : | Battery Management System (<i>système de management de batterie</i>) |
| CAN : | Convertisseur Analogique-Numérique |
| CDF : | Coup De Fouet |
| CEA : | Commissariat à l'Energie Atomique |
| CEAC : | Compagnie Européenne d'ACcumulateurs |
| CEI : | Commission Electrotechnique Internationale |
| CIB : | Consommation Intérieure Brute |
| CNRS : | Centre National de la Recherche Scientifique |
| DOD | Depth-Of-Discharge (<i>profondeur de décharge</i>) |
| DRX : | Diffraction de Rayons X |
| EEPROM : | Electrically Erasable Read Only Memory (<i>mémoire en lecture seule effaçable électriquement</i>) |
| EIS : | Electrochemical Impedance Spectroscopy (<i>spectroscopie d'impédance électrochimique</i>) |
| EMF : | ElectroMotive Force (<i>force électromotrice</i>) |
| ER : | Energies Renouvelables |
| FEM : | Force ElectroMotrice |
| GENEC : | Groupe pour les Energies Nouvelles de l'Etablissement de Cadarache |
| GES : | Gaz à Effet de Serre |
| GIEC : | Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat |
| HVD : | High Voltage Disconnect (<i>seuil haut de tension de déconnexion</i>) |
| HVR : | High Voltage Reconnect (<i>seuil haut de tension de reconnexion</i>) |
| IC : | Integrated Circuit (<i>circuit intégré</i>) |
| I²C : | Inter Integrated Circuit (<i>type de bus informatique</i>) |
| IEA : | International Energy Agency (<i>Agence Internationale de l'Energie</i>) |

Annexe 11. Acronymes et sigles utilisés

| | |
|----------------|--|
| IEEE : | Institute of Electrical and Electronics Engineers (<i>organisation professionnelle à but non lucratif ayant pour but de promouvoir la connaissance dans le domaine de l'ingénierie électrique</i>) |
| INED: | Institut National d'Etudes Démographiques |
| INES : | Institut National de l'Energie Solaire |
| ISEA : | Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe (<i>institut pour l'électronique de puissance et la propulsion électrique</i>) |
| I / O : | Input / Output (<i>entrée / sortie</i>) |
| IPCC : | Intergovernmental Panel on Climate Change (<i>commission intergouvernementale sur le changement du climat</i>) |
| IUPAC : | International Union of Pure and Applied Chemistry (<i>union internationale de la chimie pure et appliquée</i>) |
| LCD : | Liquid Crystal Display (<i>écran à cristaux liquides</i>) |
| LED : | Light Emitting Diode (<i>diode électroluminescente</i>) |
| LVD : | Low Voltage Disconnect (<i>seuil bas de tension de déconnexion</i>) |
| LVR : | Low Voltage Reconnect (<i>seuil bas de tension de reconnexion</i>) |
| MEB : | Microscope Electronique à Balayage |
| MLI : | Modulation de Largeur d'Impulsions |
| NAM : | Negative Active Material (<i>matière active négative</i>) |
| OCDE : | Organisation de Coopération et de Développement Economiques |
| PAM : | Positive Active Material (<i>matière active positive</i>) |
| PC : | Personal Computer (<i>ordinateur personnel</i>) |
| PhD : | Philosophiae Doctor (<i>doctorat</i>) |
| PIB : | Produit Intérieur Brut |
| PV : | PhotoVoltaïque |
| PWM : | Pulse Width Modulation (<i>modulation de largeur d'impulsions</i>) |
| RMS : | Root Mean Square (<i>racine de la moyenne des carrés dite valeur efficace</i>) |
| RAM : | Random Access Memory (<i>mémoire à accès aléatoire dite mémoire vive</i>) |
| ROM : | Read Only Memory (<i>mémoire à lecture seule dite mémoire morte</i>) |
| SEI : | Système d'Electrification Individuelle |
| SEM : | Scanning Electron Microscopy (<i>microscope électronique à balayage</i>) |
| SIE : | Spectroscopie d'Impédance Electrochimique |
| SHE : | Standard Hydrogen Electrode (<i>électrode normale à hydrogène</i>) |
| SHS : | Solar Home System (<i>système d'électrification individuelle</i>) |
| SOC : | State-Of-Charge (<i>état de charge</i>) |
| SOF : | State-Of-Function (<i>état de fonction</i>) |
| SOH : | State-Of-Health (<i>état de santé</i>) |
| SSE : | Saturated Sulphate Electrode (<i>électrode au sulfate mercureux saturé</i>) |
| Tep : | Tonne équivalent pétrole |
| UPS : | Uninterruptible Power Supply (<i>alimentation de puissance inintermittible</i>) |
| VRLA : | Valve Regulated Lead Acid battery (<i>batterie plomb-acide à régulation par soupape</i>) |
| WEC : | World Energy Council (<i>conseil mondial de l'énergie</i>) |
| XRD : | X-Ray Diffraction (<i>diffraction de rayons X</i>) |

ANNEXE 12 : GLOSSAIRE

Si un certain nombre de définitions ont été rappelées au cours de ce mémoire, celui-ci s'appuie également sur un certain nombre de termes supposés explicites afin d'en alléger la lecture. Aussi ce glossaire est-il l'occasion d'apporter quelques définitions et informations supplémentaires jugées utiles pour en améliorer la compréhension.

(Classés par ordre alphabétique)

Double couche électrochimique

La *double couche électrochimique* représente la distribution spatiale des espèces ioniques et des molécules de solvant orientées ou non à l'interface électrode métallique / électrolyte, et qui constituent, avec l'accumulation des charges portées par l'électrode, un condensateur. Par abus de langage, le terme de double couche ionique est parfois utilisé, le terme de double couche électronique correspondant quant à lui à une erreur de sémantique. La capacité associée, appelée capacité de double couche, est de l'ordre de 10 à 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

La première couche du côté de l'électrode est principalement occupée par des molécules d'eau et des contre-ions adsorbés à la surface, alignés sur le Plan Interne de Helmholtz (PIH). La seconde couche est réservée aux ions solvatés. Plusieurs modèles ont alors été proposés pour en décrire la répartition :

§ le modèle de Helmholtz (dit modèle de la couche « compacte ») pour lequel le centre des espèces ioniques est aligné sur un même plan, dit Plan Externe d'Helmholtz (PHE) ;

§ le modèle de Gouy - Chapman (dit modèle de la couche « diffuse ») pour lequel les ions qui forment la charge électrique de l'interface du côté solution ne sont plus localisés en totalité dans le plan de Helmholtz mais ont une distribution décroissante avec la distance de l'électrode ;

§ enfin le modèle de Stern qui est une combinaison des deux modèles précédents (*figure ci-dessous*), la capacité mesurée correspondant alors à la mise en série de la capacité de Helmholtz et de la capacité de Gouy - Chapman.

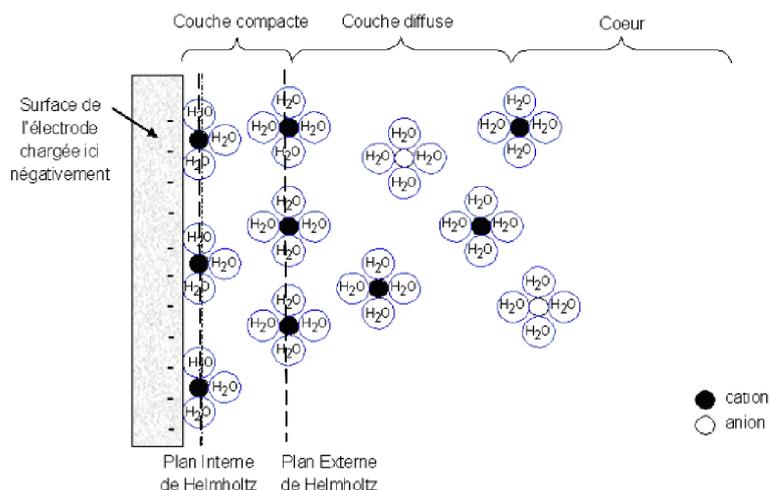


Figure 147. Illustration de la double couche électrochimique, d'après la référence [201, Ollivier et al., 2004].

Énergie fossile

On nomme *énergies fossiles*, ou encore combustibles fossiles, le charbon, le pétrole et le gaz. Cette forme d'énergie chimique contenue dans les matériaux du sous-sol provient de matière organique fossilisée, c'est-à-dire de la décomposition au fil du temps des restes de la flore et de la faune préhistoriques. Les combustibles fossiles fournissent actuellement près de 80% de l'énergie mondiale consommée, avec les problèmes de pollution qu'implique leur combustion, et de raréfaction de leurs réserves que la nature a produit en plusieurs millions d'années.

Énergie primaire

Les *énergies primaires* se composent de toutes les sources d'énergie disponibles dans la nature avant toute transformation. Pour autant, elles ne sont pas toujours utilisables directement et doivent, le plus souvent, être transformées en *énergies secondaires* (encore appelées *vecteurs énergétiques*) pour être stockées et/ou transportées, avant d'être enfin transformées en *énergies finales* au stade de l'utilisation.

On notera ici que l'énergie électrique est la principale énergie secondaire utilisée par l'Homme. Dans les statistiques de comparaison de la production et de l'utilisation de l'énergie, on a cependant l'habitude de considérer comme énergie primaire l'énergie électrique produite qui résulte de la première transformation, et comme énergie finale l'électricité mesurée au compteur de l'abonné quelle qu'en soit l'utilisation finale, car ce sont celles pour lesquelles on dispose de données chiffrées.

Énergie renouvelable

Une *énergie renouvelable* est une source d'énergie dont le gisement se reconstitue en permanence à un rythme au moins égal à celui de la consommation, répondant ainsi au principe fondamental du développement durable. La notion du rythme de consommation et de reconstitution est importante, une ressource comme la biomasse pouvant ainsi être considérée comme renouvelable ou ne pas l'être selon ces rythmes. Notons par ailleurs que si le concept d'énergie renouvelable est généralement lié à l'idée d'énergie "non polluante", il en est en toute rigueur distinct, le fait qu'une énergie se reconstitue n'impliquant pas que les déchets d'exploitation de cette énergie disparaissent.

Voici une présentation sommaire des différentes formes d'énergie renouvelable les plus communes :

§ *l'énergie solaire* : le Soleil constitue un gisement inépuisable à l'échelle humaine, et particulièrement bien réparti à l'échelle de la planète. Il peut être utilisé aussi bien dans la production d'eau chaude sanitaire ou de chauffage (filiale thermique) que dans la production d'électricité (filiales thermodynamique et photovoltaïque). L'énergie solaire est d'ores et déjà compétitive au niveau thermique, et bien que sa mise en œuvre reste chère pour ce qui est de la production électrique, celle-ci est également compétitive dans des zones dépourvues de réseaux électriques. Son principal défaut reste et restera son intermittence, nécessitant la mise en place de nouveaux modes de production et de consommation, comme la mise en place de réseaux hybrides (multi-sources), avec un enjeu majeur au niveau du stockage en ce qui concerne les systèmes autonomes ;

§ *l'énergie hydraulique (énergie gravitationnelle de l'eau)* : l'hydroélectricité est une technologie éprouvée, parvenue à maturité, qui est concurrentielle par rapport à d'autres sources d'énergie depuis de nombreuses années déjà. Cette énergie primaire a par ailleurs l'énorme avantage de pouvoir être stockée. Cependant, la plupart des pays développés utilisent déjà une grande partie de

leur potentiel hydro-électrique, de sorte qu'un maintien plus qu'une réelle hausse de la contribution de l'énergie hydraulique est à attendre ;

§ *l'énergie de la biomasse (bois, produits et déchets végétaux)* : comme l'hydraulique, cette énergie primaire a l'énorme avantage de pouvoir être stockée. Par ailleurs, il s'agit d'une source d'énergie polyvalente, dans la mesure où elle peut servir à produire de l'électricité, de la chaleur, ou encore du combustible pour le transport. Toutefois, pour être considérée comme renouvelable et ne pas avoir d'incidence sur le taux de gaz à effet de serre, il faut veiller à ce que la vitesse de consommation de la biomasse soit inférieure ou égale à celle de sa reconstitution. Un équilibre fragile est donc à trouver pour ne pas conduire à des déforestations massives dont les conséquences seraient tout aussi dramatiques que l'utilisation massive des énergies fossiles ;

§ *l'énergie éolienne* : la force du vent transformée en énergie mécanique peut être utilisée soit directement (pompage ou broyage par exemple), soit transformée en électricité via une génératrice qui est aujourd'hui son utilisation la plus répandue. Si la force du vent représente un gisement limité qui ne peut être utilisé que de façon intermittente et aléatoire, son apport pourrait néanmoins atteindre 10 % de la production électrique mondiale et être ainsi tout à fait significatif dans le but de réaliser des économies de combustibles. Comme pour l'énergie solaire, son intermittence nécessite une approche plus complexe dans la façon de produire et de consommer, avec à nouveau un rôle essentiel à jouer par le stockage dans le cas des systèmes autonomes ;

§ *l'énergie géothermique* ; il s'agit de l'exploitation de la chaleur naturelle des couches profondes de l'écorce terrestre, extraite des eaux chaudes ou de la vapeur présente dans certaines parties de la Terre, et d'ores et déjà utilisée pour le chauffage de locaux ou encore la production d'électricité. Bien que non inépuisables, ces ressources sont suffisamment grandes pour pouvoir être considérées comme renouvelables. Enfin, si le potentiel estimé de cette énergie est relativement faible par rapport aux besoins en énergie dans le monde, elle peut néanmoins constituer une solution compétitive et très peu polluante dans les sites les plus favorables.

Livre blanc

Un *livre blanc* est un document officiel publié par un gouvernement ou une organisation internationale afin de rendre officiel un ensemble de propositions dans des domaines politiques spécifiques. Il a souvent pour objet de faire des propositions à long terme, et constitue l'instrument de leur mise au point.

Oxydoréduction

Les réactions d'*oxydoréduction*, dites aussi réactions électrochimiques, sont des processus chimiques accompagnés par *des transferts d'électrons*. Les termes « *oxydation* » et « *réduction* » sont très anciens et leur définition respective a d'ailleurs évolué entre temps, si bien qu'il est intéressant de commencer par en rappeler ici l'origine.

Le terme « *oxydation* » remonte à Lavoisier qui a découvert l'élément oxygène au 18^{ème} siècle. Dans sa définition initiale, l'oxydation correspond alors à la combinaison d'un élément avec l'oxygène. Le terme « *réduction* » tiré de la métallurgie, signifie quant à lui à l'origine l'extraction d'un métal de son oxyde. Si les chimistes ont longtemps utilisé ces termes selon leur signification originelle, il est apparu par la suite que les réactions considérées dans chacune de ces définitions constituaient en réalité des cas particuliers d'un ensemble plus vaste de réactions tout à fait analogues. Le terme « *oxydation* » a ainsi pris une signification plus étendue en le rendant indépendant de l'élément oxygène et en l'associant à *une perte d'électrons*. De même, le terme « *réduction* » a été généralisé en le rendant indépendant des métaux et correspond désormais à un *gain d'électrons*. Si on associe

parfois le terme « *réduction* » à la réduction du degré d'oxydation d'un composant suite à un gain d'électron(s), cette définition relève donc uniquement d'un procédé mnémotechnique.

Aujourd'hui, il serait ainsi plus explicite de nommer les réactions d'oxydation des réactions *exoélectroniques*, et les réactions de réduction des réactions *endoélectroniques*, en permettant de souligner ainsi la notion du transfert électronique qui en est à la base.

Enfin, il est intéressant de souligner ici qu'il n'existe pas de réactions d'oxydation isolées ni de réactions de réduction isolées, mais seulement des réactions d'oxydoréduction où oxydation et réduction sont couplées : l'oxydation produit autant d'électrons que la réduction peut en consommer. Si le langage semble parfois contredire ce fait, c'est seulement parce que l'on porte alors une attention particulière à l'une des deux demi-réactions qui est malgré tout couplée à une autre. Dans le cas des accumulateurs électrochimiques, la dissociation entre les deux demi-réactions est d'autant plus vite faite que celles-ci se déroulent sur chacune des deux électrodes, chacune étant pour autant couplée à l'autre.

Semi-conducteur

Le comportement des semi-conducteurs peut être vu comme un cas intermédiaire entre celui des isolants et celui des conducteurs, dont les comportements respectifs sont expliqués par le modèle des bandes d'énergie. Classiquement, les électrons tournent autour des noyaux atomiques. La mécanique quantique enrichit cette description de l'atome en démontrant que les orbites des électrons sont d'énergie quantifiée, c'est-à-dire de valeur discrète, les électrons devant ainsi recevoir une certaine quantité d'énergie (celle d'un photon par exemple) pour passer d'une orbite de basse énergie à un niveau d'énergie supérieur, ou libérer une certaine quantité d'énergie pour passer au contraire d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur (principe du laser).

La matière constituée d'atomes présente ainsi des bandes d'énergie, séparées par des bandes dites interdites. On appelle « *bande de valence* » la bande de plus haute énergie saturée en électrons et « *bande de conduction* » la bande de plus haute énergie non saturée, ces deux bandes étant séparées par une bande interdite avec un certain gap d'énergie nommé « *band gap* » (E_g). Les *isolants électriques* correspondent aux matériaux dont la bande de conduction est vide et pour lesquels $E_g > 5\text{eV}$ (généralement autour de 10 eV). Ainsi les électrons de la matière sont liés aux atomes et les électrons ne peuvent pas rejoindre la bande de conduction en raison du gap d'énergie trop important. Les électrons ne sont donc pas en mesure de se déplacer et empêchent ainsi toute circulation d'un courant électrique. Les *conducteurs électriques* présentent une bande de conduction non vide, de sorte qu'ils présentent des électrons totalement libres de circuler et permettent le passage d'un courant. Enfin, les *semi-conducteurs* présentent une bande de conduction vide mais avec une bande interdite d'énergie de gap faible, $E_g < 5\text{eV}$ (généralement autour de 1 eV). Les électrons sont ainsi en mesure, à condition d'absorber une quantité d'énergie au moins égale à celle du gap, de franchir la bande interdite et de se retrouver au niveau de la bande de conduction. Notons que le départ de ces électrons crée au sein de la bande de valence des « trous positifs », eux-mêmes capables de se déplacer et transformant ainsi la bande de valence elle-même en une bande de conduction. Deux bandes participent alors à la conduction électrique, avec des porteurs de charges négatifs (de type N) et des porteurs de charges positifs (de type P). Les semi-conducteurs se comportent ainsi comme des isolants tant que l'énergie arrivant sur le matériau est inférieure à celle du gap, et comme des conducteurs dès lors que cette énergie est égale ou supérieure à celle du gap (si des photons d'énergie suffisante sont absorbés, ou encore si la température augmente).

Principe de fonctionnement des cellules PV au silicium

Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de deux types de *semi-conducteurs* à base de silicium, très présent à la surface du globe (28 % de l'écorce terrestre) et matériau de base de l'industrie électronique. S'il s'agit à l'état pur d'un *isolant*, puisque son atome possède 4 électrons de valence qui sont tous utilisés pour la liaison avec les autres atomes, une préparation spécifique dite de *dopage* permet de transformer le silicium en un très bon semi-conducteur. Cette opération consiste à lui injecter des impuretés possédant un nombre d'électrons de valence tout juste inférieur⁴⁹ ou supérieur⁵⁰ aux 4 électrons du silicium. On obtient ainsi respectivement un semi-conducteur de type P possédant un déficit d'électrons, dit aussi excès de « trous » ou encore de « charges positives », et un semi-conducteur de type N possédant un excès d'électrons.

Il est bon de souligner ici que les nombres de protons du noyau et d'électrons périphériques du silicium comme ceux des impuretés étant équivalents, une zone P comme une zone N sont initialement électriquement neutres. En revanche, en créant une jonction avec les deux types de semi-conducteur N et P, jonction dite PN⁵¹, des électrons excédentaires migrent spontanément de la zone N à la zone P cherchant ainsi à perdre leur énergie. La zone N devient alors électriquement positive (comptant plus de protons que d'électrons) et la zone P électriquement négative (comptant plus d'électrons que de protons). Une différence de potentiel se crée ainsi entre les deux zones, qui tend à ramener les électrons vers la zone N, et un équilibre s'installe. Lorsque le rayonnement solaire arrive sur une cellule photovoltaïque ainsi constituée de deux zones N et P (*Figure 148*), une première partie de celui-ci est réfléchi, une seconde passe à travers l'épaisseur de la cellule, et une troisième enfin est absorbée. Les photons absorbés sont ceux dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie nécessaire pour libérer des électrons, dont le départ s'accompagne par la création d'un « trou » : on obtient ce qu'on appelle des « paires d'électron-trou ». C'est à ce stade qu'intervient le rôle de la jonction PN. En effet, pour recueillir un courant électrique, il est nécessaire de séparer ces paires de charges électriques de signes opposés, ce que permet le champ électrique obtenu grâce à la jonction PN.

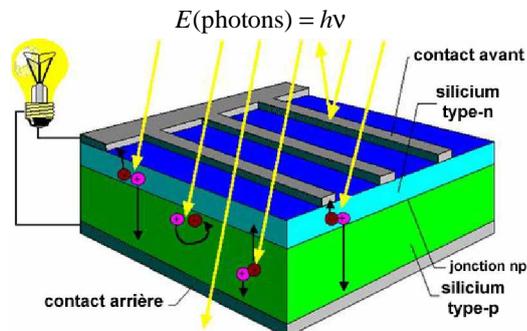


Figure 148. Schéma d'une photopile [202].

Un électron qui se déplace laisse à sa place un trou, permettant à un autre électron de prendre sa place. Les électrons migrent ainsi de proche en proche et les trous semblent pareillement se déplacer dans le cristal en tant que charges positives. Toutefois, il est important de bien comprendre que l'existence de ces trous se limite uniquement au cristal. Enfin, le dessus et le dessous du semi-conducteur sont couverts de contacts métalliques pour collecter l'électricité générée, sous forme de grille à l'avant pour laisser passer la lumière et d'une couche métallique continue à l'arrière.

⁴⁹ Dopage P, de bore par exemple.

⁵⁰ Dopage N, de phosphore par exemple.

⁵¹ En pratique, une jonction PN utilisable ne peut en fait être créée qu'en insérant différentes impuretés dans différentes parties d'un seul et même cristal.

Productivité et coût d'un système photovoltaïque

Les chiffres donnés ici doivent être considérés comme des ordres de grandeur, valables uniquement en première approximation.

La puissance reçue par un module est de l'ordre de 1000 W/m² dans des conditions optimales. La puissance moyenne produite par les modules actuels au silicium est de l'ordre de 100 Wc/m², le Wc étant précisément défini pour une énergie reçue de 1000 W/m². Ces chiffres permettent de donner une estimation de la surface du système : compter 25 m² pour 2,5 kWc. L'apport solaire étant intermittent, il est important de traduire ces valeurs de puissance en terme d'énergie. L'énergie journalière moyenne reçue est de l'ordre de 3 à 5 kWh/m².jour du nord au sud, de 3 à 7 kWh/m².jour d'hiver en été, qui permettent de produire de 0,3 à 0,7 kWh/m².jour (10 % de rendement...). Il est toutefois préférable de parler en énergie annuelle afin de lisser les différences. On peut alors retenir en première approximation qu'un module permet de produire annuellement 1 kWh/Wc.an, soit encore 100 kWh/m².an. Les besoins électriques d'une maison individuelle (éclairage et autre usage, à l'exclusion du chauffage et de l'eau chaude sanitaire) de 4 personnes, représentent environ 2500 kWh/an : un système photovoltaïque de 25 m² soit de 2,5 kWc peut satisfaire cette consommation.

L'investissement actuel pour une installation PV est de l'ordre de 3 €/Wc (installation non comprise mais actuellement prise en charge par des subventions). Il faut donc compter 7500 € pour un système de 25 m² ou 2,5 kWc. Il faut compter le double pour un système intégré au bâti, et de l'ordre de 9 à 12 €/Wc pour le cas des sites isolés (batteries, etc.). En considérant le tarif de rachat annoncé en mai 2006 (0,3 €/kWh pour les systèmes simples et 0,55 €/kWh pour les systèmes intégrés au bâti), il faut donc compter 10 ans en moyenne pour assurer un retour sur investissement : 3 €/Wc produisant 1 kWh/Wc racheté 0,3 €/kWh. Pour un système de 25 m² ou 2,5 kWc produisant 2500 kWh/an, le système rapporte à l'utilisateur en moyenne 750 €/an. On notera ici que le retour sur investissement est quasi-identique pour un système intégré au bâti bien que 2 fois plus cher à l'investissement puisque le tarif de rachat est alors pratiquement doublé.

Références

REFERENCES

-
- [1] F. Jacob, *“La Souris, la Mouche et l’Homme”* aux éditions Odile Jacob (2000).
- [2] Sites Internet de l’AIE (Agence Internationale de l’Energie) et de l’OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) : <http://www.iea.org/> et http://www.oecd.org/departement/0,2688,fr_2649_34669_1_1_1_1_1,00.html.
- [3] Site Internet de la Commission européenne : http://epp.eurostat.cec.eu.int/portal/page?_pageid=1090,30070682,1090_33076576&_dad=portal&_schema=PORTAL.
- [4] Site Internet de l’Université de Sherbrooke au Canada : <http://perspective.usherbrooke.ca/bilan/BMEncyclopedie/BMPresentation.jsp>.
- [5] *“Energies, comprendre pour choisir”*, Ministère de l’Economie, des Finances et de l’Industrie (2003).
- [6] *“Key World Energy Statistics”*, IEA, (2005).
- [7] INED (Institut National d’Etudes Démographiques), *Population et Sociétés* n° 412 (2005).
- [8] B. Wiesenfeld, *“L’énergie en 2050 – Nouveaux défis et faux espoirs”*, EDP Sciences, (2005).
- [9] Site Internet de l’IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) et du GIEC (Groupe d’experts Intergouvernemental sur l’Evolution du Climat) : <http://www.ipcc.ch/>.
- [10] Site Internet du WEC (World Energy Council) : <http://www.worldenergy.org/wec-geis/default.asp>.
- [11] RDTinfo, Magazine de la recherche européenne, Numéro 48, février (2006).
- [12] « Livre blanc sur les énergies », présenté par N. Fontaine, Ministre déléguée à l’Industrie, Novembre (2003).
- [13] D.W. Aitken, Livre Blanc, *“Transitioning to a Renewable Energy Future”*, ISES (International Solar Energy Society), (2003).
- [14] Livre blanc - Communication de la Commission – *“Énergie pour l’avenir: les sources d’énergie renouvelables - Livre blanc établissant une stratégie et un plan d’action communautaires”*, novembre (1997).
- [15] B. Dessus, F. Pharabod, *“L’énergie solaire”*, Que sais-je ?, N°1294, 2^{ème} édition (2002).
- [16] J.-L. Bobin, H. Nifenecker, C. Stéphan, *“L’énergie dans le monde : bilan et perspectives”*, Société française de Physique, EDP Sciences (2001).
- [17] P. Malbranche, O. Dieudonné, C. Jaussaud, J.-P. Joly, A. Million, J.-M. Nunzi, P. Boulanger, D. Desmettre, *“L’énergie solaire”*, Les clefs du CEA N°44, Hiver (2000-2001).
- [18] D. Desmettre, F. Mattera, *“Petit mémento sur les batteries à usage solaire”*, (2002).

- [19] F. Rouquérol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquérol, *"Texture des matériaux pulvérulents ou poreux"*, Techniques de l'Ingénieur P1050, Mars (2003).
- [20] C.V. D'Alkaine, A. Carubelli, M.C. Lopes, *"Negative plate discharge in lead acid batteries. Part I: General analysis, utilisation and energetic coefficients"*, Journal of Applied Electrochemistry Vol-30 (2000) p. 585-590.
- [21] M. Dimitrov, D. Pavlov, *"Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of the positive active mass of lead acid batteries"*, Journal of Power Sources Vol-93 (2001) p. 234-257.
- [22] D. Pavlov, *"Formation of lead-acid batteries and structure of positive and negative active masses"*, Chapter 3 of the book edited by D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, *"Valve-regulated lead-acid batteries"* (2004) p. 37-108.
- [23] O. Caumont, P. Le Moigne, C. Rombaut, X. Muneret, P. Lenain, *"Energy gauge for lead-acid batteries in electric vehicles"*, IEEE Transactions on Energy Conversion Vol-15 N°3 (2000) p. 354-360.
- [24] A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, *"The aggregate-of-spheres ('kugelhauffen') model of the PbO₂/PbSO₄ electrode"*, Journal of Power Sources Vol-30 (1990) p. 209-226.
- [25] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *"Recommendations for the characterization of porous solids"*, IUPAC, Pure and Applied Chemistry Vol-66 N°8 (1994) p. 1739-1758.
- [26] D. Pavlov, E. Bashtavelova, *"A model of the structure of the positive lead-acid battery active mass"*, Journal of the Electrochemical Society Vol-131 (1984) p. 1468-1476.
- [27] D. Pavlov, E. Bashtavelova, *"Structural properties of the PbO₂ active mass determining its capacity and the "breathing" of the positive plate during cycling"*, Journal of the Electrochemical Society Vol-133 (1986) p. 241-248.
- [28] D. Pavlov, I. Balkanov, *"Orthorhombic PbO formation during the discharge of lead acid batteries PbO₂ active mass"*, Journal of the Electrochemical Society Vol-134 (1987) p. 2390-2398.
- [29] D. Pavlov, G. Petkova, M. Dimitrov, M. Shiomi, M. Tsubota, *"Influence of fast charge on the life cycle of positive lead-acid battery plates"*, Journal of Power Sources Vol-87 (2000) p. 39-56.
- [30] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, *"Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries"*, Journal of Power Sources Vol-141 (2005) p. 316-325.
- [31] H. Bode, *"Lead acid batteries"*, translated by R.J. Brodd and K.V. Kardesch, sponsored by The Electrochemical Society, INC., Princeton, New Jersey, John Wiley & Sons, New York · London · Sydney · Toronto (1977).
- [32] L.T. Lam, I.G. Mawston, D. Pavlov, D.A.J. Rand, *"Aspects of lead/acid battery manufacture and performance"*, Journal of Power Sources Vol-48 (1994) p. 257-268.
- [33] L.A. Beketaeva, K.V. Rybalka, *"Structural changes in the active mass of the negative electrode of the lead/acid battery during charging"*, Journal of Power Sources Vol-32 (1990) p. 143-150.

- [34] W. Mindt, *“Electrical properties of electrodeposited PbO₂ films”*, Journal of the Electrochemical Society Vol-116 (1969) p. 1076-1080.
- [35] D. Pavlov, I. Balkanov, T. Halachev, P. Rachev, *“Hydration and amorphization of active mass PbO₂ particles and their influence on the electrical properties of the lead-acid battery positive plate”*, Journal of the Electrochemical Society Vol-136 N°11 (1989) p. 3189-3197.
- [36] D. Pavlov, *“The lead-acid battery lead dioxide active mass: a gel-crystal system with proton and electron conductivity”*, Journal of the Electrochemical Society Vol-139 N°11 (1992) p. 3075-3080.
- [37] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *“Thermal degradation of α - and β -PbO₂ and its relationship to capacity loss”*, Journal of Power Sources Vol-85 (2000) p. 56-58.
- [38] C. Brissaud, G. Reumont, J.P. Smaha, J. Foct, *“Structural and morphological study of damage in lead/acid batteries during cycling and floating tests”*, Journal of Power Sources Vol-64 (1997) p. 117-122.
- [39] P. Rüetschi, *“Influence of crystal structure and interparticle contact on the capacity of PbO₂ electrodes”*, Journal of the Electrochemical Society Vol-139 (1992) p. 1347-1351.
- [40] D.W.H. Lambert, J.E. Manders, R.F. Nelson, K. Peters, D.A.J. Rand, M. Stevenson, *“Strategies for enhancing lead-acid battery production and performance”*, Journal of Power Sources Vol-88 (2000) p. 130-147.
- [41] T.F. Young, L.A. Blatz, *“The variation of the properties of electrolytic solutions with degrees of dissociation”*, Chemical Review Vol-44 (1949) p. 93-115.
- [42] A.K. Covington, I.V. Dobson, W.F.K. Wynne-Jones, *“Stoichiometric activity coefficients of sulphuric acid and the standard potentials of the lead dioxide/lead sulphate and mercury/mercurous sulphate electrodes at 25°C”*, Transactions of the Faraday Society Vol- 61 (1965) p. 2050-2056.
- [43] W.H. Beck, R. Lind, W.F.K. Wynne-Jones, *“The behaviour of the lead dioxide electrode - Part 2. The irreversible discharge of the lead accumulator”*, Transactions of the Faraday Society Vol-50 (1954) p. 147-152.
- [44] Z.I. Takehara, *“Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery”*, Journal of Power Sources Vol-85 (2000) p. 29-37.
- [45] D. Pavlov, G. Petkova, *“Phenomena that limit the capacity of the positive lead acid battery plates - II. Electrochemical impedance spectroscopy and mechanism of discharge of the plate”*, Journal of the Electrochemical Society Vol-149 (2002) p. 654-661.
- [46] C.V. D'Alkaine, A. Carubelli, M.C. Lopes, *“The kinetic mechanism of the PbO₂ discharge of the lead/acid positive plates”*, Journal of Power Sources Vol-64 (1997) p. 111-115.
- [47] C.V. D'Alkaine, R.P. Impinisi, A. Carubelli, *“Positive tubular plates of the lead-acid battery - General analysis of the discharge process”*, Journal of Power Sources Vol-113 (2003) p. 293-300.
- [48] C.V. D'Alkaine, R.P. Impinisi, J.R. Rocha, *“Pasted positive plate of lead-acid battery. General analysis of discharge process”*, Journal of Power Sources Vol-116 (2003) p. 203-210.

- [49] B. Culpin, D.A.J. Rand, *“Failure modes of lead/acid batteries”*, Journal of Power Sources Vol-36 (1991) p. 414-438.
- [50] P. Rüetschi, *“Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries”*, Journal of Power Sources Vol-127 (2004) p. 33-44.
- [51] H.A. Catherino, F.F. Feres, F. Trinidad, *“Sulfation in lead-acid batteries”*, Journal of Power Sources Vol-129 (2004) p. 113-120.
- [52] D. Pavlov, I. Pashmakova, *“Influence of the size of PbSO₄ crystals on their solubility and the significance of this process in the lead-acid battery”*, Journal of Applied Electrochemistry Vol-17 (1987) p.1075-1082.
- [53] F. Mattera, D. Benchetrite, D. Desmettre, J.-L. Martin, E. Potteau, *“Irreversible sulphation in photovoltaic batteries”*, Journal of Power Sources Vol-116 (2003) p. 248-256.
- [54] D.U. Sauer, *“Modelling of local conditions in flooded lead/acid batteries in photovoltaic systems”*, Journal of Power Sources Vol-64 (1997) p. 181-187.
- [55] F. Mattera, D.U. Sauer, D. Desmettre, M. Rosa, *“Acid stratification and vertical current distribution: an experimental and theoretical explanation of a major ageing effect of lead-acid batteries in PV systems”*, Extended Abstract for LABAT'99, Sofia (1999) p. 181-184
- [56] D.U. Sauer, J. Garche, *“Optimum battery design for applications in photovoltaic systems – theoretical considerations”*, Journal of Power Sources Vol-95 (2001) p. 130-134.
- [57] F. Mattera, D. Desmettre, J.-L. Martin, P. Malbranche, *“Characterisation of photovoltaic batteries using radio element detection: the influence and consequences of the electrolyte stratification”*, Journal of Power Sources Vol-113 (2003) p. 400-407.
- [58] D. Pavlov, *“Effect of corrosion layer on phenomena that cause premature capacity loss in lead/acid batteries”*, Journal of Power Sources Vol-48 (1994) p. 179-193.
- [59] T.G. Chang, *“Structural changes of positive active mass material in lead-acid batteries in deep-discharge cycling”*, Journal of the Electrochemical Society Vol-131 (1984) p. 1755-1762.
- [60] P. Lailler, F. Zaninotto, S. Nivet, L. Torcheux, J.-F. Sarrau, J-P. Vaurijoux, D. Devilliers, *“Study of the softening of the positive active-mass in valve-regulated lead-acid batteries for electric-vehicle applications”*, Journal of Power Sources Vol-78 (1999) p. 204-213.
- [61] E. Meissner, *“How to understand the reversible capacity decay of the lead dioxide electrode”*, Journal of Power Sources Vol-78 (1999) p. 99-114.
- [62] K. Mamadou, *“Etude d'une chaîne de conversion photovoltaïque”*, Rapport de stage de 3^{ème} année de l'ESIM effectué au Laboratoire d'Intégration des Systèmes du CEA, (2005).
- [63] IEA Report, *“Use of photovoltaic power systems in stand-alone and island applications. Task 3 : Management of storage batteries used in stand alone photovoltaic power systems”*, (2002).

- [64] D.J. Spiers, A.D. Rasinkoski, "Predicting the service lifetime of lead/acid batteries in photovoltaic systems", *Journal of Power Sources* Vol-53 (1995) p. 245-253.
- [65] D.U. Sauer, G. Bopp, M. Bächler, W. Höhe, A. Jossen, P. Sprau, B. Willer, M. Wollny, "What happens to batteries in PV systems or Do we need one special battery for solar applications ?", 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, (1997) p. 1-6.
- [66] D. Benchetrite, "Optimisation de la recharge des accumulateurs au plomb à usage photovoltaïque", Thèse de Doctorat de l'Université de Picardie Jules Verne, Spécialité Electrochimie, soutenue le 14 septembre 2004.
- [67] E.P. Usher, M.M.D. Ross, IEA Report, "Stand-alone applications. Task 3 : Recommended practices for charge controllers", (1997).
- [68] A.V. Colin, F. Bonino, M. Lazzani, B. Scrosati, "Modern batteries, an introduction to electrochemical power sources" (1984).
- [69] D.U. Sauer, G. Bopp, A. Jossen, J. Garche, M. Rothert, M. Wollny, "State of charge – What do we really speak about ?", INTELEC'99, Copenhagen (1999).
- [70] E. Meissner, G. Richter, "Battery monitoring and electrical energy management precondition for future vehicle electric power systems", *Journal of Power Sources* Vol-116 (2003) p. 79-98.
- [71] J. Garche, "Advanced battery system – the end of the lead-acid battery ?", *Physical Chemistry Chemical Physics* Vol-3 (2001) p. 356-367.
- [72] Norme NF C 58-510, "Batteries d'accumulateurs au plomb destinées au stockage de l'énergie électrique d'origine photovoltaïque", (1992) p. 1-17.
- [73] C.V. D'Alkaine, M.A. Santanna Dos Santos, "The energetic coefficient in lead/acid battery positive plates", *Journal of Power Sources* Vol-30 (1990) p.153-158.
- [74] C.V. D'Alkaine, A. Carubelli, H.W. Fava, A.C. Sanhueza, "Relation between energetic and utilization coefficients in the positive plates of automotive lead/acid batteries", *Journal of Power Sources* Vol-53 (1995) p. 289-292.
- [75] N.F. Compagnone, "A new equation for the limiting capacity of the lead/acid cell", *Journal of Power Sources* Vol-35 (1991) p. 97-111.
- [76] International Electrochemical Commission N°254 (1987).
- [77] P.E. Baikie, M.I. Gillibrand, K. Peters, "The effect of temperature and current density on the capacity of lead-acid battery plates", *Electrochimica Acta* Vol-17 (1972) p. 839-844.
- [78] D. Mayer, S. Biscaglia, "Use of the modeling lead-acid battery operation for the development of a state of charge meter", 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon, Portugal (1991) p. 1209-1213.
- [79] J.B. Copetti, F. Chenlo, "Lead/acid batteries for photovoltaic applications. Test results and modelling", *Journal of Power Sources* Vol-47 (1994) p. 109-118.

- [80] R. Giglioli, A. Buonarota, P. Menga, M. Ceraolo, "Charge and discharge fourth order dynamic model of the lead acid battery", 10th Electric Vehicle Symposium (EVS-10), Hong Kong (1990) p. 371-382.
- [81] B. Spotniz, "Counting the amp hours", Batteries & Energy Storage Technology (2004) p. 49-55.
- [82] S. Piller, M. Perrin, A. Jossen, "Methods for state-of-charge determination and their applications", Journal of Power Sources Vol-96 (2001) p. 113-120.
- [83] V. Pop, H.J. Bergveld, P.H.L. Notten, P.P.L. Regtien, "State-of-the-art of battery state-of-charge determination", Institute of Physics Publishing, Measurement Science and Technology Vol-16 (2006) p. 93-110.
- [84] M. Kim, E. Hwang, "Monitoring the battery status for photovoltaic systems", Journal of Power Sources Vol-64 (1997) p. 193-196.
- [85] C.W. Chao, S.P. Lin, Y.Y. Wang, C.C. Wan, J.T. Yang, "Continuous monitoring of acid stratification during charge/discharge by holographic laser interferometry", Journal of Power Sources Vol-55 (1995) p. 243-246.
- [86] J.D. Weiss, B.R. Stallard, M.J. Garcia, "Using optical absorption to measure the state of charge of lead-acid batteries", Society of Photo-Optical Instrumentations Engineers Vol-12 (1998) p. 3254-3259.
- [87] O.D. Cortazar, V. Feliu, "A simple and robust fiber optics system for measuring the lead-acid battery state-of-charge", Journal of Power Sources, Article in Press (2006).
- [88] M. Rothert, "The SOC-sensor : a new acid density sensor for lead acid batteries", ISET document (Institut für Solare Energieversorgungstechnik) (1996).
- [89] C. Armenta-Deu, T. Donaire, "Determination of an ageing factor for lead/acid batteries. 1. Kinetic aspects", Journal of Power Sources Vol-58 (1996), p. 123-133.
- [90] B. Swakacs, "Let's learn about... battery finishing", Batteries International (1996) p. 100-101.
- [91] J. Robert, J. Alzieu, "Accumulateurs au plomb", Techniques de l'Ingénieur D3352 (2004).
- [92] P.J. Blood, S. Sotiropoulos, "An electrochemical technique for state-of-charge (SOC) probing of positive lead-acid battery plates", Journal of Power Sources Vol-110 (2002) p. 96-106.
- [93] I.R. Hill, E.E. Andrukaitis, "Non-intrusive measurement of the state-of-charge of lead-acid batteries using wire-wound coils", Journal of Power Sources Vol-103 (2001) p. 98-112.
- [94] P.R. Stevenson, US Patent No 5 093 624 (1992).
- [95] D. Limuti, J.M. Ross, T.L. Churchill, US Patent No 5 132 626 (1992).
- [96] J.F. Beutler, B.J. Burreson, W.A. van Schalkwijk, D.F. Flagg, G.A. Kromholtz, J.J. Green, US Patent No 5 537 042 (1996).

- [97] M. Perrin, *“Contribution à l'amélioration des batteries au plomb fermées pour l'application au véhicule électrique”*, Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy I, Spécialité Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux, soutenue le 09 novembre 2001.
- [98] E. Michel, B. Monvert, Mc Carthy, N. Vela, P. Lenain, *“New battery charge control for PV systems”*, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000).
- [99] D.U. Sauer, *“Programme documentation for calculation of state of charge (SOC)”*, Documentation by Fraunhofer ISE (1998) p. 1-13.
- [100] R. Weiss, J. Appelbaum., *“Battery state of charge determination in photovoltaic systems”*, Journal of the Electrochemical Society Vol-129 No. 9 (1982) p. 1928-1933.
- [101] F. Krim, *“Design and implementation of a novel microcontroller-based battery charge controller for maximum-power operation of stand-alone photovoltaic power system”*, Journal of Elec. Comput. Eng. Vol-27 N°2 (2002) p. 55-59.
- [102] M. Kitagawa, H. Shibuya, J. Takehara, N. Kasagi, N. Okubo, *“Development of battery state of charge indicator for electric vehicles”*, Electric Vehicle Symposium Vol-12 N°11 (1994) p. 293-302.
- [103] T. Okoshi, K. Yamada, T. Hirasawa, A. Emori, *“Battery condition monitoring (BMC) technologies about lead-acid batteries”*, Journal of Power Sources, Short Communication (2006).
- [104] C.E. Barbier, H.L. Meyer, B. Nogarede, S. Bensaoud, *“A battery state of charge indicator for electric vehicle”*, ImechE C481/021 (1994) p. 29-34.
- [105] S. Nugues, *“Mesure de l'état de charge d'une batterie par coulométrie corrigée par impédancemétrie”*, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Spécialité Génie Electrique, soutenue le 09 octobre 1996.
- [106] S.K. Song, K.H. Kim, S.C. Oh, *“A dynamic state-of-charge model for electric vehicle”*, Proceedings of the 12th International Electric Vehicle Symposium Vol-2 (1994) p. 519-527.
- [107] E. Karden, P. Mauracher, A. Lohner, *“Battery management system for energy-efficient battery operation : strategy and practical experience”*, Proceedings of the 13th International Electric Vehicle Symposium Vol-2 (1996) p. 91-100.
- [108] J.-F. Riutort, E. Rulliere, E. Toutain, *“An improved coulometric gauge for electric vehicles”*, EVT'95, A weva conference for electric vehicle research, development and operation Vol-7 (1995) p. 7-16.
- [109] Q. Guoguang, L. Jianming, J. Hang, *“A new battery state of charge indicator for electric vehicles”*, Electric Vehicle Symposium Vol-13 N°2 (1996) p. 631-635.
- [110] Y. Cadirci, Y. Özkazanç, *“Microcontroller-based on-line state-of-charge estimator for sealed lead-acid batteries”*, Journal of Power Sources Vol-129 (2004) p. 330-342.
- [111] H. Smimite, *“Etude du comportement et gestion d'une batterie au plomb à recombinaison équipant un véhicule électrique”*, Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II, Spécialité Génie Electrique, soutenue le 27 novembre 1997.

- [112] J. Alzieu, H. Smimite, C. Glaize, *“Improvement of intelligent battery controller : state-of-charge indicator and associated functions”*, Journal of Power Sources Vol-67 (1997) p. 157-161.
- [113] J. Alzieu, F. Christian, H. Smimite, *“Procédé de détermination de l'énergie disponible dans une batterie notamment de véhicule électrique et jauge mettant en œuvre ce procédé”*, Brevet 2 754 395, déposé le 03.10.96.
- [114] J. Alzieu, P. Gagnol, H. Smimite, *“Development of an on-board charge and discharge management system for electric-vehicle batteries”*, Journal of Power Sources Vol-53 (1995) p. 327-333.
- [115] R. Perez, *“Lead-acid battery state of charge vs. Voltage”*, Home Power Vol-36 (1993) p. 66-69.
- [116] F. Hoffart, *“Charge indicator gauges lead-acid batteries”*, Design Ideas EDN (1999) p. 102-103.
- [117] H. Laig-Hoerstebroek, E. Meissner, D. Uebermeier, U. Dirker, K. Michels, US Patent 6,163,133, granted 19.12.2000, filed 30.10.1998.
- [118] P.E. Pascoe, A.H. Anbuky, *“The behaviour of the coup de fouet of valve-regulated lead-acid batteries”*, Journal of Power Sources Vol-111 (2002) p. 304-319.
- [119] A.H. Anbuky, P.E. Pascoe, *“VRLA battery state-of-charge estimation in telecommunication power systems”*, IEEE Transactions on Industrial Electronics Vol-47 N°3 (2000) p 565-573.
- [120] P.E. Pascoe, A.H. Anbuky, *“Coup de fouet based VRLA battery capacity estimation”*, Proceedings first IEEE International Workshop on Electronic Design, Test, and Applications (2002) p. 149-153.
- [121] P.E. Pascoe, A.H. Anbuky, *“A unified discharge voltage characteristic for VRLA battery capacity and reserve time estimation”*, Energy Conversion & Management Vol-45 (2004) p. 277-302.
- [122] C.S.C. Bose, F.C. Laman, *“Battery state of health estimation through coup de fouet”*, IEEE (2000) p. 597-601.
- [123] P. Pascoe, A. Anbuky, Patent number GB2350686, *“Battery capacity measurement”*, 06-12-2000.
- [124] C.S.C. Bose, Patent number US6255801, *“System and method for assessing a capacity of a battery and power plant incorporating the same”*, 03-07-2001.
- [125] M. Le Gall, D. Benchetrite, O. Bach, Brevet numéro DD 2753 CV, *“Procédé de gestion d'un parc de batteries rechargeables”*, 17-06-2004.
- [126] A.M. Pesco, R.V. Biagetti, R.S. Chidamber, C.R. Venkatram, *“An adaptive battery reserve time prediction algorithm”*, Supplied by the British Library - “The world's knowledge” (1989) p. 1-7.
- [127] L.J. Scerbo, T.M. Taylor, C.K. Dyer, D.C. Pote, R.E. Willis, T.D. O'Sullivan, *“Immobilized electrolyte lead-acid battery technologies for the Telecommunications Industry”*, Telecommunications Energy Conference, INTELEC '89. Conference Proceedings., Eleventh International, Vol-1 (1989) p. 12.7/1-12.7/3.

- [128] B. Hariprakash, A.U. Mane, S.K. Martha, S.A. Gaffoor, S.A. Shivashankar, A.K. Shukla, "Improved lead-acid cells employing tin oxide coated Dynel fibres with positive active-material", Journal of Applied Electrochemistry Vol-34 (2004) p. 1039-1044.
- [129] A. Delaille, "Développement de méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries utilisées dans les systèmes photovoltaïques", Rapport technique DSEN/DL/2005-01.
- [130] S.A. Ilangovan, "Determination of impedance parameters of individual electrodes and internal resistance of batteries by a new non-destructive technique : 2. Theoretical approach", Journal of Power Sources Vol-50 (1994) p. 33-45.
- [131] M.P. Vinod, K. Vijayamohanan, "A novel, non-destructive method for the prediction of the state-of-charge of maintenance-free Lead/acid batteries from galvanostatic transients", Journal of Power Sources Vol-52 (1994) p. 135-139.
- [132] K. Yamamoto, T. Ogata, K. Takano, Y. Konya, "Deterioration estimation method for 200-Ah sealed lead-acid batteries", NTT Review Vol-7 N°4 (1995) p. 65-69.
- [133] I. Kurisawa, M. Iwata, "Internal resistance and deterioration of VRLA battery - Analysis of internal resistance obtained by direct current measurement and its application to VRLA battery monitoring technique", IEEE, Japan Storage Battery Co., LTD., Nishiosho, Kissshoin, Minami-ku, Kyoto, Japan (1997) p. 687-695.
- [134] B. Le Pioufle, J.-F. Fauvarque, P. Delalande, "Comportement non linéaire des générateurs électrochimiques associés aux convertisseurs statiques. Détection de l'état de charge", The European Physical Journal - Applied Physics, 2 (1998) p. 257-265.
- [135] N.A. Hampson, S.A.G.R. Karunathilaka, R. Leek, "The impedance of electrical storage cells", Journal of Applied Electrochemistry Vol-10 (1980) p. 3-11.
- [136] F. Huet, "A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries", Journal of Power Sources Vol-70 (1998) p. 59-69.
- [137] S. Rodrigues, N. Munichandraiah, A.K. Shukla, "A review of state-of-charge indication of batteries by means of a.c. impedance measurements", Journal of Power Sources Vol-87 (2000) p. 12-20.
- [138] M.L. Gopikanth, S. Sathyanarayana, "Impedance parameters and the state of charge. II. Lead-acid battery", Journal of Applied Electrochemistry Vol-9 (1979) p. 369-379.
- [139] V.V. Viswanathan, A.J. Salkind, J.J. Kelley, J.B. Ockerman, "Effect of state of charge on impedance spectrum of sealed cells - Part II : Lead acid batteries", Journal of Applied Electrochemistry 25 (1995) p. 729-739.
- [140] M. Hughes, R.T. Barton, S.A.G.R. Karunathilaka, N.A. Hampson, "The estimation of the residual capacity of sealed lead-acid cells using the impedance technique", Journal of Applied Electrochemistry Vol-16 (1986) p. 555-564.

- [141] M. Hughes, R.T. Barton, S.A.G.R. Karunathilaka, N.A. Hampson, R. Leek, "The residual capacity estimation of fully sealed 25 Ah lead/acid cells", *Journal of Power Sources* Vol-17 (1986) p. 305-329.
- [142] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, N. Yahchouchi, "Electrode impedance and state-of-charge of tubular-type lead-batteries", *Proc. 160th Electrochemical Society Meeting, Denver, Vol-81-82* (1981) p. 20-22.
- [143] R.T. Barton, P.J. Mitchell, "Estimation of the residual capacity of maintenance-free lead-acid batteries. Part 1. Identification of a parameter for the prediction of state-of-charge", *Journal of Power Sources* Vol-27 (1989) p. 287-295.
- [144] E. Karden, S. Buller, R.W. De Doncker, "A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources", *Electrochimica Acta* Vol-47 (2002) p. 2347-2356.
- [145] A.J. Salkind, P. Singh, A. Cannone, T. Atwater, X. Wang, D. Reisner, "Impedance modeling of intermediate size lead-acid batteries", *Journal of Power Sources* Vol-116 (2003) p. 174-184.
- [146] A.J. Salkind, T. Atwater, P. Singh, S. Nelatury, S. Damodar, C. Fennie Jr., D. Reisner, "Dynamic characterization of small lead-acid cells", *Journal of Power Sources* Vol-96 (2001) p. 151-159.
- [147] F. Huet, R.P. Nogueira, "Etude de la faisabilité du diagnostic de l'état de charge d'un accumulateur au plomb par mesures d'impédance", *Rapport final contrat CEAC-CNRS* (2000).
- [148] F. Huet, R.P. Nogueira, L. Torcheux, P. Lailier, "Simultaneous real-time measurements of potential and high-frequency resistance of a lab cell", *Journal of Power Sources* Vol-113 (2003) p. 414-421.
- [149] D.O. Feder, T.G. Croda, K.S. Champlin, S.J. McShane, M.J. Hlavac, "Conductance testing compared to traditional methods evaluating the capacity of valve-regulated lead/acid batteries and predicting state-of-health", *Journal of Power Sources* Vol-40 (1992) p. 235-250.
- [150] D.O. Feder, M.J. Hlavac, S.J. McShane, "Updated status of conductance/capacity correlation studies to determine the state-of-health of automotive and stand-by lead/acid batteries", *Journal of Power Sources* Vol-48 (1994) p. 135-161.
- [151] J. Jindra, M. Musilova, J. Mrha, A.A. Taganova, "Impedance characteristics of sealed lead/acid cells during galvanostatic charge", *Journal of Power Sources* Vol-37 (1992) p. 403-409.
- [152] K.S. Champlin, K. Bertness, "A fundamentally new approach to battery performance. Analysis using DFRA/DFIS technology", *INTELEC* (2000) p. 1-8.
- [153] K.S. Champlin, K. Bertness, "DFRA/DFIS - A new technology for battery instrumentation and testing", *BCI* (2001) p. 1-11.
- [154] S.R. Nelatury, P. Singh, "Extracting equivalent circuit parameters of lead-acid cells from sparse impedance measurements", *Journal of Power Sources* Vol-112 (2002) p. 621-625.
- [155] F. Huet, R.P. Nogueira, P. Lailier, L. Torcheux, "Investigation of the high-frequency resistance of a lead-acid battery", *Journal of Power Sources* Vol-158 (2006) p. 1012-1018.

- [156] D. Baert, A. Vervaet, "Lead-acid battery model for the derivation of Peukert's law", *Electrochimica Acta*, Vol-44 (1999) p. 3491-3504.
- [157] J.N. Ross, T. Markvart, W. He, "Modelling battery charge regulation for a stand-alone photovoltaic system", *Solar Energy* Vol-69 N°3 (2000) p. 181-190.
- [158] A. Tenno, R. Tenno, T. Suntio, "Charge-discharge behaviour of VRLA batteries: model calibration and application for state estimation and failure detection", *Journal of Power Sources* Vol-103 (2001) p. 42-53.
- [159] P.E. Pascoe, A.H. Anbuky, "A VRLA battery simulation model", *Energy Conversion and Management* Vol-45 (2004) p. 1015-1041.
- [160] C.M. Shepherd, "Design of primary and secondary cells II. An equation describing battery discharge", *Journal of the Electrochemical Society* Vol-112 N°7 (1965) p. 657-664.
- [161] D.H.J. Baert, A.A.K. Vervaet, "A fast method for the measurement of the electrical capacitance for the estimation of battery capacity", *25th International Telecommunications Energy Conference* Vol-E87 N°12 (2004) p. 3478-3484.
- [162] H. Blanke, O. Bohlen, S. Buller, R.W. De Doncker, B. Fricke, A. Hammouche, D. Linzen, M. Thele, D.U. Sauer, "Impedance measurements on lead-acid batteries for state-of-charge, state-of-health and cranking capability prognosis in electric and hybrid electric vehicles", *Journal of Power Sources* Vol-144 (2005) p. 418-425.
- [163] S. Biscaglia, "Modélisation de la phase de décharge des accumulateurs au plomb. Application à la mesure de l'état de charge", Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, Spécialité Energétique, soutenue le 18 juin 1992.
- [164] M. Kozaki, T. Yamazaki, "Remaining battery capacity meter and method for computing remaining capacity", *United States Patent* No 5691078 (1997).
- [165] Y.C. Liang, T.K.NG, "Design of battery charging system with fuzzy logic controller", *Int. J. Electronics* Vol-75 N°1 (1993) p. 75-86.
- [166] A.J. Salkind, C. Fennie, P. Singh, T. Atwater, D.E. Reisner, "Determination of state-of-charge and state-of-health of batteries by fuzzy logic methodology", *Journal of Power Sources* Vol-80 (1999) p. 293-300.
- [167] P. Singh, D. Reisner, "Fuzzy logic-based state-of-health determination of lead acid batteries", *IEEE* (2002) p. 75-86.
- [168] Y. Mieno, M. Teramura, "Prediction of remaining battery discharge capacity by neural networks and its display circuit", *EPE Lausanne* (1999) p. 1-5.
- [169] C.C. Chan, E.W.C. Lo, W.X. Shen, "The available capacity computation model based on artificial neural network for lead-acid batteries in electric vehicles", *Journal of Power Sources* Vol-87 (2000) p. 201-204.

- [170] W.X. Shen, C.C. Chan, E.W.C. Lo, K.T. Chau, "A new battery available capacity indicator for electric vehicles using neural network", *Energy Conversion & Management* Vol-43 (2002) p. 817-826.
- [171] S. Ahlers, A. Mukherjee, "Advances in battery management using neural networks and fuzzy logic", School of Electrical and Computer Engineering, Cornell University, Ithaca, NY 14850 (2003).
- [172] W.X. Shen, C.C. Chan, E.W.C. Lo, K.T. Chau, "Estimation of battery available capacity under variable discharge currents", *Journal of Power Sources* Vol-103 (2002) p. 180-187.
- [173] G. Bopp, H. Gabler, D.U. Sauer, A. Jossen, W. Höhe, J. Mittermeier, M. Bächler, P. Sprau, B. Willer, M. Wollny, "A systematic effort to define evaluation and performance parameters and criteria for lead-acid batteries in PV systems", 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference (1995) p. 1763-1769.
- [174] Q. Guoguang, L. Jianming, J. Hang, "A New Battery State of Charge Indicator for Electric Vehcles", EVS-13 (1996).
- [175] K.B. Beya, G. Maggetto, "Impedance-based state of charge indicator for EV & HEV batteries", Vrije Universiteit Brussel, Dept. of Electrotechnics and Power Electronics (1996).
- [176] Norme européenne EN 61427, "Accumulateurs pour systèmes de conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Prescriptions générales et méthodes d'essai", (2002) p. 1-15.
- [177] S. Gounant, "Création et réalisation d'un module de gestion optimisée de l'énergie électrique. Application ferroviaire embarquée", Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy I, Spécialité Automatiques, soutenue le 12 juin 1997.
- [178] E. Lemaire-Potteau, X. Vallvé, D. Pavlov, G. Papazov, N. Van der Borg, J-F. Sarrau, "ABLE project : development of an advanced lead-acid storage system for autonomous PV installations", *Journal of Power Sources*, Article in Press (2005).
- [179] A. Hammouche, E. Karden, R.W. De Doncker, "Monitoring state-of-charge of Ni-MH and Ni-Cd batteries using impedance spectroscopy", *Journal of Power Sources* Vol-127 (2004) p. 105-111.
- [180] R.W. De Doncker, B.E. Leuven, A. Hammouche, Patent DE 103 45 057 A1, 28/04/2005.
- [181] K.V. Rybalka, L.A. Beketaeva, E.L. Protasova, "Application of the operational impedance method to estimation of the state of charge of chemical power sources : a lead-acid battery", *Russian Journal of Electrochemistry* Vol-32 N°6 (1996) p. 689-693.
- [182] D. Vladikova, Z. Stoykov, G. Raikova, "Inductance errors correction in impedance studies of energy sources", Z. Stoykov, D. Vladikova (Eds), "portable and emergency energy sources", Marin Drinov Academic Publishing House, Sofia (2006) p. 383-411.
- [183] A. Kirchev, "Rapport d'activité de première année de post-doctorat", (2006) p. 1-50.
- [184] M. Keddam, C. Rakotomavo, H. Takenouti, "Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration", *Journal of Applied Electrochemistry* Vol-14 (1984) p. 437-448.
- [185] B. Savova-Stoykov, Z.B. Stoykov, "Analysis of the inductance influence on the measured electrochemical impedance", *Journal of Applied Electrochemistry* Vol-17 (1987) p. 1150-1158.

- [186] E. Voss, A. Winsel, "The memory effect of the $PbO_2/PbSO_4$ electrode, A review", Yuasah-Jiho Vol-68 (1990) p. 4-10.
- [187] D. Berndt, E. Voss, Batteries 2, "The voltage characteristics of a lead-acid cell during charge and discharge", Proceedings of the 4th International Symposium held at Brighton (1964) p. 17-26.
- [188] G.W. Vinal, "Storage batteries", Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York · Chapman & Hall, London (1955).
- [189] H.B. Mark Jr., W.C. Vosburgh, "The discharge mechanism of certain oxide electrodes", Journal of the Electrochemical Society Vol-108 (1961) p. 615-621.
- [190] H.B. Mark Jr., "The discharge properties of α - PbO_2 in dilute H_2SO_4 electrolyte", Journal of Electrochemical Society Vol-109 (1962) p. 634-638.
- [191] H.B. Mark Jr., "The recovery from polarization of α - and β - PbO_2 in H_2SO_4 electrolyte", Journal of Electrochemical Society Vol-110 (1963) p. 945-946.
- [192] W.H. Beck, P. Jones, W.F.K. Wynne-Jones, "The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 4. Electrode potential during discharge", Trans. Faraday Society, Vol-50 (1954) p. 1249-1251.
- [193] W. Kappus, "Homogeneous nucleation, growth and recrystallization of discharge products on electrodes", Electrochimica Acta Vol-28 N°11 (1983) p. 1529-1537.
- [194] D.M. Bernardi, "Nucleation of lead sulphate in porous lead-dioxide electrodes", Journal of Electrochemical Society Vol-137 (1990) p. 1670-1681.
- [195] C. Armenta-Deu, Ma. Victoria Calvo-Baza, "The initial voltage drop in lead-acid cells : the influence of the overvoltage", Journal of Power Sources Vol-72 (1998) p. 194-202.
- [196] C.P. de Oliveira, M.C. Lopes, "Early stages of the lead-acid battery discharge", Journal of Power Sources Vol-138 (2004) p. 294-300.
- [197] D. Pavlov, G. Petkova, "Phenomena that limit the capacity of the positive lead acid battery plates. I. The charge potential transient as an indicator of positive plate state of charge and state of health", Journal of the Electrochemical Society Vol-149 N°5 (2002) p. A644-A653.
- [198] S. Ikari, S. Yoshizawa, Journal of the Electrochemical Society Jpn. 27 (E-186) (1959) p. 223, 243, 613.
- [199] F. Lambert-Mattera, "Etude des modes de vieillissement des accumulateurs au plomb utilisés dans les systèmes photovoltaïques", Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Spécialité Electrochimie, soutenue le 29 octobre 1999.
- [200] A. Delaille, M. Perrin, F. Huet, L. Hernout, "Study of the "coup de fouet" of lead-acid cells as a function of their state-of-charge and state-of-health", Journal of Power Sources Vol-158 (2006) p. 1019-1028.
- [201] J.P. Ollivier, S. Lorente, "Transferts ioniques dans les matériaux réactifs saturés – Cas des bétons", Présentation orale au LMDC, (2004).

Références

[202] Presse CNRS, Physiquement vôtre ! N°5, 4^e trimestre (2004).