



HAL
open science

Stockage pour les énergies renouvelables : évaluation et modélisation de la batterie plomb-acide

Frédéric Coupan

► **To cite this version:**

Frédéric Coupan. Stockage pour les énergies renouvelables : évaluation et modélisation de la batterie plomb-acide. Energie électrique. Université de Guyane, 2017. Français. NNT : 2017YANE0001 . tel-01567049

HAL Id: tel-01567049

<https://theses.hal.science/tel-01567049>

Submitted on 21 Jul 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



En vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Guyane

Discipline : *Sciences et Technologies*

Spécialité : *Physique*

Présentée et soutenue publiquement le *26 janvier 2017* par :

FREDERIC COUPAN

Stockage pour les énergies renouvelables : évaluation et modélisation de la batterie plomb-acide.

JURY

Mr Jean-Louis MANSOT	PU	Président du Jury
Mme Isabelle PIERREJEAN	MCF	Examineur
Mme Marie-Cécile PERA	PU	Rapporteur
Mr Phillippe THOMAS	PU	Rapporteur
Mr Henri CLERGEOT	PU	Directeur de Thèse
Mr Laurent LINGUET	HDR	Co-Directeur de Thèse

À la mémoire de ma mère,

« Ma source éternelle d'inspiration et de bénédiction »

À mon père,

« Mon maître de patience et de persévérance »

Remerciements

L'achèvement de ce travail mené sur plusieurs années procure une grande satisfaction. Il est l'occasion de se remémorer les différentes embûches qu'il a fallu surmonter mais surtout les personnes qui m'ont permis d'en arriver là.

Je tiens donc à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Henri CLERGEOT, professeur émérite de l'Université de Guyane pour avoir dirigé mes recherches. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoigné tout au long de ces années et pour tous ses conseils et remarques constructives. Son contact a d'ailleurs été très enrichissant tant au niveau humain qu'au niveau de mon travail. Il peut être assuré de mon sincère respect et de ma profonde gratitude.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse, Monsieur Laurent LINGUET, enseignant-chercheur habilité à diriger des recherches à l'université de Guyane, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Mes remerciements vont également à Madame Marie-Cécile PERA, professeur à l'université Franche-Comté pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'être rapporteur de mon travail et pour ses remarques qui ont permis d'améliorer la qualité de ce mémoire. Je tiens à lui exprimer tous mes remerciements pour l'honneur qu'elle me fait en participant à ce jury

Je tiens également à remercier Monsieur Philippe THOMAS, Professeur à l'Université des Antilles pour avoir accepté d'être rapporteur de mes travaux et pour ses observations qui m'ont permis d'améliorer la qualité de ce mémoire. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

Je remercie Monsieur Jean-Louis MANSOT, Professeur à l'Université des Antilles, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner le travail de ma thèse et d'être le Président du Jury.

Je remercie Madame Isabelle PIERREJEAN, enseignant-chercheur à l'université de Guyane pour l'intérêt qu'elle a porté à mes travaux en examinant ce mémoire, pour ses conseils avisés et pour l'honneur qu'elle me fait en participant à ce jury.

Merci à toute l'équipe de l'UMR Espace-Dev et en particulier à Madame Isabelle Marie-Joseph ainsi qu'à Monsieur Antoine Primerose pour avoir suivi les travaux de ma thèse notamment durant les premières années. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Ahmed Abbas, pour ses conseils et sa disponibilité ainsi qu'à l'équipe d'enseignants-chercheurs de

l'IUT de Kourou : Madame Martine Sébéloùé, messieurs Ollivier Tamarin, Idris Sadli, Denis Ramus pour les conseils scientifiques qu'ils m'ont prodigués ainsi que pour l'opportunité qu'ils m'ont offert d'enseigner à l'IUT durant plusieurs années. Enfin à ceux qui m'ont apporté une aide matérielle précieuse : Robert Vanoukia, Technicien au laboratoire et Jean Tho-Kau Technicien informatique.

Enfin, merci profondément à tous ceux que j'aime, sans qui certains moments m'auraient semblé bien plus difficiles : ma compagne, mes parents, mes frères, ma sœur et mon fils... toute ma famille et tous mes amis.

Table des matières générale

Remerciements	i-1
Table des matières générale.....	ii-1
Principales notations et conventions	iii-1
Chapitre 1 – INTRODUCTION : Domaines d’applications et enjeux du stockage électrochimique.....	
1.1 Contexte : le défi des énergies renouvelables.....	1-3
1.1.1 Problématique des sources d’énergie intermittentes	1-3
1.2 Stockage électrochimique : Enjeux et solutions existantes.....	1-8
1.2.1 Domaines d’application	1-8
1.2.2. Critères de choix de la technologie de stockage en fonction des applications	1-13
1.3 Contexte et évolution du travail de thèse	1-17
1.3.1 Orientations de l’étude sur la batterie au plomb initiée au sein du GRER Guyane	1-17
1.3.2 Plan de la thèse.....	1-19
Bibliographie du chapitre 1.....	1-20
Chapitre 2 Positionnement de l’accumulateur au plomb parmi les systèmes de stockage électrochimiques.....	
2.1 Eléments sur le fonctionnement d’une cellule électrochimique.....	2-3
2.1.1 Aspects de la réaction à l’interface électrode/électrolyte	2-3
2.1.2 Influence des concentrations : équation de Nernst.....	2-11
2.1.3 Illustration directe : Domaine de stabilité de l’eau	2-17
2.1.4 Représentation dipolaire associée à une cellule électrochimique : A-Concentrations données aux électrodes.....	2-22
2.1.5 Représentation dipolaire : B-Effet des variations de concentration	2-27
2.2 Systèmes type de stockage-1 : Accumulateurs.....	2-38
2.2.1 L’accumulateur plomb-acide	2-38
2.2.2 L’accumulateur nickel-métal hydrure	2-44
2.2.3 L’accumulateur Li-ion	2-49
2.3 Systèmes type 2 : Super-condensateurs et stockage « non faradique ».....	2-53
2.3.1 Principe : condensateurs et super-condensateurs	2-53
2.3.2 Les super-condensateurs	2-56

2.4 Systèmes type 3 : Systèmes à stockage chimique externe	2-59
2.4.1 Présentation générale du concept de séparation entre réserve et convertisseur	2-59
2.4.2 Dispositifs usuels à Flux redox	2-59
2.4.3 Piles à combustibles : principe et types de piles	2-62
2.4.4 La pile à combustible à membrane échangeuse de proton	2-64
2.5 Bilan comparatif des caractéristiques techniques des systèmes	2-67
2.5.1 Tableau des performances	2-67
2.5.2 Compromis entre coût et performances - Exemples de réalisations	2-69
2.5.4 Conclusion générale du chapitre	2-70
Bibliographie du chapitre 2	2-74
Chapitre 3 Accumulateur au plomb : Variantes technologiques et questions ouvertes ..	3-1
3.1 Aspects technologique et variantes concernant les batteries plomb-acide	3-2
3.1.1 Structure générale d'une cellule élémentaire classique.....	3-2
3.1.2 Variantes technologiques	3-6
3.2 Les verrous technologiques et voies de recherche	3-21
3.2.1 Transformations de la matière active et des collecteurs de courant	3-21
3.2.2 Complément sur les mécanismes réactionnels d'hydrolyse	3-34
3.2.3 Mécanismes spécifiques de transport parallèlement aux plaques	3-40
3.3 Point sur la durée de vie des batteries d'accumulateurs	3-45
3.3.1 Processus de dégradation et de vieillissement des accumulateurs plomb-acide	3-45
3.3.2 Etat de l'art des modèles de vieillissement	3-47
3.4 Conclusion du chapitre	3-53
Bibliographie du chapitre 3	3-54
Chapitre 4 - Modélisation et Expérimentation	4-1
4.1 Dispositif expérimental et étude préliminaire	4-3
4.1.1 Dispositif expérimental	4-3
4.1.2 Structuration de base du modèle électrochimique.....	4-11
4.1.3 Paramètres initiaux prédéterminés	4-17
4.1.4 Expériences préliminaires	4-43
4.2 Modélisation	4-56
4.2.1 Modèles de simulation de la diffusion	4-56
4.2.2 Schéma équivalent électrochimique global.....	4-68
4.3 Simulations	4-79
4.3.1 Diffusion seule (calcul hors hydrolyse et $i_{\Gamma 1}$).....	4-79
4.3.2 Simulations diffusion et activation (hors hydrolyse)	4-94

4.3.3 Simulations avec hydrolyse.....	4-98
4.5 Conclusion du chapitre.....	4-100
Bibliographie du chapitre 4.....	4-101
Chapitre 5 : Conclusion.....	5-1
Annexe électrochimie.....	A-1

Principales notations et conventions

Remarques générales

- Pour des raisons de cohérence dimensionnelle, les logarithmes et exponentielle portent sur des grandeurs sans dimension. Pour une grandeur physique de mesure X , $\text{Log}(X)$ désigne implicitement $\text{Log}(X/X_u)$, X_u représentant la valeur de l'unité utilisée pour exprimer X .
- Les logarithmes sont notés :
 Logarithme Népérien : $\text{Log}()$
 Logarithme décimal : $\log_{10}()$
 Tous les calculs théoriques et formules théorique sont évidemment exprimés en logarithme népérien. Le logarithme décimal est uniquement utilisé dans la présentation des résultats numériques, en particulier dans les représentations graphiques (rappelons la conversion : $\text{Log}(k) = \text{Log}(10) \log_{10}(k) = 2.3 \log_{10}(k)$).
- L'usage rend incontournable l'utilisation d'unité ad hoc : mole par litre au lieu de molécule par mètre cube, ampère.heure au lieu de Coulomb, watt.heure au lieu de Joule, atmosphère au lieu de Pascal, etc ... Ceci impose d'être particulièrement vigilant quand on utilise des tables de constantes, sur les unités dans lesquelles elles sont exprimées (exemple : constante de diffusion D pour la loi de Fick, constante de la loi de Henry, ...).
- Le raisonnement en mole au lieu de molécule paraîtra forcément déroutant et peu naturel pour les habitués de la physique des semi-conducteurs ou les électriciens. Ce choix étant accepté pour les grandeurs chimiques et thermodynamiques, par souci de cohérence, l'ensemble des définitions et notations ont été transposées systématiquement à l'échelle molaire, notamment pour les grandeurs de bases de l'électrocinétique.
- Rappelons que le potentiel chimique est introduit, vis-à-vis de l'énergie de Gibbs G , comme grandeur thermodynamique intensive conjuguée du nombre n de moles :

$$\mu = \partial G / \partial n, \quad dG = \mu dn, \quad \Delta G = \mu \Delta n,$$
 Le nombre de mole n étant sans dimension, le potentiel chimique à donc lui-même la dimension d'une **énergie** potentielle (et non d'un potentiel **électrique** : remarque plus particulièrement à l'adresse des électriciens !). Plus précisément (cas $\Delta n = 1$) on est conduit à interpréter μ comme l'énergie de Gibbs d'une mole du composant considéré au sein du mélange.

Thermodynamique chimique

Pression, Température absolue, Entropie, Volume : P, T, S, \mathcal{V}
 Energie calorifique, Energie mécanique, Energie électrique : \mathcal{Q}, W_M, W_E
 Energie interne, Energie de Gibbs : $U, \quad G = U + P\mathcal{V} - TS$

Potentiel chimique

Nombres de môles : total, n
 composant « i » dans un mélange, n_i
 fraction molaire, n_i/n

Concentration : $c_i = n_i/\mathcal{V}$

Energie (de Gibbs) molaire pour un corps pur : $g = G/n$

Potentiel chimique : $\mu_i = \partial G / \partial n_i$

Potentiel chimique standard, activité : μ_i°, a_i

Forme normalisée du potentiel chimique du corps « i » : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Log}(a_i)$

Gaz parfait, gaz réel, activité d'un gaz

Constante des gaz parfaits, nombre d'Avogadro, constante de Boltzmann : $R, N_{Av}, k = R/N_{Av}$

Pression totale, pressions partielles : P, P_i

Fugacité : f_i , coefficient de fugacité : $\gamma_i^f = f_i/P_i$

Pression normale : $P_0 = 1 \text{ atm}$

Loi des gaz parfaits : $P_i = c_i RT$ $P = \sum_i P_i$ $P_i = n_i/n P$

Activité : Gaz parfait, $a_i = P_i/P_0$

Gaz réel, $a_i = f_i/P_0 = \gamma_i^f (P_i/P_0)$

Solutions, activité d'un soluté

Concentration du composant « i » : c_i

Concentration normale de référence $c_R = 1 \text{ môle/litre}$

Concentration normalisée : $C_i = c_i/c_R$

Activité d'une solution « parfaite » (limite $\{c_i\} \rightarrow 0$) : $a_i = C_i = c_i/c_R$

Coefficient d'activité (solution réelle) : $\gamma_i = a_i/C_i$

Conventions de notation :

Concentration normalisée du composant X : $C_X = [X]$

Activité du composant X : $a_X = |X|$

Réaction chimique

Réactifs en présence

Réactants : $R_1, \dots R_h, \dots R_H$

Produits : $P_1, \dots P_k, \dots P_K$

Coefficients stœchiométriques

Réactants : ν_{Rh}

Produits : ν_{Pk}

Energie de Gibbs « des réactants » : $G_R = \sum_h \nu_{Rh} \mu_{Rh}$

Energie de Gibbs « des produits » : $G_P = \sum_k \nu_{Pk} \mu_{Pk}$

Energie chimique de réaction : $\Delta G = G_P - G_R$

Forme normalisée (Relation de Guldber et Waage) : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \text{Log}(Q_{R_{\text{réac}}})$

Activité des réactifs :

Réactants : a_{Rh}

Produits : a_{Pk}

Quotient réactionnel : $Q_{R_{\text{réac}}} = \prod_h (a_{Ph})^{\nu_{Ph}} / \prod_k (a_{Rk})^{\nu_{Rk}}$

Electrochimie

Tension électrostatique (de Galvani) : V

Charge de l'électron : q_e

Charge molaire de l'électron (Faraday) : $Q_e = N_{Av} q_e$

Potentiel chimique (molaire) de l'électron dans le conducteur M : μ_e

Potentiel d'extraction de l'électron du métal M : $\psi_M = \mu_e/Q_e$

Tension de Volta pour le métal M : $\mathcal{V} = V - \psi_M$

Energie électrostatique d'un ion « i » de charge q_i : $W_i = q_i V$

Potentiel électrochimique d'un ion « i » de charge q_i : $\tilde{\mu}_i = \mu_i + W_i = \mu_i + q_i V$

Systeme electrochimique

Courant, Tension électrique, Charge : $I, V, Q = \int Idt$

Energie électrique : $W_E \quad dW_E = VdQ$

Energie electrochimique : $\tilde{G} = G + W_E$

$$d\tilde{G} = VdP - SdT + VdQ$$

Reaction electrochimique

Rappel : par convention, la reaction est écrite dans le sens de la réduction

Nombre d'électrons échangé dans la réaction Redox : n

Réactifs en présence

Réactants : $R_1, \dots R_h, \dots R_H + \text{électrons}$

Produits : $P_1, \dots P_k, \dots P_K$

Coefficients stœchiométriques

Réactants : $\{v_{Rh}\}, n$ (électrons)

Produits : $\{v_{Pk}\}$

Energie de Gibbs « des réactants » : $G_R = \sum_h v_{Rh} \mu_{Rh} + n \mu_e = G_{ox} + n \mu_e$

Energie de Gibbs « des produits » : $G_P = \sum_k v_{Pk} \mu_{Pk} = G_{red}$

Energie chimique de réaction : $\Delta G = G_P - G_R = G_{red} - G_{ox} - n \mu_e$

$$\Delta G_{redox} = G_{red} - G_{ox}$$

Différence de potentiel entre phases : ΔV

Energie electrochimique de réaction : $\Delta\tilde{G} = \Delta G + n Q_e \Delta V$

Potentiel d'électrode

Tension de Galvani (dépendante du métal) : $\Delta V = - \Delta G/nQ_e$

Tension de Volta (indépendante du métal) : $E = \Delta V - \Psi_M = - \Delta G_{redox}/nQ_e$

Formes du potentiel d'électrode	Général	Standard (Etat standard, toutes activités égales à 1)
Tension de Galvani	ΔV	ΔV°
Tension de Volta	E	E°
Electrode Hydrogène (Volta)	E_H	E_H°
Potentiel d'électrode (relatif, échelle de l'hydrogène)	$\mathcal{E} = E - E_H^\circ$	$\mathcal{E}^\circ = E^\circ - E_H^\circ$

« Potentiel d'électrode » (potentiel relatif, dans l'échelle de l'hydrogène) : $\mathcal{E} = E - E_H^\circ$

Tension équivalente d'agitation thermique : $V_0 = RT/Q_e$

Forme normalisée du potentiel d'électrode

(Equation de Nernst) : $\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + V_0/n \text{ Log}(QR_{redox})$

Quotient réactionnel redox : $QR_{redox} = \prod_h (a_{Rh})^{v_{Rh}} / \prod_k (a_{Pk})^{v_{Pk}}$
(Réactants hors électrons)

Diffusion

Concentration molaire des particules, activité, potentiel chimique : c, a, μ

Vitesse des particules, force sur les particules (molaire) : v, f

Force de diffusion : $f_D = - \text{grad}(\mu) = - RT \text{grad}(\text{Log}(a))$

Flux molaire de particules (par unité de surface) : $\phi = c v$

Flux molaire total de particules : $\Phi = S \phi$

Loi empirique de Fick

Constante de diffusion : $D,$

Loi empirique de Fick : $\phi = - D \text{grad}(c)$

Loi empirique de vitesse - Relation d'Einstein

Coefficient de vitesse, loi empirique de vitesse : $\alpha, v = \alpha f$

Vitesse de diffusion : $v_D = \alpha f_D = - \alpha RT \text{grad}(\text{Log}(a))$

Flux de diffusion (par unité de surface) : $\phi = c v_D = - \alpha RT c \text{grad}(\text{Log}(a))$

cas asymptotique $a = C = c/c_R$: $\phi = - \alpha RT c \text{grad}(\text{Log}(c)) = - \alpha RT \text{grad}(c)$

Première forme relation d'Einstein (Identification à la loi de Fick, cas asymptotique $a = C$)¹ :

$$D = \alpha RT$$

Electrocinétique (échelle molaire)

Champ électrostatique : \underline{E}

Charge des porteurs (molaire) : Q

Force sur les porteurs (pour une mole) : $\underline{f} = Q \underline{E}$

Mobilité des porteurs, relation au coefficient de vitesse

Mobilité des porteurs : m

Loi empirique de vitesse des porteurs : $\underline{v} = m \underline{E}$

Relation au coefficient de vitesse : $\alpha = v/f = m/Q$

Relation d'Einstein : $D = \alpha RT = m RT/Q$

Conductivité, loi d'Ohm

Concentration molaire des porteurs, densité de charge : $c, c Q$

Densité de flux molaire de porteurs par unité de surface : $\underline{\phi} = c \underline{v}$

Densité de courant : $\underline{j} = Q \underline{\phi} = c Q \underline{v} = c Q m \underline{E}$

Conductivité, loi d'Ohm : $\sigma = c Q m \quad \underline{j} = \sigma \underline{E}$

¹ Plus généralement $a = \gamma C$ si γ constant : on a alors $\text{grad}(\text{Log}(\gamma C)) = \text{grad}(\text{Log}(C))$

Cinétique chimique

Vitesse de la réaction chimique

Somme pondérée des énergies de réaction ($\alpha + \beta = 1$) :

$$G_m = \alpha G_R + \beta G_P$$

Paramètre d'Arrhenius :

$$G^A = G_{act} - G_m$$

Energies d'activation, Réactifs

$$G_D = G_{act} - G_R = G^A - \alpha \Delta G$$

Energies d'activation, Produits

$$G_I = G_{act} - G_P = G^A + \beta \Delta G$$

Vitesse de la réaction électrochimique

Somme pondérée des énergies de réaction ($\alpha + \beta = 1$) :

$$\tilde{G}_m = \alpha \tilde{G}_P + \beta \tilde{G}_R$$

Paramètre d'Arrhenius :

$$G^A = \tilde{G}_{act} - \tilde{G}_m$$

Déséquilibre par rapport à la tension d'équilibre :

Energies d'activation, Réactifs : $\tilde{g}_D = \tilde{G}_{act} - \tilde{G}_R = G^A - \alpha \Delta \tilde{G} = G^A + nQ_e \alpha \Delta V$

Energies d'activation, Produits : $\tilde{g}_I = \tilde{G}_{act} - \tilde{G}_P = G^A + \beta \Delta \tilde{G} = G^A - nQ_e \beta \Delta V$

Vitesse de réaction (nombre de complexes transformés par unité de temps) :

Réaction volumique	Réaction en surface
$\phi^v = dx/dt$	$\Phi = dx/dt$
x rapporté au volume unité	x rapporté à la réaction globale

Type de réaction	Directe	Inverse	Globale
Chimique (par unité vol.)	$\phi_D = A \exp(-G_D/RT) \exp(\alpha \Delta \tilde{G}/RT)$	$\phi_I = A \exp(-G_I/RT) \exp(-\beta \Delta \tilde{G}/RT)$	$\phi^v = \phi_D - \phi_I$
Electrochimique	$\Phi_D = A \exp(-\tilde{g}_D/RT) \exp(\alpha \Delta \tilde{G}/RT)$	$\Phi_I = A \exp(-\tilde{g}_I/RT) \exp(-\beta \Delta V/V_0)$	$\Phi = \Phi_D - \Phi_I$

Chapitre 1 –

INTRODUCTION : Domaines d'applications et enjeux du stockage électrochimique

Pourquoi une thèse sur la batterie au Plomb dans un laboratoire dédié aux énergies renouvelables ? C'est la question à laquelle vise à répondre cette introduction dans les paragraphes suivants :

- L'importance cruciale du stockage pour les énergies renouvelables (1.1)
- Au sein des méthodes envisagées, le rôle incontournable du stockage électrochimique (stockage à moyen terme, petite et moyenne puissance) (1.2)
- L'historique de l'étude de la batterie au Plomb au sein du GRER et la genèse de la présente thèse (1.3)

Chapitre 1 – INTRODUCTION : Domaines d’applications et enjeux du stockage électrochimique	1-1
1.1 Contexte : le défi des énergies renouvelables	1-3
1.1.1 Problématique des sources d’énergie intermittentes	1-3
1.1.1.1 Nature des ressources renouvelables	1-3
1.1.1.2 Nature de la demande, nature et échelle temporelle des besoins du réseau, types de stockage	1-5
1.2 Stockage électrochimique : Enjeux et solutions existantes	1-8
1.2.1 Domaines d’application	1-8
1.2.1.1 Le portable	1-8
1.2.1.2 Le Transport	1-9
1.2.1.3 Le Stationnaire	1-11
1.2.2 Critères de choix de la technologie de stockage en fonction des applications	1-13
1.2.2.1 Familles de systèmes de stockage électrochimique	1-13
1.2.2.2 Paramètres usuels caractérisant les éléments de stockage	1-14
1.2.2.3 Classification sommaire application/critère	1-15
1.2.2.4 Démarche d’analyse : Présentation par exemples types	1-15
1.3 Contexte et évolution du travail de thèse	1-17
1.3.1 Orientations de l’étude sur la batterie au plomb initiée au sein du GRER Guyane	1-17
1.3.1.1 Etudes précédentes sur le PV et modèles phénoménologiques de batterie	1-17
1.3.1.2 Acquérir une compétence dans un domaine clef pour l’avenir des EnR, au sein d’un laboratoire orienté EEA	1-17
1.3.1.3 Evolution de l’orientation du travail de thèse	1-18
1.3.2 Plan de la thèse	1-19
Bibliographie du chapitre 1	1-20

1.1 Contexte : le défi des énergies renouvelables

1.1.1 Problématique des sources d'énergie intermittentes

La production de l'énergie entame un véritable tournant qualitatif au niveau mondial, les Energies renouvelables (EnR) devenant un enjeu industriel incontournable majeur. Dans cette difficile et très problématique mutation, la pression résultant d'une prise de conscience citoyenne, anticipant les exigences au plus court terme qui rythment les décisions politiques, a un rôle fondamental à jouer.

En particulier, l'un des problèmes important auquel on se trouve confronté est celui du caractère intermittent de la production, imposant un stockage massif. Ironie de l'histoire, c'est en liaison avec des problèmes de lissage de la production électrique des premières centrales électriques de l'époque que l'accumulateur Planté fit ses débuts en 1870 [1].

1.1.1.1 Nature des ressources renouvelables

L'intérêt croissant que connaissent actuellement les énergies renouvelables se poursuivra nécessairement dans les années à venir. Les raisons principales sont : la lutte contre le réchauffement climatique, l'économie d'énergie rendue nécessaire par la raréfaction de l'énergie fossile à bas coût et l'électrification des zones difficiles d'accès sachant que plus de deux milliards de personnes sur la planète n'ont toujours pas accès à l'électricité à cause de leur situation économique et géographique. Pour répondre à cette problématique, plusieurs filières de production d'énergie renouvelable ont été développées. En France, quatre filières dominent le marché [2]. A partir du tableau 1.1, on peut énumérer :

- L'énergie photovoltaïque, qui permet de fabriquer de l'électricité à partir de panneaux photovoltaïques ou des centrales solaires thermiques, grâce à la lumière du soleil captée par des panneaux solaires dont la durée de vie s'inscrit de l'ordre de 20 à 30 ans. Malgré un rendement faible, en 2006, les installations individuelles couplées au réseau représentent désormais plus de 60 % des installations en France continentale malgré un coût très élevé ceci grâce à la politique de l'union européenne sur le marché intérieur de l'électricité. C'est la forme d'énergie qui présente le caractère intermittent le plus marqué, avec à la fois des variations déterministes journalières et saisonnières liées au soleil et des variations aléatoires liées à la couverture nuageuse [3], pouvant induire des variations quasi-instantanées de production de 80% de la valeur maximale.
- L'énergie éolienne qui permet de fabriquer de l'électricité à partir d'éoliennes (appelées aussi aérogénérateurs) grâce à la force du vent. En 2006, la France compte 150 parcs éoliens soit 1 049 aérogénérateurs, malgré son faible rendement de l'ordre de 30%, les reproches à caractère environnemental (acoustique, visuel, sécurité) ainsi qu'une charge de maintenance assez lourde.

- L'énergie hydraulique qui permet de fabriquer de l'électricité, appelée hydroélectricité, dans les centrales hydroélectriques, grâce à la force des chutes d'eau d'origine naturelle ou créées artificiellement à partir des retenues de barrage. L'hydroélectricité est exploitée depuis la fin du 19e siècle, ce qui en fait la plus ancienne des énergies produite grâce à une ressource renouvelable et qui bénéficie d'une bonne durée de vie. Malgré les impacts environnementaux et la lourdeur de sa mise en œuvre, on compte en France plus de 450 barrages de plus de 4.5 MW ce qui représente un cumul de plus 25 GW de puissance. La ressource garde un caractère aléatoire, mais la retenue d'eau donne une possibilité intrinsèque de stockage. Certains sites se prêtent au stockage d'énergie électrique par pompage.
- Enfin l'énergie géothermique qui permet de fabriquer de l'électricité dans les centrales géothermiques, grâce à l'eau très chaude des nappes dans le sous-sol de la Terre. L'énergie issue de ce type de centrales est la plus coûteuse, correspondant à des investissements lourds et à longue échéance. Le site de Bouillante en Guadeloupe est le seul en France à produire de l'électricité grâce à la géothermie. L'énergie est disponible en permanence. Elle n'est pénalisée ni par le caractère intermittent généralement associé aux énergies renouvelables, ni par le risque d'épuisement associé aux énergies fossiles.

Filière renouvelable	Source énergétique	Investissement (€/kW)	Durée de vie (Année)	Inconvénient	Avantage
Photovoltaïque	Soleil	4000 à 7000	20 à 30	<ul style="list-style-type: none"> . Rendement (< 15%) . Coût élevé . Caractère intermittent fort (météo, journalier) 	Facilité d'implantation à échelle petite ou moyenne
Eolien terrestre	Vent	1000	15 à 20	<ul style="list-style-type: none"> . Rendement (30%), météo . Caractère intermittent marqué (météo) . Bruit/Esthétique 	Facilité d'implantation à échelle petite ou moyenne
Hydraulique	Cycle de l'eau	1400 à 2000	30 à 50	<ul style="list-style-type: none"> . Impact environnemental - Mise en œuvre lourde, Risque 	Bon potentiel de stockage Fluctuation lente, prévisible à long terme
Géothermique	Chaleur de la terre	1000 à 10000	20 à 30	<ul style="list-style-type: none"> . Coût relativement important . Mise en œuvre lourde, Risque 	Ressource permanente

Tableau 1.1 Filière des énergies renouvelables en France

Si l'on s'intéresse aux applications énergétiques individuelles ou sur site isolé, les éoliennes et les cellules photovoltaïques (PV) installées sur les maisons ou à proximité des villages apportent des éléments de réponse prometteurs au niveau de la facilité de mise en œuvre, de la disponibilité des matériels et des investissements. En Guyane, plusieurs sites (saut Maripa, Mana, ...) exploitent le petit hydraulique au fil de l'eau (de type « hydrolien »,

exploitant l'énergie cinétique des fleuves, abondants mais à faible dénivelé), qui offre des avantages comparables avec un moindre impact environnemental. Par contre, ces trois solutions sont fortement marquées par le caractère intermittent de la ressource et le stockage d'énergie est incontournable.

1.1.1.2 Nature de la demande, nature et échelle temporelle des besoins du réseau, types de stockage

Dans un schéma classique d'un réseau de production, le problème du caractère aléatoire de la consommation pose déjà le problème de la gestion optimale des unités de production. Avec les systèmes photovoltaïques ou éoliens, c'est la ressource qui devient elle-même fortement aléatoire. Pour résoudre les difficultés qu'occasionnent les intermittences de la production ou de la consommation, ces systèmes utilisent systématiquement le stockage d'énergie. Par exemple, dans le cas d'une installation photovoltaïque individuelle, le stockage est indispensable à l'échelle d'une journée pour pallier aux fluctuations quotidiennes.

L'utilisation des énergies renouvelables devrait, au moins pour les sites isolés, orienter le schéma de distribution vers des solutions nouvelles, sous forme de petites unités décentralisées. L'équilibrage global entre production et consommation ainsi que l'optimisation des échanges d'énergies sur le réseau passent par la mise en place d'unités de stockage judicieusement réparties sur tout le réseau.

L'exemple ci-dessus d'une installation photovoltaïque autonome souligne la nécessité de préciser un cahier des charges réaliste pour le système de stockage, selon les conditions de fonctionnement, en particulier :

- La capacité de stockage
- La puissance maximale demandée
- La durée de stockage
- Le coût

Dans le cas général d'une grosse centrale d'EnR couplée au réseau, il n'est pas réaliste de demander au réseau seul ou au système de stockage seul de faire face à une coupure brutale (voisine de 100% de la production nominale), de l'énergie fournie. Le cahier des charges peut être de fournir la puissance nominale pendant 10 à 15 minutes, le temps d'ajuster la capacité du réseau à la surcharge demandée.

Le tableau 1.2 présente les principaux procédés utilisés pour stocker de l'énergie électrique, avec les éléments relatifs aux aspects évoqués. Parmi ces techniques, on trouve le stockage mécanique (par volant d'inertie, l'hydraulique ou l'air comprimé), le stockage thermique sous forme de chaleur, le stockage électrique à travers les condensateurs conventionnels, ou encore le stockage électrochimique à partir de batteries, de supercondensateurs et de piles à combustibles¹[4][5].

¹ Pour la pile à combustible, on peut effectivement parler de stockage si on utilise l'hydrogène produit par électrolyse pendant les périodes d'excès de production.

Moyen De stockage	Den. Energétique Wh/kg	Durée stockage	Rend. %	Coût €/kWh	Inconvénient	Avantage
Electrochimie (Plomb-acide)	25 à 45	> 1mois	60 à 98	50 à 200	Durée de vie	Facilité de mise en œuvre Temps de mobilisation court.
Electrique (Supercapacités)	0.1 à 5	Quelques heures	80 à 100	16000	Faible durée de stockage - Coût	Densité de puissance élevée
Mécanique (Volant inertie)	30 à 100	Quelques min	90	1000 à 5000	Faible durée de stockage - Coût	Densité de puissance élevée
Thermique (Chaleur latente)	5 à 50 Wh/L	Quelques heures	90	Centaines d'euros	Lourd à mettre en œuvre séparément	Mise en œuvre naturelle pour une unité de production thermique
Hydraulique	0.1 à 1 Wh/L	Quelques mois	60 à 80	70-150 (pompage)	Gros investissement. Impact environnemental. Risque	Faible coût pour un stockage de masse
Air comprimé	1 à 5 Wh/L	Quelques jours	< 50%	20 à 150	Rendement faible (conventionnel). Sites spécifiques	Technologie traditionnelle. Faible coût.

Tableau 1.2 Moyens de stockage de l'énergie électrique ([3])

Une représentation imagée sous forme de diagramme puissance énergie, ici sur la base du coût, est également donnée figure 1.1 ci-dessous.

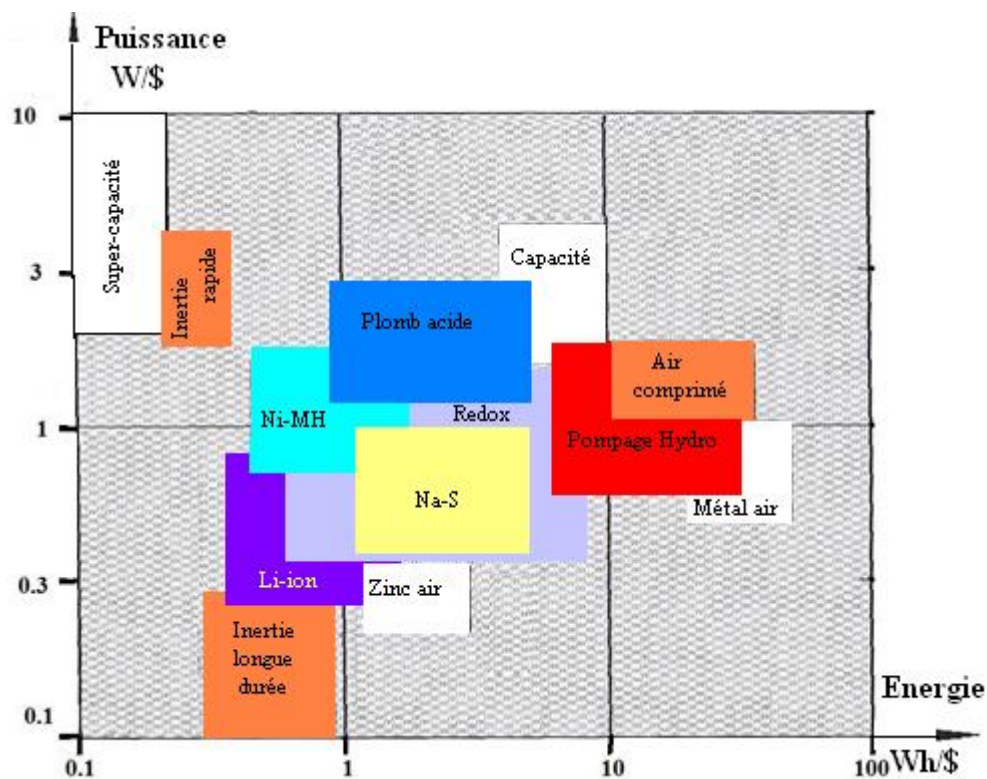


Figure 1.1 : Comparatif des systèmes de stockage (adapté de [6],2006)

Nous avons joint en figure 1.2 un document plus récent concernant les puissances implantées au niveau mondial. (STEP : Station Electrique de Pompage. CAES : Compressed Air Electric Storage).

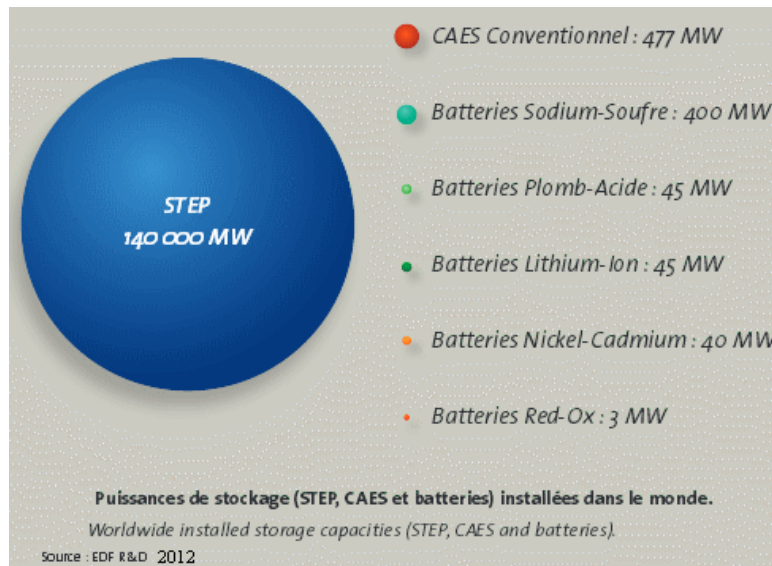


Figure 1.2 : Puissances de stockage implantées dans le monde [7]

Ces documents mettent bien en évidence la place importante du stockage électrochimique. Sans entrer dans une analyse détaillée, de façon schématique :

- Le stockage électrochimique est utilisé de façon quasi-systématique en liaison avec les productions photovoltaïque et éolienne. L'avantage pour le gestionnaire de réseau est une mobilisation facile en un temps très court.
- Le stockage thermique peut avantageusement être utilisé, par exemple, en liaison avec le solaire thermique. Les installations à accumulation thermique (en froid ou en chaud) offrent la possibilité de différer la consommation aux périodes de creux de consommation (avec incitation tarifaire).
- Le stockage par volant d'inertie est en fait omniprésent par l'intermédiaire des machines tournantes reliées au réseau. C'est un élément essentiel d'auto-régulation à court terme de la puissance.
- L'hydraulique est actuellement la seule solution réaliste pour un stockage à très grande échelle. Le plus souvent, c'est un stockage « indirect » reposant sur la bonne gestion de la réserve d'eau d'une installation de production classique. Le pompage peut être utilisé de façon conjointe à partir d'une retenue secondaire. Ce mode de stockage (STEP) connaît récemment un développement important, en particulier en utilisant la mer comme bassin de pompage.
- La place actuelle réelle de l'air comprimé en stockage de masse paraît en fait surévaluée. Les grandes réalisations existantes utilisent des sites très particuliers (cavernes souterraines étanches), avec un rendement faible (inférieur à 50%), exigeant un réchauffage par combustion lors de la détente.

Pour une analyse plus détaillée récente de la problématique du stockage appliqué aux énergies renouvelables, on peut citer l'ouvrage [8].

1.2 Stockage électrochimique : Enjeux et solutions existantes

Le stockage électrochimique, auquel nous nous intéressons dans ce mémoire, a beaucoup évolué au cours de ces dernières années, notamment avec des systèmes de plus en plus performants en termes de densité d'énergie et de puissance, de durée de vie, de sécurité, de coût et de cycle de vie.

En pratique, les performances de tel ou tel système (en particulier en coût) et la part de marché qu'il est capable d'occuper pour telle ou telle application sont deux aspects étroitement connectés, objet d'une âpre concurrence et sujet à des renversements de tendance : baisse des coûts liés à une fabrication de masse ou effort de recherche pour rentabiliser un investissement menacé. C'est pourquoi il nous est apparu important de faire une présentation de l'ensemble des applications, et non pas seulement celles du domaine des énergies renouvelables.

1.2.1 Domaines d'application

L'expansion rapide des appareils électroniques tels les ordinateurs et téléphones portables, assistants personnels, caméscope et bien d'autres encore constitue l'exemple le plus spectaculaire d'une réussite rendue possible grâce aux progrès des accumulateurs qui l'ont accompagnée. Ceci est vrai plus généralement en ce qui concerne le développement de petits équipements électroportatifs. Mais d'autres applications à grande échelle du stockage électrique sont en train de se développer. D'une part, comme nous l'avons vu, les fluctuations de la consommation d'énergie et l'introduction des énergies renouvelables, par nature intermittentes, engendrent le besoin de contrôle des flux énergétiques à l'aide de stockage tampon massif d'électricité. Par ailleurs, la nécessité de réduction de consommation de carburants fossiles et d'émissions polluantes des véhicules automobiles pousse les constructeurs à s'orienter vers une motorisation électrique partielle ou totale, d'où un besoin accru d'énergie électrique disponible à bord.

Plus précisément, on peut distinguer trois types d'applications qui sont :

- le portable,
- le transport,
- le stationnaire,

que nous allons reprendre successivement ci-dessous.

1.2.1.1 Le portable

Les exemples d'application correspondants sont listés dans la figure ci-dessous. Actuellement, trois technologies de batteries se partagent ces secteurs d'utilisation (la technologie Ni-Cd a été abandonnée au profit de Ni-MH pour des raisons de toxicité).

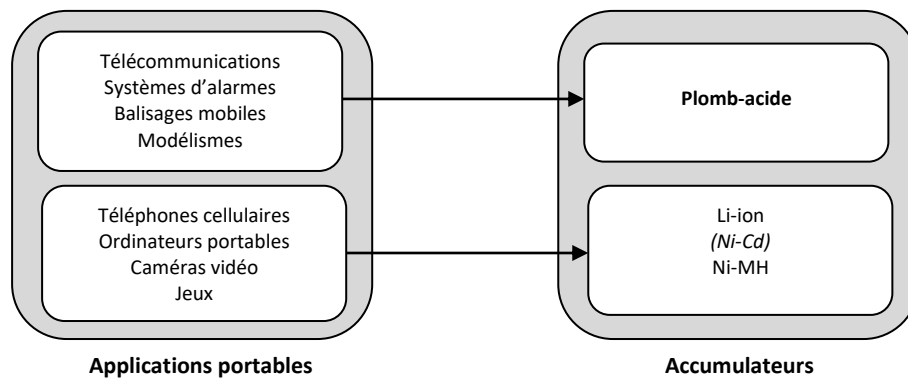


Figure 1.3 Exemple d'Application du Type Portable

Les accumulateurs portables sont souvent utilisés pour les systèmes d'alarmes, les balisages mobiles, les modélismes, les télécommunications mais aussi pour des systèmes compacts comme les téléphones, les ordinateurs ou encore les caméscopes.

1.2.1.2 Le Transport

L'utilisation d'accumulateurs dans le secteur du transport remonte à des décennies en ce qui concerne le démarrage, l'éclairage et l'allumage des véhicules routiers. Pour faire face aux exigences écologiques et au recours croissant à des fonctions embarquées énergivores (équipement de sécurité ou de confort), l'utilisation croissante d'énergie électrique est de plus en plus envisagée, y compris pour la traction. Il existe déjà des exemples de véhicules à traction purement électrique, comme des véhicules de manutention, de golf ou certains petits véhicules de service. La plupart utilisent des batteries plomb-acide [9][10]. Des expériences sont faites également pour des véhicules à usage urbain (historiquement batterie Cadmium Nickel, actuellement plutôt lithium-ion [11]). Cependant, ce type de véhicule est handicapé par le temps de recharge qui est souvent très long pour une faible autonomie, et par la disponibilité de bornes de recharge. Le créneau visé actuellement pour des applications grand public est donc plutôt celui de véhicules dits hybrides. L'hybridation consiste à associer dans le véhicule une motorisation électrique et une motorisation thermique (Fig.1.4).

Un atout déterminant des véhicules électriques est la possibilité de faire une récupération de l'énergie lors des phases de freinage ou de ralentissement du véhicule, apportant un avantage notable sur la consommation (surtout en circulation urbaine ou en montagne). L'efficacité de cette récupération est limitée par la capacité de la batterie à accepter un fort courant en charge : la récupération peut permettre un ralentissement efficace, mais en aucun cas un freinage d'urgence.

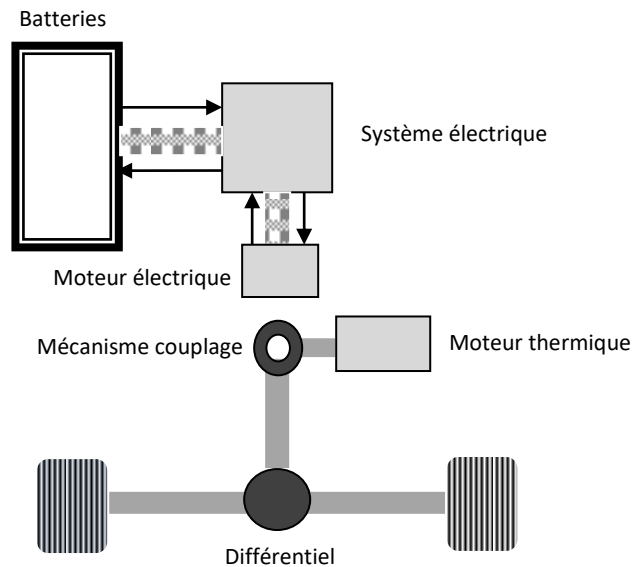


Figure 1.4 Motorisation Hybride

Les véhicules hybrides sont classés en trois catégories [12], par ordre de besoin croissant en énergie électrique. Pour éviter des courants électriques trop élevés (donc de grosses sections de conducteur et un coût élevé en cuivre), les tensions utilisées sont plus élevées pour les applications à plus grande puissance (tableau 1.4).

Catégories de véhicules hybrides	Tension batterie de fonctionnement
Micro-hybrides	12 V
Medium-hybrides	144 V
Full-hybrides	Plus de 200 V

Tableau 1.4 Catégories des véhicules hybrides

Le micro-hybride connaît un développement important dans la mesure où il permet d'apporter un plus au véhicule avec un minimum de modification par rapport à l'équipement classique, donc un faible surcoût. Il se limite essentiellement à la fonction Start/Stop et à une forme limitée de « récupération d'énergie » liée au mode de gestion de la charge de la batterie (charge pendant les périodes de freinage ou de ralentissement).

Contrairement aux batteries de démarrage, les tâches supportées par des batteries pour ces types d'applications deviennent de plus en plus nombreuses et exigeantes en termes de puissance et d'énergie stockée.

Les premiers véhicules hybrides ont utilisé les batteries Cadmium Nickel, remplacées par les batteries Ni-Métal Hydrure, puis les batteries Lithium-Ion, bien qu'elles soient plus coûteuses que la batterie au plomb-acide, trop lourde. Grâce à de nombreuses études et améliorations technologiques, la batterie plomb-acide s'est cependant fait une place significative par le biais du micro-hybride (en continuité avec les batteries de démarrage classiques)[13].

1.2.1.3 Le Stationnaire

Les applications stationnaires sont apparues en priorité à des endroits où un réseau électrique n'est pas disponible. L'énergie électrique est donc fournie par des systèmes photovoltaïques ou des systèmes éoliens. Le plus souvent, on parle de petites productions décentralisées ou encore de systèmes autonomes. Ces systèmes comportent de façon obligatoire des éléments de stockage afin d'adapter la production à la demande et de pallier au caractère aléatoire de la ressource (l'ensoleillement ou la force du vent). Notons que les accumulateurs utilisés comme unités de stockage sont les éléments les plus contraignants du système et demandent une attention particulière, notamment sur la gestion de la charge et la décharge afin d'augmenter la durée de vie de l'installation. Actuellement, le choix de la technologie plomb-acide reste privilégié pour les petits et moyens projets de développements solaires autonomes [14][15] (voir discussion plus large en fin du Chapitre 2).

La politique mondiale de développement massif des énergies renouvelables introduit un fonctionnement couplé aux grands réseaux de production d'énergie. La mise en place de subventions et des tarifs d'achat très attractifs [16] a accéléré le développement aussi bien de petites installations individuelles que de grands parcs éoliens ou photovoltaïques couplés au réseau de distribution. La proportion de ce type d'installations dans le monde a tendance à augmenter. De 2003 à 2006, la puissance crête installée dans l'Union Européenne a plus que triplé en trois ans.

Tant qu'il s'agissait de petites installations, le fonctionnement couplé au réseau paraissait comme une solution pour s'affranchir de la nécessité du stockage. A partir du moment où le taux de pénétration des EnR devient trop important, le caractère aléatoire de la production pose des contraintes excessives en termes de gestion du réseau. Un palliatif consiste en la prédiction des fluctuations, permettant d'anticiper la mobilisation de ressources en cas de chute de production [17][18]. Si l'on veut réellement alléger la contrainte pour le réseau, le recours au stockage tampon devient incontournable, soit stockage à court terme, donnant le temps de mobiliser les ressources thermiques de substitution, soit stockage à long terme si l'on veut limiter le pourcentage de réserve en ressources thermiques à prévoir en parallèle de la puissance moyenne d'une ferme de production d'EnR.

Une architecture type pour un système photovoltaïque avec stockage couplé au réseau est donnée par la figure 1.5 (exemple de production photovoltaïque). Le système comporte un bus en courant alternatif (AC) et deux convertisseurs. Le premier convertisseur est un onduleur qui a pour rôle de faire fonctionner les modules PV à leurs points de puissance maximum, et de convertir en courant alternatif le courant continu issu des panneaux, synchronisé avec le réseau. Le second convertisseur est un convertisseur alternatif/continu réversible. Il joue le rôle de régulateur de charge et permet donc à la batterie de se charger à partir des modules PV ou du réseau. Il permet aussi d'injecter de l'énergie sur le réseau en cas de besoin [19].

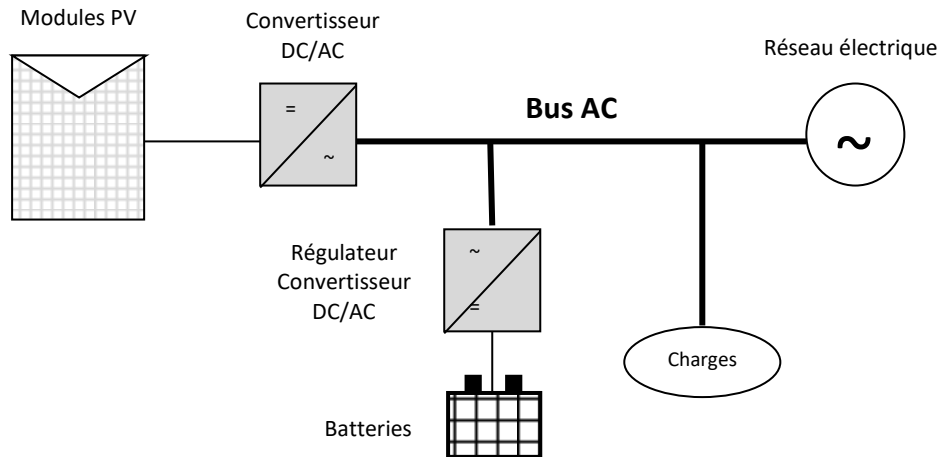


Figure 1.5 Architecture d'un système PV couplé au réseau électrique

Selon le même principe, une autre architecture peut être utilisée (en général pour les petites installations), composée d'un bus interne à courant continu avec conversion continu/continu entre panneaux et batteries [19].

Nous avons vu que le premier rôle de la batterie était de servir de tampon entre la production et la demande face au caractère intermittent des énergies renouvelables. Pour le gestionnaire du réseau, la disponibilité d'une réserve de stockage s'inscrit d'une manière bien plus importante et générale. En effet, elle permet :

- *La gestion du prix et la gestion de la demande de l'électricité* : lors des périodes d'heures creuses l'énergie produite est stockée et est revendue durant les périodes d'heures pleines à un prix plus élevé.
- *L'écrêtage et le lissage de la consommation* : le stockage offre la possibilité de suppression des pics de consommation et d'avoir une puissance soutirée au réseau constante.
- *La sûreté d'approvisionnement* : en cas de défaillance d'une des sources d'approvisionnement du réseau électrique le système de stockage prend le relais.

A cet égard, compte tenu du coût d'investissement, il paraît idéalement souhaitable qu'il puisse y avoir mutualisation des moyens de stockage. Qu'il y ait d'une part une contrainte pour l'installateur d'un parc d'EnR de prévoir une capacité minimale de stockage (en termes de durée équivalente d'absorption de la puissance du Parc). Que d'autre part le gestionnaire du réseau garde en permanence une possibilité d'accès à ce tampon de stockage pour les besoins courants de gestion d'énergie.

- Dans l'optique de ce type d'application stationnaire où le poids est indifférent, l'avantage en matière de prix de revient des batteries au plomb joue pleinement, avec en plus l'expérience de longues années d'utilisation, en particulier dans les systèmes photovoltaïques. Dans les applications visant un lissage à court terme de la production des Parcs d'EnR, les batteries traditionnelles peuvent être pénalisées par leurs mauvaises performances en termes de puissance acceptable en recharge, ouvrant un

espace pour les batteries Lithium-ion. Mais les batteries au plomb modernes avec recombinaison permettent de résoudre en grande partie le problème de puissance [20]. Notons cependant qu'il existe des projets d'envergure avec batterie Li-ion, à caractère volontariste, visant à ouvrir un marché avec l'espoir à terme d'une baisse des coûts liés à une production de masse [21]. Une évolution récente encore plus radicale de tendance sera évoquée dans la discussion en fin du Chapitre 2, avec notamment, parallèlement au Lithium, le développement des batteries Sodium Soufre au Japon.

- Toujours dans le domaine du stockage stationnaire de masse, il ne faut pas oublier les systèmes électrochimiques avec stockage « externe » de l'énergie chimique. Dans ces systèmes, les électrodes ne sont pas modifiées par la réaction électrochimique. Pour les convertisseurs à « flux Redox », c'est l'électrolyte qui contient les composants chimiques actifs, amenés entre les électrodes par circulation à partir de réservoirs extérieurs. Pour la pile à combustible, les comburants sous forme gazeuse (H_2 et O_2 atmosphérique) sont de mêmes amenés aux électrodes à partir de réservoirs extérieurs. Le fonctionnement reste théoriquement réversible [22], mais pour des raisons d'optimisation de performance, le fonctionnement inverse (production d'hydrogène) est en fait réalisé dans une cellule spécifique d'électrolyse. Il serait, dans le contexte actuel, aberrant de produire de l'hydrogène par électrolyse en payant l'électricité à plein tarif au prix du marché. Par contre, s'agissant de valoriser des excédents de production, le kWh est gratuit, le procédé est non polluant, l'hydrogène produit est pur (pas de nécessité de filtrer pour éliminer en particulier le CO qui empoisonne les catalyseurs). La complexité de mise en œuvre est minime, en comparaison par exemple avec un système de récupération par pompage hydraulique.

1.2.2 Critères de choix de la technologie de stockage en fonction des applications

En fonction de l'application envisagée, le consommateur est amené à choisir la technologie de stockage la mieux adaptée en fonction de plusieurs paramètres technico-économiques [23]. Nous présentons brièvement :

- Les grandes familles de systèmes de stockage électrochimiques
- Les paramètres usuels de caractérisation
- Les critères de choix prépondérants en fonction des applications

Une analyse du fonctionnement et des performances sera faite au chapitre suivant pour une sélection de « systèmes types » permettant de documenter un tableau de comparaison.

Ce tableau permettra également de situer les particularités de l'accumulateur au Plomb au sein de cette sélection.

1.2.2.1 Familles de systèmes de stockage électrochimique

On peut distinguer trois grandes familles de systèmes électrochimiques connaissant des développements importants :

- Les accumulateurs (avec stockage en interne des réserves d'énergie électrochimique),
- Les super-condensateurs (dispositifs dits « non faradiques », l'énergie stockée étant de type électrostatique)

- Les piles à combustible, ou plus généralement les systèmes dits à Flux Redox (plus couramment « Redox Flow » selon la terminologie anglo-saxonne), qui fonctionnent en simple convertisseurs électrochimiques réversibles, à partir de réserves externes d'énergie chimique (réservoirs externes).

A l'intérieur de ces trois familles de convertisseurs électrochimiques, il existe de nombreux dispositifs disponibles. Nous nous limiterons à un petit nombre de « dispositifs types » apparaissant comme les plus prometteurs, en particulier pour les applications aux Energies Renouvelables (voir paragraphe 1.2.2.4 ci-dessous).

1.2.2.2 Paramètres usuels caractérisant les éléments de stockage

Les éléments de stockage peuvent être caractérisés par les paramètres suivants, qui apparaîtront dans les tableaux de comparaison [24][25], et qui permettent d'évaluer au mieux l'adéquation des performances aux besoins tels qu'énoncés ci-dessus.

Capacité de stockage C, qui représente la quantité de charges électriques stockées. Généralement, elle est exprimée en ampère-heure (Ah).²

Energie massique, qui correspond à l'énergie stockée maximale rapportée à la masse, exprimée en Wattheure par kilogramme (Wh.kg⁻¹)

Energie volumique, qui correspond à la quantité maximale d'énergie stockée par l'accumulateur rapportée au volume, exprimée usuellement en Wattheure par litre (Wh/L)

Puissance massique, qui représente la puissance maximale que peut délivrer l'accumulateur, rapportée à la masse, exprimée en Watt par kilogramme (W.kg⁻¹)

Rendement énergétique, qui correspond au rapport entre l'énergie utilisée pour charger la batterie et l'énergie récupérée lors de la décharge.

Cyclabilité, qui caractérise sa durée de vie et exprimée au nombre de cycles de charge et de décharge complète que l'accumulateur peut fournir.

Température, qui correspond à la gamme de température de fonctionnement exprimée en degrés Celsius.

Temps minimum équivalent de décharge T (exprimé en heures), qui caractérise le courant maximum I_M , rapporté à la capacité : $I_M = C/T$

Temps équivalent d'autodécharge τ (exprimé en heures), qui caractérise le courant d'autodécharge, rapporté à la capacité C : $i_D = C/\tau$

²Pour les batteries pour lesquelles la capacité est limitée en dynamique par les phénomènes de diffusion (en particulier la batterie au plomb) on doit préciser le temps de décharge (en heures) correspondant au régime de décharge utilisé (par exemple C₁₀ pour une décharge en 10h)

1.2.2.3 Classification sommaire application/critère

Par exemple pour une application du type stationnaire, le coût d’investissement, la fiabilité ou encore le rendement sont les critères dominants alors que pour une application mobile ou portable, on parlera surtout de taille, de volume et densité d’énergie ou de puissance (figure 1.6). Par ailleurs des contraintes telles l’impact sur l’environnement, le recyclage, etc., influent aussi sur le choix de la technologie de stockage.

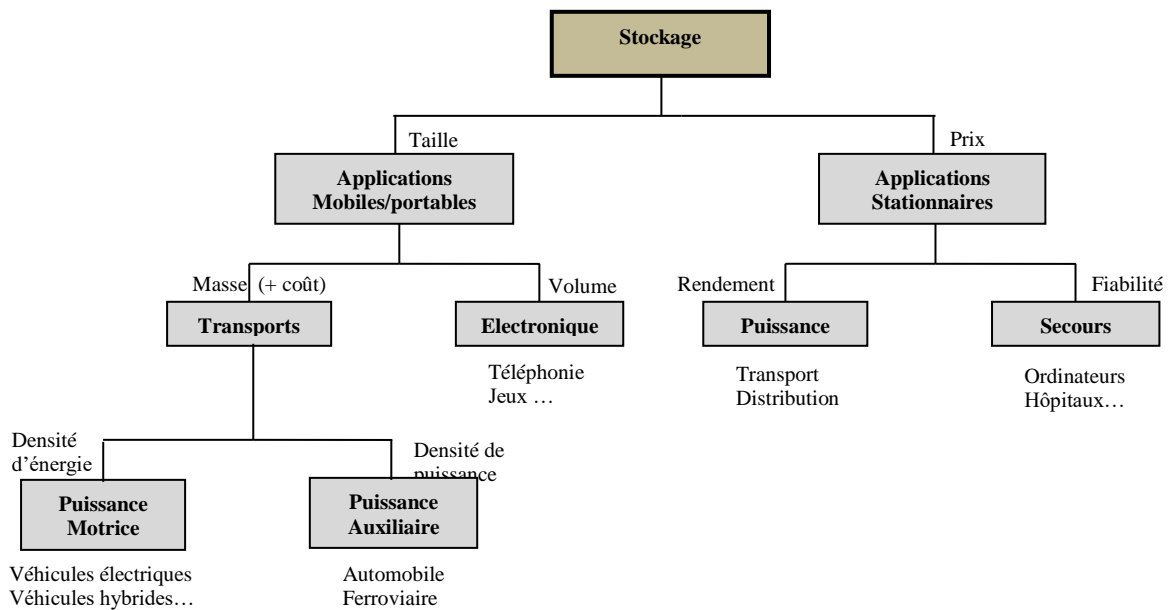


Figure 1.6 Critères de choix de la technologie de stockage en fonction des applications

Ces contraintes et ces critères sont valables quelle que soit la technologie de stockage employée. Dans le cas d’un système de stockage électrochimique, pour une technologie donnée, par exemple l’accumulateur plomb-acide, la technologie des composants de ce type d’accumulateurs peuvent s’adapter pour répondre aux contraintes et critères présentés à la figure 1.6.

1.2.2.4 Démarche d’analyse : Présentation par exemples types

Parmi la multitude de technologies proposées, nous avons sélectionné au sein des grandes familles introduites au paragraphe 1.2.2.1, un petit nombre d’exemples qui illustrent les possibilités existants actuellement.

Famille des accumulateurs.

- **L’accumulateur plomb acide** a été longtemps le premier accumulateur sur le marché suivi par la technologie nickel/cadmium. Dans le but d’améliorer les performances de ces deux technologies dites « classiques », les fabricants d’accumulateurs ont étudié ces vingt dernières années de nombreux couples électrochimiques susceptibles de remplacer ces accumulateurs traditionnels. Deux nouvelles familles importantes d’accumulateurs ont ainsi vu le jour et sont sur le marché :

- *L'accumulateur nickel/hydrure métallique* (remplaçant le Nickel Cadmium) et
- *L'accumulateur lithium-ion.*

Notons que bien d'autres technologies sont en cours de recherche : ce point sera évoqué dans la discussion en fin du chapitre 2.

Famille des super-condensateurs. Les nouvelles familles d'accumulateurs, permettent de gagner en énergie, mais surtout en puissance spécifique. Sur ce dernier point une amélioration peut aussi être obtenue par une combinaison entre batteries et super-condensateurs :

- *Les supercondensateurs* ont été développés en Europe dans un premier temps dans le cadre de recherches militaires à partir des années 80. Ce n'est que ces dernières années que l'on assiste à une orientation civile.

Famille des piles à combustible (et dispositifs à « Flux Redox »). Avec une approche un peu différente, la fin des années 90 est marquée par la volonté d'un grand nombre de scientifiques et d'industriels d'améliorer le fonctionnement de la pile à combustible (depuis sa découverte vers 1838). D'une part, elle est considérée comme une solution prometteuse de production d'énergie électrique à partir du « combustible » hydrogène (ou méthanol), à la fois propre et efficace. D'autre part elle apparaît comme une forme de stockage indirect d'énergie, en récupérant les excédents de production électrique photovoltaïque par électrolyse pour séparer l'hydrogène, en vue d'une utilisation ultérieure par la pile [26]. Nous avons retenu comme exemple type :

- *La pile à combustible à membrane échangeuse de proton*, qui fonctionne en électrolyte acide à température proche de l'ambiante et paraît la plus prometteuse pour les applications en petite et moyenne puissance

Une présentation et une comparaison de ces « systèmes types », illustrant les différentes familles, sera l'objet principal du chapitre suivant, en précisant le positionnement par rapport à l'accumulateur au plomb.

1.3 Contexte et évolution du travail de thèse

1.3.1 Orientations de l'étude sur la batterie au plomb initiée au sein du GRER Guyane

1.3.1.1 Etudes précédentes sur le PV et modèles phénoménologiques de batterie

Les premiers travaux ont été initiés dans le cadre d'une étude sur un système Photovoltaïque Autonome en milieu isolé. La partie batterie reprenait l'état de l'art correspondant au modèle classique de cyclage à courant constant, avec une capacité fonction du courant selon la loi de Peucker et les caractéristiques de tension fonction de « l'état de charge » de la batterie, en décharge et en charge. Malgré des essais empiriques d'adaptation, ce modèle était manifestement inadapté aux conditions d'utilisation comme élément de stockage pour le photovoltaïque [27].

Parallèlement, des essais étaient faits sur une modélisation par une capacité et une impédance interne non linéaires. Il est rapidement apparu qu'il fallait utiliser une cascade de circuits RC, et que la loi de Peucker devait être le résultat du comportement dynamique d'un tel réseau [28]. Dans ce même ordre d'idées, il a été montré qu'un comportement analogue à la loi de Peucker était obtenu avec une réponse indicielle correspondant à l'impédance interne de Randle (réponse indicielle en $t^{1/2}$)[29].

1.3.1.2 Acquérir une compétence dans un domaine clef pour l'avenir des EnR, au sein d'un laboratoire orienté EEA

L'étude menée sur la centrale photovoltaïque montrait que la batterie de stockage était l'élément critique pour la fiabilité de l'ensemble, d'où l'idée de lancer un travail spécifique sur le sujet.

Parallèlement, la prise de conscience du rôle que devaient jouer les EnR dans la production énergétique mondiale progressait, malgré son handicap rédhibitoire lié au caractère aléatoire de la production. Ici encore, l'importance du stockage, en particulier du stockage électrochimique, était mise au premier plan.

Au-delà d'une application ponctuelle a ainsi germé le projet plus ambitieux d'acquérir au sein du GRER une compétence sur la modélisation de la conversion électrochimique d'énergie, appliquée au stockage. Ce projet était favorisé par l'origine EEA (sections 61 et 63) des chercheurs du GRER Guyane, qui leur donnait des compétences en matière de

- modélisation physique de composant (inspirée d'un parallèle avec les composants à semi-conducteurs : similitude des modèles de conduction, capitalisation sur l'expérience des modèles non linéaires, conductance ou capacité),
- familiarité avec les circuits à constantes réparties (décrits par des Equations aux Dérivées Partielles, tel les lignes) et leur approximation,
- arsenal de méthodes d'identification, déterministes ou stochastiques, familières en automatique.

L'utilisation des composants électrochimiques s'est banalisée dans le domaine EEA. Leur appropriation par les ingénieurs et scientifiques du domaine EEA, sur le modèle de ce qui a été réussi pour les composants à semi-conducteurs paraît tout à fait réaliste : introduire une modélisation des composants électrochimiques sous forme de sources commandées, résistances et capacités analogues à celles utilisées pour les bibliothèques de composants à semi-conducteur. Cette analogie peut être favorisée en cherchant systématiquement une similitude d'approche entre électrochimie et physique des semi-conducteurs.

1.3.1.3 Evolution de l'orientation du travail de thèse

Projet initial ambitieux, dans le cadre d'un financement Etat région, auquel ont été associés plusieurs chercheurs et stagiaires. Le but était de faire un suivi précis de la charge de la batterie par identification d'un modèle interne (mi physique, mi empirique). Ce projet comportait les aspects suivants :

- (1) Dispositif expérimental
- (2) Mise au point du modèle lui-même type RC non linéaire (hors gazage)
- (3) Simulation sous forme de modèle d'état non linéaire
- (4) Algorithme d'identification en temps réel : type Kalman généralisé
- (5) Modèle adaptatif de type Kalman étendu pour l'évolution des paramètres

A partir de mon arrivée au laboratoire, c'est sur moi qu'a reposé la poursuite du projet :

- (1) La version du matériel sur laquelle j'ai travaillé, opérationnelle à mon arrivée au laboratoire est décrite au Chapitre 4, ainsi que les extensions importantes qui lui ont été apportées
- (2) Les étapes d'évolution du modèle ont fait l'objet d'une publication [30]. Il sera en partie repris dans le modèle du Chapitre 4.
- (3) (4) et (5) : le modèle d'état et les algorithmes d'identification ont été programmés et simulés, mais non testés sur signaux réels.

Evolution du projet. Suite à des difficultés au sein du laboratoire, l'avancement du projet a subi une interruption, sans que les travaux réalisés aient été concrétisés sous forme de mémoire.

Il s'est avéré par ailleurs que les relevés expérimentaux effectués étaient difficilement exploitables du fait notamment d'un manque de reproductibilité sur de longues durées. Cette non reproductibilité remettait surtout largement en cause l'ambition d'une mesure précise de l'état de charge à partir du suivi courant/tension. Le problème est principalement lié à la **stratification de l'électrolyte**, phénomène difficile à modéliser et sujet à des perturbations aléatoires.

Un prolongement au projet, avec un complément important au dispositif expérimental, a donc été décidé, orienté sur une *modélisation électrochimique* plus poussée, (en remettant à plus tard l'aspect *identification adaptative*) :

- Mesures en présence d'agitation de l'électrolyte, en particulier pour s'affranchir du phénomène de **stratification**

- Dispositif simple permettant d'accéder séparément aux tensions des demi-électrodes, permettant d'explorer un *modèle électrochimique complet* sur une base expérimentale.

Ce complément d'étude permet notamment d'affiner la modélisation électrochimique et de discuter les limites du modèle simplifié utilisé auparavant. L'accent a été mis aussi sur l'importance des réactions d'hydrolyse qui avaient été laissées au second plan, alors qu'elles sont au cœur des limitations de fonctionnement de la batterie.

D'un point de vue pratique, suite aux résultats de cette étude, nous avons été amenés à proposer l'utilisation systématique d'agitation dans les batteries ouvertes, non seulement pour éviter la stratification, mais aussi pour améliorer significativement les performances dynamiques de la batterie.

1.3.2 Plan de la thèse

En incluant la présente introduction, le manuscrit est organisé en cinq chapitres, qui se recentrent progressivement sur la batterie Plomb Acide ouverte et sa modélisation.

Ch1 : Introduction : Domaines d'application et attentes concernant le stockage électrochimique

Ch2 : Positionnement de l'accumulateur Plomb-acide parmi les systèmes de stockage électrochimiques

Ch3 : Accumulateur au plomb : variantes technologiques et questions ouvertes

Ch4 : Batterie Plomb Acide ouverte : Modélisation et expérimentation

Ch5 : Conclusion

Une *annexe détaillée* regroupe des résultats de base d'électrochimie à l'intention d'un non spécialiste, sélectionnés en vue de l'application à la batterie plomb acide. La présentation est nettement orientée, prioritairement vers un public issu du génie électrique, sur la modélisation de la batterie comme convertisseur électrochimique réversible d'énergie, sous forme de schéma équivalent électrique.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] T. B. Reddy et D. Linden, *Handbook of Batteries, 4th Ed.* 2011.
- [2] Observ'ER, « Le baromètre des énergies renouvelables électriques en France ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.energies-renouvelables.org/observer/html/energie_renouvelable_france.asp. [Consulté le: 12-oct-2016].
- [3] I. Marie-Joseph, « Méthode de diagnostic appliquée à des unités de maintenance préventive de la production d'électricité dans des sites isolés », Thèse de Doctorat, Université des Antilles Guyane, 2004.
- [4] F. B. Y. Riffonneau et S. Bacha, « Problématique du stockage associé aux systèmes photovoltaïques connectés au réseau. », *Rev Energ Ren*, vol. 11, n° 3, p. 407–422, 2008.
- [5] virgine Schwarz et B. Gindroz, « Le stockage électrochimique », *Doss. Stock. L'énergie ADEME*.
- [6] « Energy Storage Association ». [En ligne]. Disponible sur: <http://energystorage.org/>. [Consulté le: 18-oct-2016].
- [7] Alain Obadia, « Le stockage de l'énergie électrique : une dimension incontournable de la transition énergétique ». Juin-2015. http://www.lecese.fr/sites/default/files/pdf/Avis/2015/2015_16_stockage_electricite_transition_nrj.pdf
- [8] Bernard Multon et Jacques Ruer, « Stocker l'électricité : oui c'est indispensable et c'est possible ». 2007. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00676131/document>
- [9] « EnerSys-Hawker Motive Power - Europe - A propos de EnerSys en Europe ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.enersys-hawker.com/french/aboutUs.asp?lang=f>. [Consulté le: 12-oct-2016].
- [10] « Batteries véhicules Électriques - Gamme AGM | EUROPA ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.europa-batteries.com/fr/gamme-10.html>. [Consulté le: 12-oct-2016].
- [11] S. J. Gerssen-Gondelach et A. P. C. Faaij, « Performance of batteries for electric vehicles on short and longer term », *J. Power Sources*, vol. 212, p. 111-129, août 2012.
- [12] Gabriel Plassat, « Tomes 1. Les technologies des moteurs de véhicules lourds et leurs carburants », in *Chapitre 9. Les véhicules hybrides*, ADEME Edition., .
- [13] P. T. Moseley, « Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead-Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 1, p. 134–138, juin 2009.
- [14] Y. Chang, X. Mao, Y. Zhao, S. Feng, H. Chen, et D. Finlow, « Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 1, p. 176-183, 2009.
- [15] C. Glaize, « Energies renouvelables et gestion du stockage de l'énergie : une nécessité ? Etat actuel et développement futurs », vol. 3^{ème} conférence internationale DERBI, Perpignan juin 2008.
- [16] « Subventions européennes pour l'Energie ». [En ligne]. Disponible sur: <http://fr.welcomeurope.com/subventions-europeennes-secteur-Energie.html>. [Consulté le: 12-oct-2016].
- [17] S. Monjoly, « Outils de prédiction pour la production d'électricité d'origine éolienne : application à l'optimisation du couplage aux réseaux de distributions d'électricité », Thèse de Doctorat, Université des Antilles-Guyane, 2013.
- [18] « Suivi des Phénomènes Hydrologiques Extrêmes par Utilisation de données Satellites en Guyane (PHEUS) ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.guyane.ird.fr/recherche/projets-de-recherche/spatialisation-et-developpement-durable/pheus>. [Consulté le: 12-oct-2016].
- [19] Y. Riffonneau, F. Barruel and S. Bacha, « Problématique du stockage associé aux systèmes photovoltaïques connectés au réseau. », *Rev Energ Ren*, vol. 11, n° 3, p. 407-422, 2008.

- [20] D. Berndt, « VRLA batteries, advances and limitations », *J. Power Sources*, vol. 154, n° 2, p. 509-517, mars 2006.
- [21] « PROJET ENR'STOCK ». [En ligne]. Disponible sur: <http://innov.quadran.org/projet-enr-stock.html>. [Consulté le: 08-oct-2016].
- [22] O. Barbera, F. Mailland, S. Hovland, et G. Giacoppo, « Energy and provision management study: A research activity on fuel cell design and breadboarding for lunar surface applications supported by European Space Agency », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 26, p. 14079-14096, sept. 2014.
- [23] « Technologie du stockage d'énergie ». [En ligne]. Disponible sur: [/Sciences/Livre/technologie-du-stockage-d-energie-9782746220546](#). [Consulté le: 08-oct-2016].
- [24] R. Saisset, « Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire. », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [25] ADEME, « Piles et Accumulateurs », Données 2006.
- [26] I. Sadli, « Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour l'utilisation en électronique de puissance », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [27] Isabelle Marie-Joseph, « Méthodologie de diagnostic appliquée à la maintenance préventive d'unités de production d'électricité en sites isolés », Thèse de Doctorat, Université des Antilles-Guyane, 2003.
- [28] J. F. Manwell et J. G. McGowan, « Lead acid battery storage model for hybrid energy systems », *Sol. Energy*, vol. 50, n° 5, p. 399-405, mai 1993.
- [29] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 édition. New York: Wiley, 2000.
- [30] F. Coupan, A. Abbas, I. Sadli, I. M. Joseph, et H. Clergeot, « Structural Design of a Dynamic Model of the Battery for State of Charge Estimation », 2011.

Chapitre 2

Positionnement de l’accumulateur au plomb parmi les systèmes de stockage électrochimiques

Comme nous l’avons indiqué en fin du chapitre précédent, le parti pris est de fonder l’analyse non pas sur un catalogue de performances comparées, mais de mettre en relief les potentialités des solutions sur la base du fonctionnement électrochimique interne. De ce fait une bonne moitié du chapitre (paragraphe 2.1) constitue une introduction aux notions de base en électrochimie indispensables à cette fin.

Les paragraphes suivants (2.2 à 2.4) introduisent, par familles, les systèmes type retenus : fonctionnement, caractéristiques, évolutions possibles.

Le paragraphe 2.5 réalise un comparatif des différents systèmes (2.5.1), avant de conclure, notamment, sur la place qui peut rester à la technologie Plomb Acide (2.5.3). Dans un domaine en cours de mutation radicale, on a rajouté une section (2.5.4), consacrée aux évolutions et tendances récentes.

Chapitre 2 Positionnement de l'accumulateur au plomb parmi les systèmes de stockage électrochimiques	2-1
2.1 Eléments sur le fonctionnement d'une cellule électrochimique	2-4
2.1.1 Aspects de la réaction à l'interface électrode/électrolyte	2-4
2.1.1.1 Réactions d'oxydation/réduction et continuité du courant à l'interface	2-4
2.1.1.2 Potentiel d'électrode et conversion électrochimique d'énergie	2-6
2.1.1.3 Réaction d'oxydation/réduction élémentaire et équilibres parallèles	2-9
2.1.2 Influence des concentrations : équation de Nernst	2-11
2.1.2.1 Energie de réaction et potentiels chimiques.....	2-12
2.1.2.2 Equation de Nernst.....	2-13
2.1.2.3 Exemple générique 1	2-14
2.1.2.4 Exemple 2 : Application à l'hydrogène.....	2-15
2.1.2.5 Exemple 3 : Application à l'oxygène.....	2-16
2.1.3 Illustration directe : Domaine de stabilité de l'eau.....	2-18
2.1.3.1 Manifestation des réactions d'hydrolyse en tant que réactions parasites.....	2-18
2.1.3.2 Autres électrolytes (non aqueux)	2-21
2.1.4 Représentation dipolaire associée à une cellule électrochimique : A-Concentrations données aux électrodes	2-23
2.1.4.1 Principe de la représentation dipolaire : conventions générales.....	2-23
2.1.4.2 Relation de Butler-Volmer : surtension d'activation.....	2-24
2.1.4.3 Exemple : réaction principale et réactions d'hydrolyse pour un accumulateur utilisant l'eau comme solvant pour l'électrolyte.....	2-26
2.1.5 Représentation dipolaire : B-Effet des variations de concentration	2-28
2.1.5.1 Exemple simplifié de modélisation de l'élément de stockage (en présence d'agitation « idéale »).....	2-29
2.1.5.2 Gradients et surtensions de concentration en présence de courant.....	2-31
2.1.5.3 Analyse de la relation du courant i à la surtension e_d – Approche par linéarisation ..	2-33
2.1.5.4 Modèle d'impédance incrémentale de Randle	2-35
2.2 Systèmes type de stockage-1 : Accumulateurs	2-39
2.2.1 L'accumulateur plomb-acide.....	2-39
2.2.1.1 Fonctionnement de base.....	2-39
2.2.1.2 Caractères spécifiques.....	2-40
2.2.1.3 Positionnement par rapport au diagramme de stabilité de l'eau.....	2-42
2.2.1.4 Gestion des capacités de l'électrolyte et des électrodes	2-42
2.2.1.5 Introduction des batteries à électrolyte immobilisé (recombinaison accélérée)	2-44
2.2.1.6 Bilan et discussion sur la batterie Plomb acide	2-44
2.2.2 L'accumulateur nickel-métal hydrure	2-45
2.2.2.1 Fonctionnement général	2-45
2.2.2.2 Caractères spécifiques.....	2-46

2.2.2.3	Positionnement par rapport au domaine de stabilité de l'eau	2-47
2.2.2.4	Gestion des capacités des électrodes	2-48
2.2.2.5	Bilan et discussion pour la batterie NiMH	2-49
2.2.3	L'accumulateur Li-ion.....	2-50
2.2.3.1	Fonctionnement général	2-50
2.2.3.2	Caractères spécifiques.....	2-52
2.2.3.3	Réactions secondaires et limitations.....	2-53
2.2.3.4	Bilan et Discussion pour la batterie Lithium Ion	2-53
2.3	Systèmes type 2 : Super-condensateurs et stockage « non faradique »	2-54
2.3.1	Principe : condensateurs et super-condensateurs.....	2-54
2.3.1.1	Condensateur usuel.....	2-54
2.3.1.2	Capacité de double couche	2-55
2.3.1.3	Compléments au modèle initial	2-56
2.3.1.4	Dispositif global	2-56
2.3.2	Les super-condensateurs.....	2-57
2.3.2.1	Choix des constituants électrochimiques.....	2-57
2.3.2.2	Caractéristiques électriques.....	2-58
2.3.2.3	Bilan et Discussion pour les super-condensateurs.....	2-58
2.4	Systèmes type 3 : Systèmes à stockage chimique externe	2-60
2.4.1	Présentation générale du concept de séparation entre réserve et convertisseur.....	2-60
2.4.2	Dispositifs usuels à Flux redox.....	2-60
2.4.3	Piles à combustibles : principe et types de piles.....	2-63
2.4.3.1	Schéma de principe de la pile H ₂ /O ₂	2-63
2.4.3.2	Types de piles	2-65
2.4.4	La pile à combustible à membrane échangeuse de proton	2-65
2.4.4.1	Structure optimisée.....	2-65
2.4.4.2	Discussion et Bilan pour la pile à combustible à membrane échangeuse de proton.....	2-67
2.5	Bilan comparatif des caractéristiques techniques des systèmes	2-68
2.5.1	Tableau des performances	2-68
2.5.2	Compromis entre coût et performances - Exemples de réalisations.....	2-70
2.5.4	Conclusion générale du chapitre	2-71
2.5.4.1	Bilan à ce stade de la comparaison	2-71
2.5.4.2	Evolutions récentes de la technologie et du marché	2-74
	Bibliographie du chapitre 2	2-75

2.1 Eléments sur le fonctionnement d'une cellule électrochimique

L'objectif est de donner quelques éléments directeurs d'électrochimie pour un non spécialiste de façon claire, voire un peu schématique, tout en évitant les simplifications excessives. Pour des précisions sur les points délicats, le lecteur pourra se référer à l'annexe, partie A. Les exemples sont orientés vers les dispositifs à comparer dans ce chapitre, en particulier la batterie plomb acide. Cette analyse permettra ainsi d'avancer progressivement les bases de modélisation, qui seront indispensables également au chapitre 3, en anticipation sur le développement au chapitre 4.

→ Une majorité des dispositifs type retenus utilise l'eau comme solvant de l'électrolyte : une attention particulière est ainsi accordée aux réactions d'hydrolyse, qui y interviennent soit comme réactions principales (pile à combustible) soit comme réactions secondaires. On souligne la di-symétrie entre émission (gazage rapide) et recombinaison (mécanisme de limitation du courant par la diffusion), à l'origine de la notion centrale de « domaine de stabilité de l'eau » (2.1.3). La généralisation à d'autres électrolytes est brièvement évoquée.

→ On introduit le cas simple de fonctionnement en électrolyte homogène et à concentrations données (2.1.4), dominé par l'équation de Nernst et la relation de Butler-Volmer (limitée aux mécanismes de transfert électronique rapides intra-interface). Ces outils sont à la base d'une première modélisation générale classique d'une demi-électrode sous forme de schéma équivalent.

→ On évoque au paragraphe 2.1.5 l'influence des variations de concentration, en particulier des gradients de concentration induit par la circulation du courant. On se limite ici au transport par diffusion (à une dimension), en posant une analogie électrique avec une ligne capacitive. Cette analogie permet d'introduire de façon concrète la notion d'impédance de Warburg (en $p^{-1/2}$) et le modèle électrochimique incrémental classique de Randle. Cette discussion permet notamment de justifier la différence de constantes de temps entre la batterie au plomb (heures) et la plus-part des autres dispositifs (minutes, voire inférieurs à la seconde pour la supercapacité) en fonction de l'échelle des longueurs de diffusion (du centimètre, au dixième de millimètre).

2.1.1 Aspects de la réaction à l'interface électrode/électrolyte

2.1.1.1 Réactions d'oxydation/réduction et continuité du courant à l'interface

Une *cellule électrochimique* est accessible, côté électrique, par deux électrodes chacune en contact avec l'électrolyte. Chaque ensemble électrode/électrolyte constitue une *demi-cellule*, la cellule est ainsi l'association de deux demi-cellules, correspondant aux transitions successives :

Électrode1/électrolyte, électrolyte/électrode2.

Dans l'électrode, la conduction est électronique, dans l'électrolyte, la conduction est ionique. Comme on va le voir, pour la demi-cellule, le passage du courant d'un milieu à l'autre est rendu possible par la progression à l'interface entre les milieux d'une réaction *d'oxydation* ou de *réduction*, selon le sens du courant.

Dans une réaction *chimique* d'oxydoréduction (qui se déroule en volume), il y a échange d'électrons entre deux espèces chimiques, sans circulation visible de courant. Dans la réaction dans la demi-cellule, à une interface électrochimique, c'est l'électrode qui remplace l'une des deux espèces en jouant le rôle de donneur ou d'accepteur d'électron selon le sens du courant. C'est donc une seule espèce qui se trouvera corrélativement oxydée ou réduite.

Pour bien préciser le vocabulaire et les conventions pour la demi-cellule électrochimique, on raisonnera sur l'ion équivalent A^{z+} qui va subir l'opération d'oxydation ou réduction. Le nombre entier z (algébrique) correspond au « degré d'oxydation » : il augmente si l'élément est oxydé, il diminue si l'élément est réduit.

⇒ Pour un *courant sortant*, l'électrode (que les électro-chimistes appellent alors anode) **donne** des électrons, qui sont acceptés par l'ion. Le degré d'oxydation va donc diminuer : il y a réduction de l'ion.



⇒ Pour un *courant entrant*, l'électrode (qui est alors rebaptisée cathode dans le vocabulaire électrochimique) **reçoit** des électrons, perdus par l'ion. S'agissant de charges négatives, le degré d'oxydation va donc augmenter : il y a oxydation de l'ion.



La figure 2.1 illustre le mouvement des électrons et des ions par rapport au sens du courant dans le cas du courant entrant. En courant sortant, le sens des flèches est simplement inversé. Pour la clarté de la démonstration, la figure est faite pour $z = 0$: réduction de l'ion A^{n+} en A .

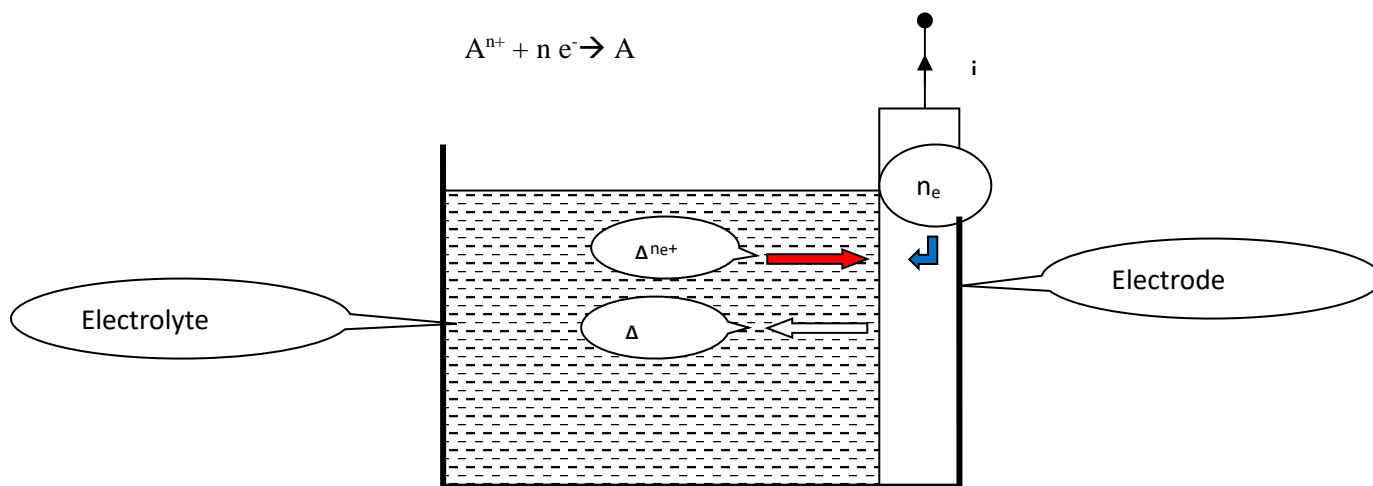


Figure 2.1 : Continuité entre courant électronique et courant ionique (Pour un courant sortant il y a « réduction » du nombre d'oxydation)

⇒ On voit que la continuité du courant est assurée entre la conduction ionique par l'ion A^{n+} dans l'électrolyte et la conduction électronique par les n électrons dans le métal de l'électrode.

⇒ On voit aussi que la charge transférée $-n q_e$ correspond exactement à la quantité de matière transformée par la réaction (Loi de Faraday) : on parle de processus « faradique » (q_e : charge de l'électron, $q_e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C).

En chimie, l'habitude est de raisonner non pas en termes de molécule, mais de mole, correspondant à N_{av} molécules (N_{av} , nombre d'Avogadro vaut $N_{av} = 6,022 \cdot 10^{23}$). Pour une réaction *élémentaire* avec n électrons de charge q_e , la charge transférée *au niveau molaire* est $n N_{av} q_e = n Q_e$ où la charge de base Q_e , le *Faraday*, vaut :

$$Q_e = N_{av} q_e = 96485 \text{ Coulombs} = 1 \text{ Faraday}$$

2.1.1.2 Potentiel d'électrode et conversion électrochimique d'énergie

Forces d'affinité chimique et création d'une barrière de potentiel

A répartition initiale des concentrations uniformes, l'évolution spontanée de la réaction se ferait dans le sens d'une énergie chimique (énergie de Gibbs¹) G décroissante². Pour fixer les idées, supposons que l'élément considéré est « très réducteur » dans son état A^{z+} : l'évolution spontanée dans ce cas serait dans le sens de la réduction de l'état oxydé $A^{(z+ne)+}$ en A^{z+} (comme pour la figure 2.1).

A courant extérieur nul, la réaction va s'alimenter en consommant les charges disponibles au voisinage de l'interface, créant ainsi une double couche chargée : déplétion en électrons du côté de l'électrode (charge +), déplétion en ions positifs du côté de l'électrolyte (charge -). Les charges de la double couche créent une barrière de potentiel (d'après la loi de Poisson $d^2V/dx^2 = -\rho/\epsilon$) jusqu'à atteindre un état stable où les forces électrostatiques équilibrent les forces d'affinité chimique (Figure 2.2) : on obtient une « tension électrostatique d'équilibre E » entre électrolyte et électrode, avec la représentation « dipolaire » de la demi-cellule schématisée sur la figure.

¹ L'évolution des réactions chimiques est considérée à température et pression constante. On raisonne alors sur l'énergie équivalente du système en équilibre avec son thermostat T et son pressostat P : c'est l'enthalpie libre ou « énergie de Gibbs » G du système (voir annexe A.1.1)

² Ceci correspond donc à $G_{initial} - G_{final} = -\Delta G_{réaction}$ positif

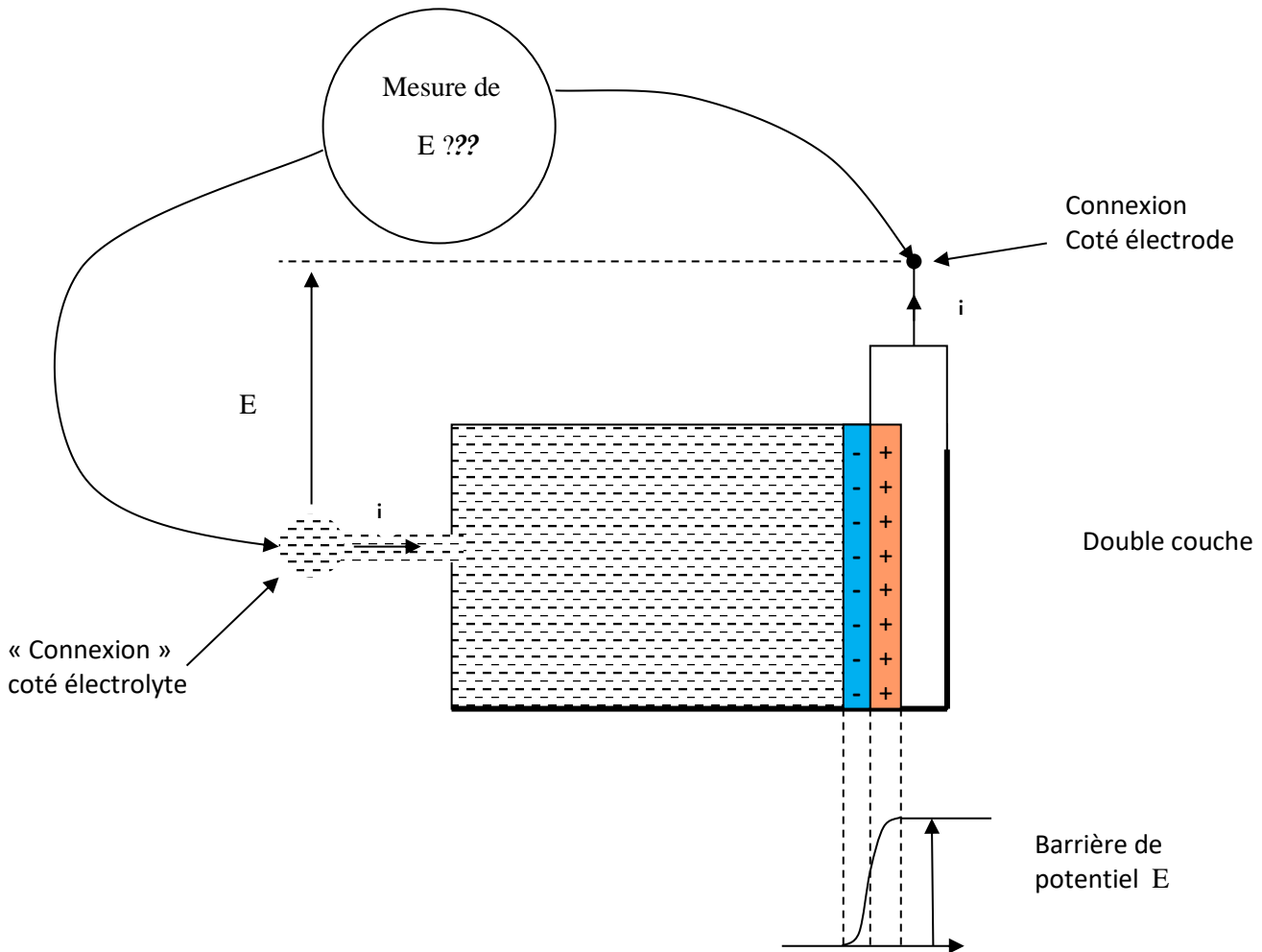


Figure 2.2 : Tension d'équilibre et représentation dipolaire de la demi-cellule. Difficulté de « mesure » de E au sens usuel de l'électricité générale

Potentiel d'électrode et énergie de réaction

Au niveau de l'interface électrochimique, les forces électrostatiques au niveau de la barrière de potentiel équilibrent les forces d'affinité chimique. Il en résulte que, lors du déplacement des ions liés à l'avancement de la réaction d'oxydoréduction, le travail des forces électrostatiques équilibre la variation de l'énergie de liaison liée au travail des forces d'affinité.

Pour la réaction (2.1) prise dans le sens réduction, à l'échelle molaire (charge transférée $-n Q_e$, avec $Q_e = q \cdot N_{av} = 96400$ Coulomb) on obtient la relation :

$$-n_e Q_e E = \Delta G_{O/R} \quad (2.2)$$

Soit : $E = -\Delta G_{O/R} / n Q_e$, (2.3)

Où $\Delta G_{O/R}$ désigne l'écart d'énergie chimique entre les deux membres pour la réaction d'oxydo-réduction de base (2.1), relative à une mole de l'espèce subissant la transformation.

Echelle conventionnelle de potentiel

La mesure d'une « différence de potentiel » entre l'électrolyte et l'électrode n'est pas évidente. Comme illustré figure 2.2, on ne peut pas brancher un voltmètre entre les deux extrémités du dipôle équivalent, dans la mesure où la connexion du fil avec l'électrolyte constitue elle-même une demi-cellule électrochimique.

La définition de « l'échelle conventionnelle » de potentiel d'électrode³ passe par l'utilisation d'une électrode de référence, l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH). Cette demi-cellule utilise la réaction d'oxydation/réduction :



A cette demi-cellule est associée la tension de référence fixe E_H (voir figure 2.3).

H_{ads} désigne l'hydrogène adsorbé sous forme monoatomique au niveau de l'électrode. L'hydrogène adsorbé se trouve lui-même *en équilibre avec l'hydrogène dissous, puis avec l'hydrogène gazeux H_2 à pression atmosphérique* (voir paragraphe 2.1.1.3 ci-dessous) et on donne en général la réaction sous la forme globale :



On peut dès lors mesurer, à la constante près E_H , la tension de n'importe quelle demi-cellule selon le schéma de principe indiqué figure 2.3, par la relation :

$$E_{ESH} = E - E_H \quad (2.5)$$

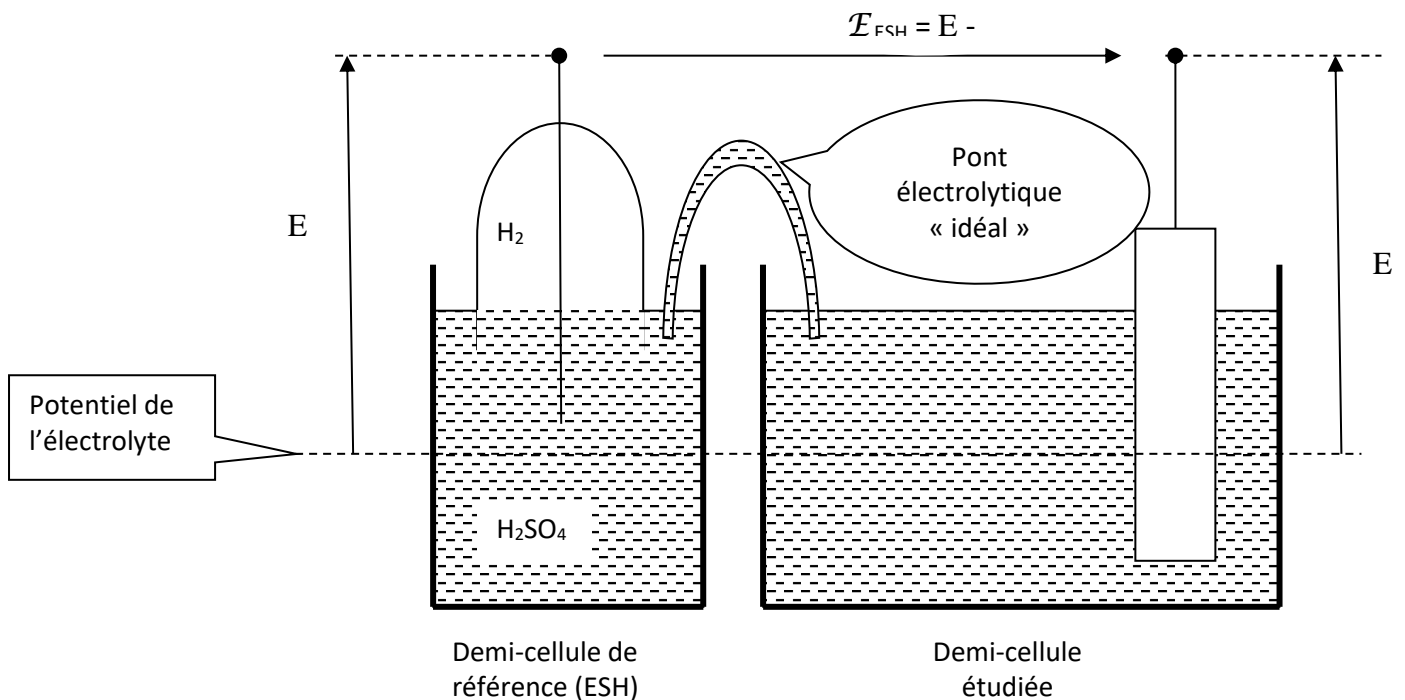


Figure 2.3 : Principe de mesure de la tension d'une demi-cellule dans l'échelle de l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH)

³ On ne fera pas la distinction entre tension de Volta et tension de Galvani (en liaison avec le potentiel d'extraction des électrons du métal) : voir Annexe A.IV.2.b

Le « pont électrolytique idéal » assure la continuité électrique entre les électrolytes des deux demi-cellules : on suppose idéalement qu'il réalise l'égalité de leurs potentiels⁴.

La constante E_H est peu utilisée⁵, la tension \mathcal{E}_{ESH} constituant l'échelle relative usuelle de mesure des potentiels d'électrode (comme l'échelle Celsius par rapport à l'échelle des gaz parfaits). Par définition même, pour la cellule standard à hydrogène, $\mathcal{E}_{ESH} = 0$.

On doit naturellement spécifier la concentration de l'acide et de l'hydrogène dans la cellule à hydrogène, définissant les conditions standard de mesure.

- ⇒ Pour l'acide, la concentration en ion H^+ ($[H^+]$ en notation usuelle de la concentration) est souvent caractérisée, en échelle logarithmique, par le pH : $pH = -\log_{10}(\gamma[H^+])$, le coefficient correctif ⁶ γ étant en général voisin de 1. La concentration normale est de 1 môle par litre correspondant à $pH = 0$ (dans l'approximation $\gamma = 1$).
- ⇒ Pour la concentration en hydrogène dissous, en équilibre avec l'hydrogène gazeux pur contenu dans l'enceinte indiquée sur la figure, c'est la pression P de l'hydrogène qui est spécifiée, prise à la valeur standard de : $P_0 = 1\text{bar}$.

2.1.1.3 Réaction d'oxydation/réduction élémentaire et équilibres parallèles

En général, en parallèle avec la réaction formelle d'Oxydation/Réduction (Redox en abrégé) telle que nous l'avons écrite en (2.1), entre deux ions à deux degrés différents d'oxydation, il existe des équilibres purement chimiques entre ces ions et d'autres espèces présentes (en solution ou au niveau des électrodes), conduisant à une réaction composée qui reste une réaction Redox, mais avec plus de deux espèces chimiques. S'agissant d'équilibres, ces réactions parallèles se font à énergie constante (pour chacun de ces K équilibres chimiques, $\Delta G_k = 0$), si bien que l'énergie globale de réaction (et donc la tension d'électrode correspondante) reste inchangée, correspondant à la seule réaction élémentaire d'oxydo-réduction,

$$\Delta G_k = 0$$

$$\Delta G = \Delta G_{O/R} + \sum \Delta G_k = \Delta G_{O/R}. \quad (2.6)$$

- ⇒ La réaction sous sa forme globale permettra de formuler la relation de Nernst (voir paragraphe suivant) en fonction de la concentration de tous les composants présents dans la réaction
- ⇒ Si, à l'équilibre, il y a équivalence énergétique entre la formulation globale et la formulation réduite au seul ion subissant la réduction, dès qu'il y a passage de courant,

⁴ On sera amené à utiliser expérimentalement un pont électrolytique au Ch 4, ce qui amènera à préciser le comportement réel d'un tel dispositif

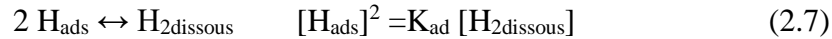
⁵ Dans [[1], page 27], cette tension est évaluée à 4,4 Volts.

⁶ La valeur $\gamma[H^+] = |H^+|$ est l'activité des ions, qui sera évoquée au sujet de l'équation de Nernst ci-dessous. L'expression correspondante du pH est : $pH = -\log_{10}(|H^+|)$. Les activités jouent un rôle capital dans l'expression de l'énergie molaire des réactifs (potentiel chimique) : voir 2.1.2.1 et 2.1.2.2 ci-dessous.

il sera important de connaître le mécanisme réactionnel et d'identifier la réaction qui détermine prioritairement la vitesse de progression.

Exemple 1 : Equilibre entre gaz dissous dans l'électrolyte et gaz en phase gazeuse

Reprenons la réaction (2.1a) de réduction des ions H^+ . L'hydrogène formé apparaît sous forme de gaz adsorbé à la surface de l'électrode. Celui-ci est en équilibre avec l'hydrogène dissous dans l'électrolyte, avec la relation d'équilibre correspondante entre concentrations :



A l'équilibre, la concentration d'hydrogène dissous est constante entre l'électrode et l'interface avec l'atmosphère. A cette interface, il y a à nouveau équilibre entre hydrogène dissous et hydrogène présent dans la phase gazeuse, concentration et pression partielle étant reliés par la loi de Henry :



Par un raccourci qui peut dérouter une personne non avertie, on traduit couramment la réaction associée à la cascade d'équilibres par la relation bilan équivalente, mettant en relation les ions H^+ au niveau de l'électrode avec les molécules de gaz de l'atmosphère :

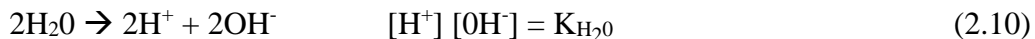


A l'équilibre, le potentiel de l'électrode n'est effectivement fonction que de la pression d'hydrogène gazeux de l'atmosphère. Mais dès que l'équilibre est rompu par le passage d'un courant, les étapes intermédiaires vont se manifester (ainsi que le rôle crucial de la diffusion de l'hydrogène dissous de l'interface atmosphérique à l'électrode). Au paragraphe 2.1.3.2 nous reviendrons en détail sur ce cas, et celui de l'oxygène, qui sont au cœur du phénomène d'hydrolyse, omniprésent dans toutes les cellules électrolytiques utilisant l'eau comme solvant, et dans la pile à combustible H_2/O_2 .

Rappelons que pour une réaction chimique à l'équilibre (ici, les réactions (2.7) et (2.8)), l'énergie de réaction est nulle. Il en résulte que le ΔG de la relation bilan (et donc la tension d'électrode), sont inchangés par rapport à la réaction élémentaire d'oxydo-réduction (sachant que les concentrations pour les réactions intermédiaires s'enchaînent en conformité avec les constantes d'équilibre respectives).

Exemple 2 : Electrode à Hydrogène en milieu basique.

En milieu basique, les ions H^+ sont inexistantes. La relation de réduction (2.9) peut être combinée avec la relation d'équilibre de l'eau



On obtient en combinant, les deux la nouvelle relation redox :

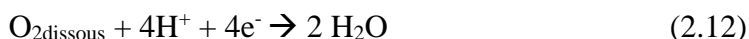


Cette relation est équivalente à la première (même tension d'électrode). C'est une simple réécriture en fonction des ions OH^- , prédominants en milieu basique.

Exemple 3 : Electrode à Oxygène

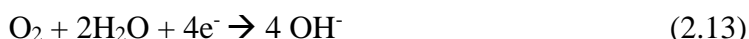
La structure de principe est la même que pour la cellule à Hydrogène, en remplaçant l'hydrogène par de l'oxygène.

Le détail du mécanisme de réaction est assez complexe, avec en particulier deux étapes de réduction (évoqué au chapitre 3). Nous énoncerons simplement ici la réaction bilan de réduction de l'oxygène :



Comme dans le cas de l'hydrogène, l'oxygène dissous est en équilibre avec l'oxygène en phase gazeuse, si bien que la réaction est en général implicitement écrite avec l'oxygène gazeux.

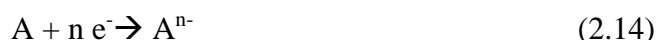
En milieu basique, la réaction peut être réécrite en introduisant les ions OH⁻ au lieu des ions H⁺. En combinant avec la relation d'équilibre de l'eau, on obtient la réaction de réduction en milieu basique :



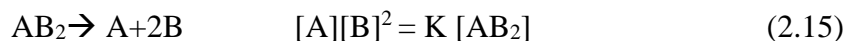
On retrouvera la même énergie de réaction et la même tension pour les formulations (2.12), (2.13).

Exemple 4 : exemple générique fictif

Cet exemple nous servira de support de raisonnement au paragraphe suivant pour illustrer l'équation de Nernst. Soit la relation *élémentaire* de réduction :



On la suppose combinée avec l'équilibre chimique, accompagnée de l'équation de dissociation :



On en déduit la relation *composée* de réduction



2.1.2 Influence des concentrations : équation de Nernst

Conformément à la relation (2.3), la tension d'électrode, pour une demi-cellule donnée, est déterminée par l'énergie de réaction. Or celle-ci dépend de la concentration des éléments en présence, *au niveau de l'électrode concernée*. Ces concentrations vont elles-mêmes varier :

- À l'équilibre en fonction de l'état de charge,
- Mais aussi en fonction des courants, qui vont créer un gradient au voisinage de l'électrode.

Cette dépendance vis-à-vis des concentrations est ainsi un élément central dans la modélisation sous forme de circuit électrique équivalent. C'est cet effet des concentrations sur la tension qui est traduit par la relation de Nernst.

2.1.2.1 Energie de réaction et potentiels chimiques

Expression de l'énergie de réaction ΔG en fonction des potentiels chimiques

En annexe I, on introduit la notion de potentiel chimique μ_i d'un composant au sein d'un mélange de I composants, qui généralise, en présence d'interactions, la notion d'énergie molaire et permet d'écrire l'énergie chimique G sous la forme très simple et intuitive en fonction du nombre de môle n_i de chaque composant :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.17)$$

De façon « naïve » une réaction chimique telle que celle décrite par l'équation (2.15) s'interprète comme la transformation totale des *réactants* figurants au premier membre en *produits de réaction* figurant au deuxième membre, dans des quantités correspondant, en nombres de moles, aux coefficients stœchiométriques de l'équation. On convient d'indicer par $i = R_h$ les *Réactants* du premier membre (avec les « coefficients stœchiométriques » ν_{R_h}), par $i = P_k$ les *Produits de réaction* du deuxième membre (avec les coefficients stœchiométriques ν_{P_k}). On peut alors établir le bilan énergétique suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energie des Réactants :} \quad G_R = \sum_h \nu_{R_h} \mu_{R_h} \\ \text{Energie des Produits :} \quad G_P = \sum_k \nu_{P_k} \mu_{P_k} \\ \text{Energie de Réaction :} \quad \Delta G = G_P - G_R = \sum_k \nu_{P_k} \mu_{P_k} - \sum_h \nu_{R_h} \mu_{R_h} \end{array} \right. \quad (2.18)$$

Expression idéale du potentiel chimique d'un composant d'un mélange en solution

Partant du modèle de gaz parfait, on trouve comme limite idéale pour un composant en solution très dilué, en fonction de la concentration c_i , l'expression du potentiel chimique (en logarithme népérien):

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \text{Log}(c_i/c_R) \\ c_R &= 1 \text{ môle/litre, concentration de référence} \end{aligned} \quad (2.19)$$

D'où la relation : $G = G^\circ + RT \text{Log}(\prod_i \{ (c_i/c_R)^{\nu_i} \}) \quad (2.20)$

Cas général : activité d'un composant du mélange – coefficient d'activité

Dans le cas général, la relation devient beaucoup plus complexe. Par convention, on choisit de garder *la même forme de relation*, en remplaçant les concentrations c_i par les « activités » a_i des composants, les activités étant soit déterminées expérimentalement, soit dans certains cas calculées théoriquement. On définit aussi le coefficient d'activité γ_i , rapport entre l'activité et la concentration :

$$c_i \rightarrow a_i = \gamma_i (c_i/c_R) \quad (2.21)$$

Il vient ainsi, en remplaçant dans (2.20) la concentration par l'activité :

$$G = G^\circ + RT \text{Log}(\prod_i \{ a_i^{\nu_i} \}) \quad (2.22)$$

Soit : $G = G^\circ + RT \text{Log}(\prod_i \{ \gamma_i^{\nu_i} \}) + RT \text{Log}(\prod_i \{ (c_i/c_R)^{\nu_i} \}) \quad (2.23)$

Souvent on considère que dans la plage de concentration utilisée, la variation relative des coefficients d'activité est faible : dans la formule ci-dessus, on les intègre dans une nouvelle constante \underline{G}° et l'on retrouve une relation approchée du type :

$$G = \underline{G}^\circ + RT \text{Log} (\prod_i \{(c_i/c_R)^{v_i}\}) \quad (2.24)$$

Où : $\underline{G}^\circ = G^\circ + RT \text{Log} (\prod_i \{\gamma_i^{v_i}\})$

Règles pratiques concernant les activités : Cas du solvant, de composants solides ou gazeux

Si le solvant intervient dans la réaction, on considère que les variations correspondantes de concentration sont négligeables et on ne l'intègre pas dans la relation.

Pour les composants solides, il n'y a naturellement pas de variation de concentration : on introduit une activité égale à 1 (qui chuterait à zéro quand il y a épuisement total).

Pour les composants gazeux, d'après la loi de Henry, la concentration de gaz dissous est proportionnelle à la pression partielle de la phase gazeuse : l'usage est d'exprimer G en fonction de cette pression partielle, en général plus facilement mesurable.

Remarque. Notations conventionnelles usuelles pour un soluté X :

Concentration normalisée	$c_x/c_R = [X]$
Activité	$a_x = X $.

2.1.2.2 Equation de Nernst

Forme générale en fonction des activités

Par convention la réaction électrochimique est écrite dans le sens de la réduction ; soit n le nombre d'électrons échangés, ΔG l'énergie de réaction, qui sera exprimée, compte tenu de (2.18) et selon la forme (2.22) ci-dessus :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum_k v_{Pk} \mu_{Pk} - \sum_h v_{Rh} \mu_{Rh} \\ &= \sum_i v_i \mu_i \quad v_i, \text{ algébrique : } v_{Pk} \text{ ou } -v_{Rh} \\ \Delta G &= \Delta G^\circ + RT [\text{Log} (\prod_k \{(a_{Pk})^{v_{Pk}}\}) - \text{Log} (\prod_h \{(a_{Rh})^{v_{Rh}}\})] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Soit, conformément à la relation (2.3) :

$$E = -\Delta G/n Q_e = E^\circ + (RT/n Q_e) \text{Log} (\prod_h \{(a_{Rh})^{v_{Rh}}\}/\prod_k \{(a_{Pk})^{v_{Pk}}\}) \quad (2.26)$$

Par décalage d'échelle, on passe de la tension électrostatique absolue E à la *tension relative* \mathcal{E} par rapport à l'électrode standard. On arrive ainsi à la forme générale (voir aussi (2.25)) :

$$\left\{ \begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}^\circ + V_0/n (\sum_k v_{Pk} \mu_{Pk} - \sum_h v_{Rh} \mu_{Rh}) = E^\circ + (V_0/n) \sum_i v_i \mu_i \\ \mathcal{E} &= \mathcal{E}^\circ + V_0/n \text{Log} (\prod_h \{(a_{Rh})^{v_{Rh}}\}/\prod_k \{(a_{Pk})^{v_{Pk}}\}) \end{aligned} \right. \quad (2.27)$$

$V_0 = RT/Q_e = kT/q_e = 26 \text{ mV}$ pour $T = 300^\circ\text{K}$ ($\approx 25^\circ\text{C}$)
 a_{Rhi} : activité des composants du deuxième membre
 a_{Ph} : activité des composants du premier membre
k : constante de Boltzman ; q_e : charge de l'électron

Autre forme pratique courante

- En pratique, en particulier en vue des représentations graphiques, *un usage fréquent est d'utiliser le logarithme décimal*, ce qui entraîne une valeur différente de la constante :

$$\begin{cases} \mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + U_0/n_e \log_{10} (\prod_{Rh}\{ (a_{Rh})^{v_{Rh}} \} / \prod_{Pk}\{ (a_{Pk})^{v_{Pk}} \}) & (2.28) \\ U_0 = V_0 \text{Log}(10) = 59 \cdot 10^{-3} \text{Volt} & (\text{pour } T=298.15^\circ\text{K}) \end{cases}$$

- En appliquant les règles pratiques usuelles concernant les activités des composants (voir relation (2.24)), on arrive à la forme approchée suivante, dans laquelle on fait réapparaître les concentrations (concernant donc uniquement les composants dissous) :

$$\mathcal{E} = \underline{\mathcal{E}}^\circ + (U_0/n_e) \log_{10} (\prod_{Rh}\{ (C_{Rh}/C_R)^{v_{Rh}} \} / \prod_{Pk}\{ (C_{Pk}/C_R)^{v_{Pk}} \}) \quad (2.29)$$

C_{Pk} : concentration des composants du deuxième membre à l'état dissous

C_{Rh} : concentration des composants du premier membre à l'état dissous

C_R : concentration de référence (1 mole par litre)

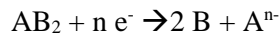
$\underline{\mathcal{E}}^\circ$: potentiel standard d'électrode *corrigé en fonction des activités*

La correction de \mathcal{E}° à $\underline{\mathcal{E}}^\circ$ en fonction des activités est analogue à (2.24). Dans le cas de gaz dissous en équilibre avec l'atmosphère, comme on l'a indiqué, l'usage est d'utiliser le rapport (P_k/P_0) au lieu de (c_k/c_R) pour le composant correspondant (P_k pression partielle du gaz dans la phase gazeuse, P_0 pression atmosphérique normale).

2.1.2.3 Exemple générique 1

On reprend la réaction générique introduite ci-dessus comme exemple, entre les espèces en solution A, B, AB₂.

Exemple générique. L'équation de Nernst s'écrit formellement comme indiqué ci-dessous



$$E = E^0 + \frac{U_0}{n} \log_{10} \left[\frac{|AB_2|}{|A^{n+}| |B|^2} \right]$$

Activités du premier membre de la réaction (état oxydé)

Activités du second membre (État réduit)

En conditions idéales, la signification des activités est la suivantes.

Pour un corps en solution : l'activité est égale à la concentration normalisée

Pour un solide : l'activité est égale à 1 (exemple $|AB_2|=1$). Si le solide est épuisé, l'activité tend vers zéro ; corrélativement, l'impédance de la cellule tend vers l'infini.

Pour un gaz dissous : l'activité est égale à la pression partielle normalisée du gaz dans la phase gazeuse (exemple P_B)

S'il s'agit du solvant (eau) ou des électrons, les concentrations ne bougent pas et on ne les introduit pas dans l'écriture de l'équation.

- ⇒ Pour des raisons d'homogénéité, les activités doivent être des quantités sans dimension. La concentration normalisée est le rapport $[A] = c_A/c_R$ La concentration de référence c_R est de 1mole/litre⁷
 La pression normalisée est le rapport P_B/P_0 La pression de référence P_0 est de 1 bar⁸
 ⇒ Dans les conditions de références pour les concentrations et les pressions, les activités sont égales à 1, donc $E = E^\circ$.

2.1.2.4 Exemple 2 : Application à l'hydrogène.

C'est un exemple où il y a équilibre avec une phase gazeuse :



En appliquant les règles ci-dessus (pour n = 2), on obtient pour l'expression de la tension d'équilibre :

$$\begin{cases} E_H = E_H^0 + \frac{U_0}{2} \log_{10} \left\{ \frac{|H^+|^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P_0}\right)} \right\} = E_H^0 + U_0 \log_{10} \{ |H^+| \} - \frac{U_0}{2} \log_{10} \left\{ \frac{P_{H_2}}{P_0} \right\} \\ avec \\ \log_{10} \{ |H^+| \} = -pH \quad \frac{P_{H_2}}{P_0} \simeq \frac{[H_2]}{[H_2]_{sat}} \end{cases} \quad (2.33)$$

- La concentration en ion H⁺ est liée au pH de la solution comme indiqué.
- D'après la loi de Henry, la concentration de gaz dissous est proportionnelle à la pression partielle en phase gazeuse, donc le rapport de pressions associé à la pression normalisée est égal au rapport des concentrations correspondantes.

La concentration notée $[H_2]_{sat}$ correspond à l'équilibre avec l'hydrogène pur sous la pression de 1 bar. Pour une pression extérieure totale de 1 bar, $[H_2]_{sat}$ correspond à la concentration maximale au-delà de laquelle il y a ébullition (gavage), d'où cette dénomination de concentration de saturation.

La forme initiale de l'équation de Nernst peut ainsi se récrire en fonction du pH de la solution et de la concentration de gaz dissous sous la forme suivante :

⁷ On peut remarquer que la concentration normalisée est numériquement égale à la concentration exprimée en mole par litre

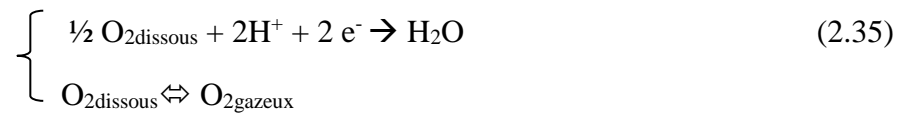
⁸ Autrement dit, la pression normalisée est numériquement égale à la pression exprimée en bar

$$\left\{ \begin{array}{l} E_H = E_H^0 - U_0 \log_{10}(pH) - \frac{U_0}{2} \log_{10} \left\{ \frac{[H_2]}{[H_2]_{sat}} \right\} \\ \text{avec} \\ E_H^0 = 0V \quad (\text{tension de l'ESH}); \quad U_0 = 59 mV \\ [H_2]_{sat} : \text{concentration de saturation de l'hydrogène sous 1Bar} \end{array} \right. \quad (2.34)$$

Cette forme est intéressante : elle correspond à une représentation très utilisée en coordonnées (tension, pH). Cette relation est donnée en figure 2.4, pour $[H_2] = [H_2]_{sat}$. Si la tension d'électrode est inférieure à e_H , on est en courant sortant, donc en fonctionnement de réduction, avec émission d'hydrogène. Dans la situation inverse, il y a recombinaison.

2.1.2.5 Exemple 3 : Application à l'oxygène.

On reprend la même analyse pour l'oxygène à partir des relations



Comme on l'a indiqué, la « concentration du solvant » H_2O ne figure pas dans la relation de Nernst.

On obtient (ici $n = 2$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_O = E_O^0 + U_0 \log_{10} \{ [H^+] \} + \frac{U_0}{4} \log_{10} \left\{ \frac{P_{O_2}}{P_0} \right\} \\ \text{avec} \\ \log_{10} \{ [H^+] \} = -pH \quad \frac{P_{O_2}}{P_0} = \frac{[O_2]}{[O_2]_{sat}} \end{array} \right. \quad (2.36)$$

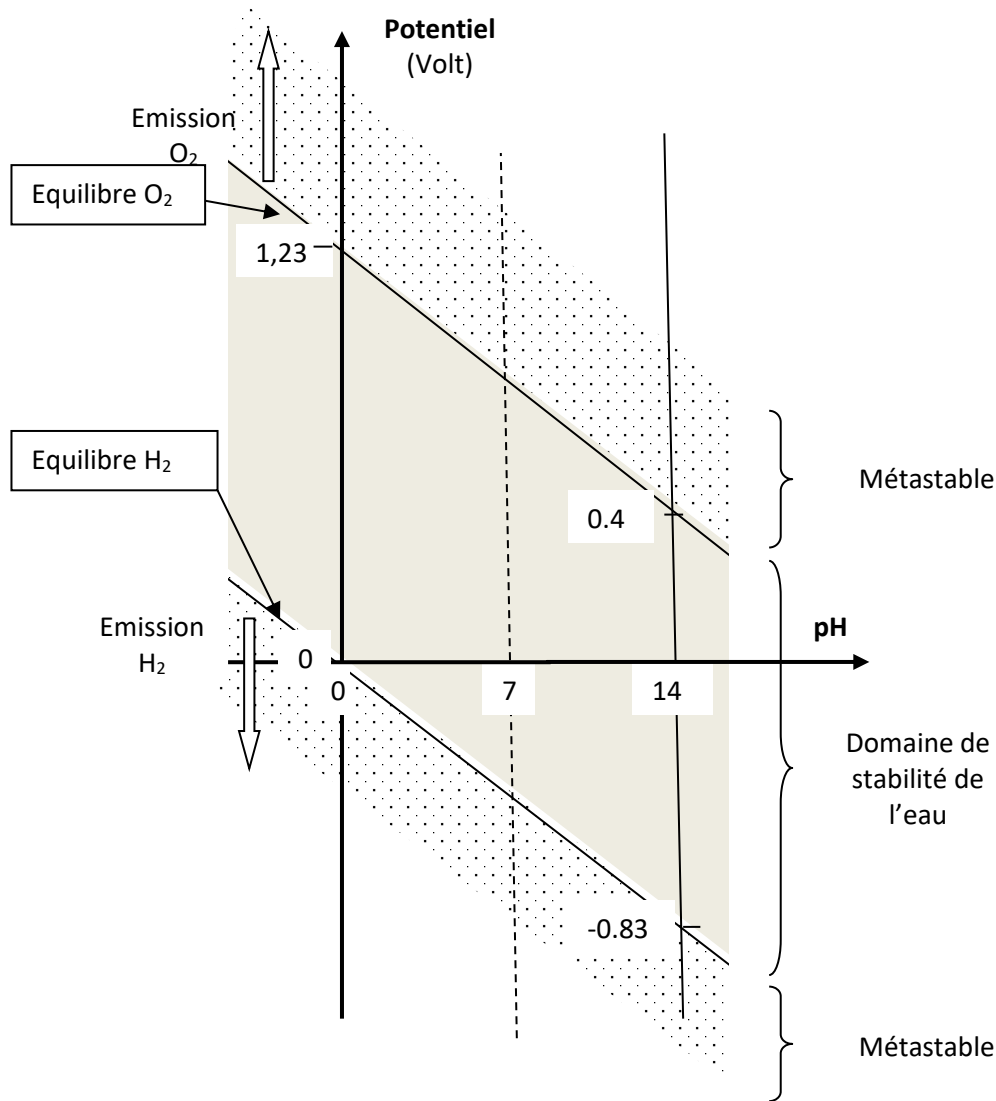


Figure 2.4 : Diagramme pH/ Potentiel pour un électrolyte en solution dans l'eau : Courbes d'équilibre pour l'hydrogène ou l'oxygène sous pression normale. Domaine de stabilité de l'eau

La forme initiale de l'équation de Nernst peut ainsi se récrire en fonction du pH de la solution et de la concentration d'oxygène dissous sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_o = E_o^0 - U_0 \log_{10}(pH) + \frac{U_0}{4} \log_{10} \left\{ \frac{[O_2]}{[O_2]_{sat}} \right\} \\ \text{avec} \\ E_o = 1.23 V \quad ; \quad U_0 = 59 mV \\ [O_2]_{sat} : \text{concentration de saturation de l'oxygène sous 1Bar} \end{array} \right. \quad (2.37)$$

Cette relation est représentée graphiquement, pour $[O_2] = [O_2]_{sat}$, en coordonnées Tension /pH sur la même figure 2.4 que pour l'hydrogène. On vérifie facilement que cette fois il y a dégagement d'Oxygène si la tension d'électrode est supérieure à la tension d'équilibre e_o , et recombinaison dans le cas inverse.

2.1.3 Illustration directe : Domaine de stabilité de l'eau

2.1.3.1 Manifestation des réactions d'hydrolyse en tant que réactions parasites

A partir du moment où une électrode est présente dans l'électrolyte, indépendamment de la réaction principale visée, les réactions d'hydrolyse vont se manifester en tant que réactions parasites. En fonction de la tension de l'électrode par rapport à l'électrolyte, l'importance des perturbations apportée par ces réactions va être radicalement différente selon que l'on se situe, dans le diagramme de la figure 2.4, en régime d'émission ou de recombinaison de gaz.

On introduit les pourcentages molaires d'Oxygène et d'Hydrogène dans l'atmosphère : $\eta_{O_2} = 0,21$ pour l'oxygène, $\eta_{H_2} = 5.10^{-5}$ pour l'hydrogène.

Par application de la loi des gaz parfaits, les pressions partielles correspondantes de ces gaz sont :

$$P_{O_2} = \eta_{O_2} P_{atm} = 0,21 P_{atm}$$

$$P_{H_2} = \eta_{H_2} P_{atm} = 5.10^{-5} P_{atm}.$$

Pour l'oxygène par exemple, on les introduit les concentrations $[O_2]_{sat}$ et $[O_2]_{eq}$: ce sont concentrations d'oxygène dissous que l'on observerait, pour une pression totale P_{atm} , pour une solution en équilibre respectivement avec de l'oxygène pur, ou avec l'atmosphère standard, $P_{O_2} = \eta_{O_2} P_{atm}$. D'après la loi de Henry, il en résulte que $[O_2]_{eq}/[O_2]_{sat} = P_{H_2}/P_{atm} = \eta_{H_2}$. Rappelons que $[O_2]_{sat}$ représente la concentration maximale d'oxygène en solution, à partir de laquelle il y a « gazage » sous forme de bulles d'oxygène pur.

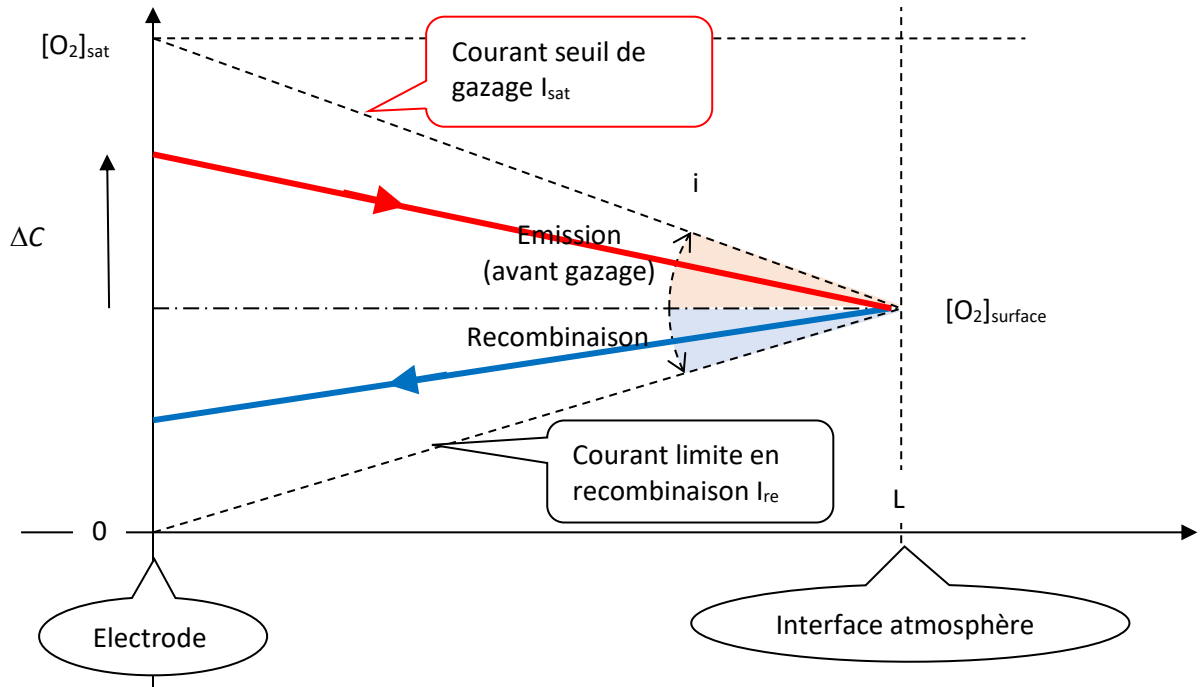
Pour l'hydrogène on introduirait de même la concentration de saturation $[H_2]_{sat}$ et la concentration d'équilibre $[H_2]_{eq}$ en présence de l'atmosphère standard, avec les relations d'ensemble :

$$[O_2]_{eq} = \eta_{O_2} [O_2]_{sat} = 0.21 [O_2]_{sat}$$

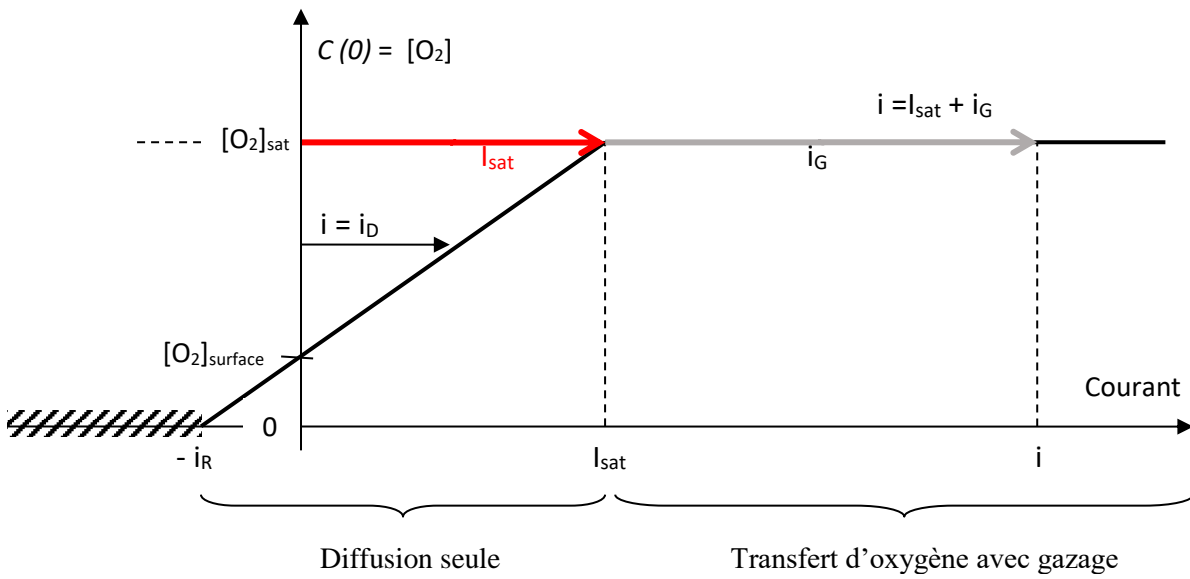
$$[H_2]_{eq} = \eta_{H_2} [H_2]_{sat} = 5e-5 [H_2]_{sat}$$

Pour la clarté du raisonnement, on s'appuiera sur la figure 2.5 illustrant de façon très simplifiée les paramètres de l'échange de gaz dissous avec l'atmosphère, dans le cas de l'oxygène, à partir d'un modèle spatial à une dimension z , en régime stationnaire (courant de diffusion i_D constant). La figure représente l'évolution de la concentration $C(z) = [O_2]$ entre l'électrode ($z=0$) et l'atmosphère ($z=L$) avec un profil linéaire correspondant à un modèle de courant de diffusion proportionnel au gradient de concentration.

La figure fait apparaître les limites 0 et $[O_2]_{sat}$ de variation de la concentration et les courants limites correspondants I_{re} et I_{sat} .



a) Courants limites de diffusion



b) Partage du courant i entre diffusion et gazage

Figure 2.5 : Illustration simplifiée de la diffusion de l'oxygène entre l'électrode et l'interface avec l'atmosphère (en régime stationnaire)

En régime de recombinaison il faut une alimentation en gaz dissous depuis l'atmosphère⁹. En se référant au cas de l'oxygène et à la figure 2.5, on trouve à l'équilibre une concentration de gaz dissous $[O_2]_{\text{equ}}$ proportionnelle au pourcentage molaire du gaz considéré dans l'atmosphère, qui va diminuer rapidement en présence de courant du fait de la lenteur du processus de diffusion des gaz dissous. Par ailleurs on observe une « asphyxie » de la réaction par l'étranglement du circuit d'approvisionnement en gaz : les concentrations chutent proportionnellement au courant, mais ne peuvent devenir négatives. Ceci correspond à un plafonnement du courant de recombinaison (à une valeur I_{re} très faible du fait de la lenteur de la diffusion).

Recombinaison : $i < I_{\text{re}} \quad C = C_{\text{eq}}(1-i/I_{\text{re}})$

En régime d'émission, on retrouve le problème symétrique d'élimination par diffusion vers l'atmosphère la concentration commence par croître rapidement en fonction du courant jusqu'à atteindre la concentration de saturation, pour un courant I_{sat} . Par contre, au delà, le courant total peut continuer à croître, sous forme d'un courant i_G complémentaire, associé à l'élimination rapide du gaz produit par dégagement des bulles de gaz vers l'atmosphère. La concentration reste alors stable, égale à la concentration de saturation (le gaz dissous est en équilibre avec le gaz pur des bulles, à pression atmosphérique).

Emission avec gazage : $i > I_{\text{sat}} \quad i = I_{\text{sat}} + i_G \quad C = C_{\text{sat}}$

En pratique $i \gg I_{\text{sat}}$:

$$i \approx i_G, \text{ conditionné par la surtension d'oxygène } e_{O_2} = E - E_{\text{eq}O_2}$$

(Ou, symétriquement, conditionnement par la surtension d'hydrogène correspondante pour $E < E_{\text{eq}H_2}$).

Conclusions en relation avec le diagramme Potentiel/Ph de la figure 2.4

- Les courbes « d'équilibre » de la figure 2.4, tracées en fait comme si on était en présence d'Hydrogène et Oxygènes pur à pression atmosphérique correspondent aux concentrations observées en pratique *en présence de gazage*. Si on se place en limite de gazage, on a souligné que le courant (d'émission) correspondant reste très faible : on ne fait pas une grosse approximation en confondant ces caractéristiques avec des caractéristiques d'équilibre de l'électrode côté émission.
- A partir du moment où l'on se place du côté recombinaison par rapport aux courbes tracées, on sort du régime de gazage pour passer au cas $i = i_D$. On a donc une limitation stricte du courant à des amplitudes très faibles $-I_{\text{re}} < i_D < I_{\text{sat}}$, ce qui donne toute sa justification à l'appellation « zone de stabilité ».
De façon imagée, le fait que l'on puisse garder des valeurs faibles de courant même en présence de tension très en dessous de la caractéristique de référence de l'Oxygène s'explique du fait que la diminution de concentration entraîne un déplacement de la tension de Nernst pour « suivre la diminution de tension ». La caractéristique logarithmique du potentiel chimique donne la possibilité d'une variation arbitrairement grande de la tension de Nernst si la concentration devient voisine de zéro.

⁹ En présence des deux électrodes, le transfert d'une électrode à l'autre devient en général prépondérant, mais ceci sera traité à part dans la modélisation de la cellule : voir paragraphe 2.1.4.3.

- Dans les zones d'émission $E > E_{\text{eqO}_2}$ (ou symétriquement $E < E_{\text{eqH}_2}$) $i \approx i_G$, conditionné par la surtension d'oxygène $e_{\text{O}_2} = E - E_{\text{eqO}_2}$

De part et d'autre de la zone de stabilité existent des **zones « métastables »**, où les forts mécanismes d'activation font que le courant ne décolle que très lentement en fonction de la « surtension » par rapport aux tensions d'équilibre. Cette caractéristique très non linéaire décrivant le lent décollage dans les zones métastables sera étudiée plus en détail et modélisée (modèle de Butler Volmer, paragraphe 2.1.4.2 ci-dessous).

Pour limiter les réactions parasites d'hydrolyse, les tensions d'électrodes de la batterie en fonctionnement doivent rester dans le domaine de stabilité « au sens large » (incluant les zones métastables).

Pour un électrolyte acide **normal**, on trouve ainsi la plage de stabilité stricte $[e_H, e_O] = [0, 1.23]$ Volt. On note que la différence $e_O - e_H = 1.23\text{V}$ reste constante en fonction du pH et constitue ainsi une limite théorique à la fem d'une cellule en présence d'eau. Pour avoir une tension plus élevée de batterie, on a intérêt à exploiter au maximum cette limite, voire à l'élargir un peu en empiétant sur la zone métastable (ce qui est le cas pour les exemples de batteries cités ci-dessous : Plomb, NiMH, pour lesquelles on atteint une tension voisine de 2V).

En fin de période de charge, conformément à l'équation de Nernst, il va y avoir une brusque augmentation de tension lorsque l'on arrive à l'épuisement de la matière active pour une demi-cellule donnée. Pour l'électrode sur laquelle la matière active s'épuise en premier, on va ainsi entrer dans la zone de gazage intense : dégagement d'oxygène si c'est l'électrode positive, dégagement d'hydrogène si c'est l'électrode négative.

2.1.3.2 Autres électrolytes (non aqueux)

Le domaine de stabilité de l'eau illustre les limitations que peut apporter l'électrolyte dans le choix des tensions d'électrode. Une autre contrainte est que les matériaux d'électrode ne réagissent pas avec le solvant (cas par exemple du lithium avec l'eau). La recherche de composants performants (à la fois légers et très électronégatifs comme le lithium ou le sodium) conduit ainsi nécessairement à prospecter d'autres types d'électrolytes.

Il y a électrolyte à partir du moment où l'on a dissociation en ions (et en l'absence de conduction électronique). Les molécules du solvant doivent en principe être polaires, assurant une forte constante diélectrique, qui permet une dissociation facile des molécules en ions.

L'eau peut de plus jouer le rôle de donneur ou accepteur d'ions H^+ , assurant le caractère acide ou basique. Les autres solvants polaires assurent aussi le caractère accepteur, mais seuls les solvants dit « protiques » peuvent jouer aussi le rôle de donneurs.

Un électrolyte peut aussi être obtenu à partir d'un sel, sans solvant, par ionisation sous l'effet de la température, en particulier pour un sel fondu.

Sans entrer dans les détails, on peut trouver les cas suivants.

A « basse » température (incluant la température ambiante)

- Eau et autres solvants liquides, en particulier solvants organiques
- Electrolytes solides polymère permettant la circulation des ions H⁺ (saut d'atomes d'hydrogène entre sites voisins, sur le modèle du saut entre molécules d'eau par liaisons hydrogène)

A « haute » température (supérieure à 100°C)

- Solvants solides à température ambiante (par exemple certains carbonates), portés en fusion
- Sels fondus (la température de fusion peut être modérée, ex 300°C)
- Electrolytes solide, utilisés à très haute température pour avoir une bonne conductivité (exemple céramique, 1000°C)

Dans la sélection des « exemples types » qui sont comparés dans ce chapitre on avait délibérément choisi de ne pas développer le cas des applications « haute température », qui induisent des contraintes plus particulièrement pénalisantes pour les installations de petite et moyenne taille, que l'on avait ciblé en priorité. Dans la comparaison à la fin de ce chapitre, dans le cadre des tendances récentes pour des installations de grande envergure, on citera simplement, sans entrer dans les détails, des exemples importants de systèmes à haute température (en particulier les batteries au sodium et les piles à combustible à haute température).

2.1.4 Représentation dipolaire associée à une cellule électrochimique : A-Concentrations données aux électrodes

L'équation de Nernst ne prend en compte que la tension de repos (à courant nul) d'une demi-cellule en présence d'une réaction unique à l'équilibre. Nous complétons en introduisant la relation de Butler-Volmer traduisant l'évolution de la tension en fonction du courant, à *concentrations données*, qui traduits des phénomènes d'interface, dits de « transfert électronique ». Ceci permet d'introduire pour une cellule électrochimique le principe d'un modèle équivalent électrique en régime stationnaire (courant constant) sous forme de dipôles électriques, familier pour un public issu du génie électrique.

Au paragraphe suivant (2.1.5) nous évoquerons les variations de tension liées aux variations de concentrations induites par la circulation du courant, et leur traduction également sous forme de dipôle équivalent.

2.1.4.1 Principe de la représentation dipolaire : conventions générales

On désignera par E la tension de Nernst (à courant nul), par V la tension en présence d'un courant i , en convention courant entrant ; on désigne par u la surtension $u = V - E$ totale. La demi-cellule sera représentée par une source de tension correspondant à la tension de Nernst E , et un dipôle décrivant la relation entre le courant i et la surtension u , caractérisée par la relation $u = f(i)$, constituant l'impédance non linéaire de la demi-cellule. L'usage pour une impédance est d'utiliser la convention « récepteur », correspondant à un courant entrant. Ces conventions sont indiquées figure 2.6, dans laquelle on a également fait figurer la capacité Γ_{dc} de l'interface (capacité de double couche, voir discussion en Annexe B II.2) et la résistance ohmique totale (électrolyte et électrode).

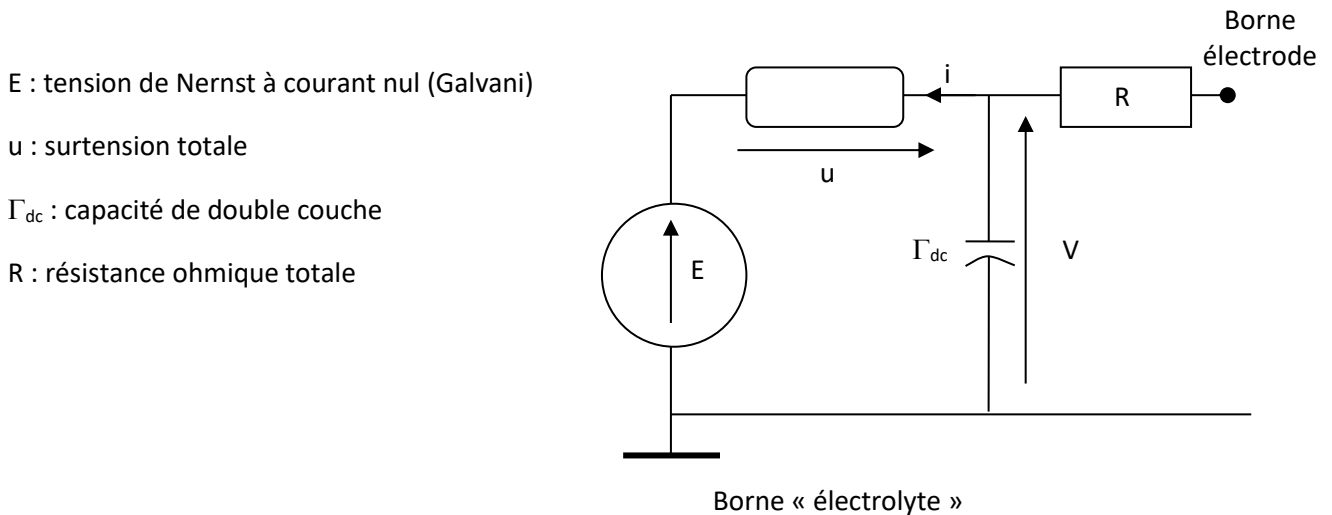


Figure 2.6 : Conventions générales pour la représentation dipolaire de la demi-cellule électrochimique

Remarque : échelles relatives liées à l'utilisation d'une électrode de référence

Dans ces principes appliqués une demi-cellule électrochimique, il faut garder à l'esprit le caractère très spécifique du fait qu'une borne est du côté électrolyte. Dans la modélisation électrique, nous raisonnons sur les tensions « absolues » vraies : tension électrostatique de Galvani, qui ont seules un sens au point de vue énergétique, indépendamment des contraintes de mesure. Dans l'approche simplifiée déjà introduite précédemment au paragraphe 2.1.1.2 les tensions « relatives » \mathcal{E} de l'échelle de l'hydrogène ne diffèrent des valeurs vraies E que par la constante E_{ESH} (tension absolue de l'électrode normale à hydrogène) :

$$\mathcal{E} = E - E_{ESH}. \tag{2.42}$$

Le passage d'une échelle à l'autre correspond à un simple ajustement du potentiel standard d'électrode (sachant qu'en pratique c'est d'ailleurs en général une autre électrode que l'électrode à hydrogène qui est utilisée). Remarquons, pour le principe, que ce n'est qu'en échelle relative de l'hydrogène que l'on dispose de valeurs précises du potentiel standard d'électrode.

2.1.4.2 Relation de Butler-Volmer : surtension d'activation

Relation de Butler-Volmer

Le modèle électrochimique sous-jacent est classique ([1], Annexe B). Nous nous contentons ici de donner la relation courant tension correspondante, à concentrations données des réactifs à la surface des électrodes. Les observations expérimentales sont en général en bon accord avec cette loi de variation, moyennant un ajustement des paramètres.

Au sein du mécanisme réactionnel de la relation globale d'oxydo-réduction considérée, le modèle se réfère à une relation élémentaire du type de l'équation (2.1), identifiée comme étape critique (étape la plus lente, qui détermine la vitesse d'évolution globale¹⁰). Notons qu'avec la convention courant entrant, un courant positif est associé au fonctionnement dans le sens réduction de la réaction, qui peut être notée (en laissant les charges des ions implicites) :



La relation cinétique de Butler-Volmer, courant i en fonction de la surtension u , traduit la compétition entre un courant réducteur qui croît exponentiellement et un courant oxydant exponentiellement décroissant, qui s'équilibrent pour $u = 0$, sous la forme :

$$i = I_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nq_e}{kT} u\right) - \exp\left(-\frac{(\alpha)nq_e}{kT} u\right) \right] \tag{2.44}$$

Soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} i = I_0 \left[\exp\left(\frac{u}{U_{re}}\right) - \exp\left(-\frac{u}{U_{ox}}\right) \right] \\ \text{Avec : } \quad U_{ox} = \frac{kT}{\alpha n q_e} \\ \quad \quad U_{re} = \frac{kT}{(1-\alpha)nq_e} \end{array} \right. \tag{2.45}$$

¹⁰ En particulier, le nombre n_e d'électrons échangés peut être différent de celui de la réaction globale. Dans [1] il est souligné que l'étape critique est la plus souvent mono-électronique.

Le paramètre α , dit coefficient de transfert, est compris entre 0 et 1, le plus souvent voisin de $\frac{1}{2}$.

La surtension u associée au modèle de Butler-Volmer sera désignée comme « surtension d'activation ». Pour les systèmes où les valeurs accessibles de la tension d'activation restent inférieures à U_{ox} ou U_{red} (typiquement 50 mV), la courbure des exponentielles est faible, la caractéristique reste pratiquement linéaire, équivalente à une résistance (les électro-chimistes parlent de réaction de type « réversible »).

Remarque : « Loi de Tafel »

Si l'excursion de tension est importante, la non linéarité devient apparente (réaction dite à caractère « irréversible »). Sauf dans les zones des faibles tensions, une des exponentielles domine : la réaction suit alors *la loi de Tafel*, avec une relation linéaire entre la tension et le logarithme du courant. Expérimentalement, la mesure de la pente de la « droite de Tafel » en diagramme logarithmique décimal est un moyen usuel classique pour accéder aux paramètres U_{ox} ou U_{red} de la réaction. Par exemple pour $u \gg U_{red}$, la contribution de l'exponentielle d'oxydation est négligeable. On obtient, en logarithme décimal :

$$\log_{10}(i) = \log_{10}(I_0) + \frac{u}{U_{Tafel}} \quad U_{Tafel} = \text{Log}(10) U_{red} \quad (2.46)$$

La relation est bien linéaire avec une pente $\text{Log}(10)U_{red}$, soit $2.3 U_{red}$, en volt par décade.

Représentation dipolaire imagée

Pour un habitué du génie électrique, un dipôle à caractéristique exponentielle évoque une diode à semi-conducteur. On utilisera pour le dipôle d'activation de Butler-Volmer une représentation graphique imagée sous forme de deux diodes antiparallèles, indiquée figure 2.7.

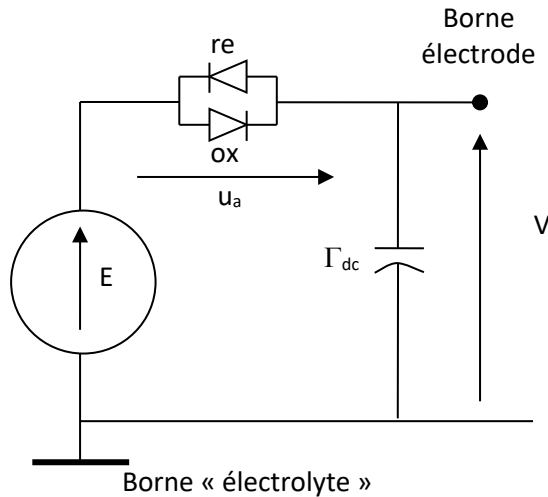


Figure 2.7 : Modèle imagé d'une demi-cellule (activation seule)

Attention, ce modèle reste simplifié. La tension E est la tension de Nernst associée aux concentrations existantes au niveau de l'électrode : ces concentrations évoluent dans le temps en fonction de l'avancement moyen de la réaction électrochimique (« état de charge » de la cellule) et de l'intensité du courant débité. Ces effets peuvent eux-mêmes être modélisés en schéma dipolaire sous forme d'impédance électrochimique non linéaire : les principes généraux sont évoqués au paragraphe 2.1.5 ci-dessous. L'application spécifique pour la batterie au plomb sera développée au chapitre 4.

2.1.4.3 Exemple : réaction principale et réactions d'hydrolyse pour un accumulateur utilisant l'eau comme solvant pour l'électrolyte

Réactions en présence

Pour chaque électrode, on retrouve la réaction principale et les deux réactions hydrogène et oxygène, donc en principe trois circuits en parallèle analogues à celui de la figure 2.8.

Dans les accumulateurs que nous prendrons en exemple (Plomb, NiCd ou NiMH), le potentiel des électrodes se trouve dans les zones « métastables » du diagramme de stabilité de l'eau. Dans les conditions normales de fonctionnement pour un état de charge intermédiaire, le courant lié aux phénomènes d'hydrolyse reste très faible par rapport au courant nominal des batteries. Pour un courant de batterie donnée, la tension est donc imposée par la réaction principale, comme si les réactions secondaires n'existaient pas. A concentrations données, pour cette valeur imposée de tension d'électrode, on détermine les tensions d'équilibre (tensions de Nernst) et on en déduit les surtensions ; on peut alors calculer les courants grâce à l'équation du dipôle.

Schéma équivalent modifié pour les réactions d'hydrolyse

En fait, une première discussion sur le signe des surtensions permet de simplifier le diagramme dipolaire, connaissant le signe des courants, oxydation ou réduction. On en déduit également s'il s'agit d'émissions ou de recombinaison.

A l'électrode positive, on se trouve ainsi en régime d'émission pour l'oxygène, en régime de recombinaison pour l'hydrogène (correspondant tous deux au sens réduction, donc à un courant entrant). Pour l'oxygène, on ne garde donc que la « diode » correspondant à la branche émission du diagramme de Butler Volmer (avec une concentration d'oxygène dissous voisine de la valeur de saturation). Pour l'hydrogène, en situation de recombinaison, nous avons vu au paragraphe 2.1.3 qu'il y a effondrement de la concentration du gaz dissous et que l'on est en régime de courant imposé par la diffusion : dans l'impédance de Butler Volmer, la diode « entrante » correspondant à la recombinaison doit alors être remplacé par une simple source de courant, comme indiqué figure 2.8

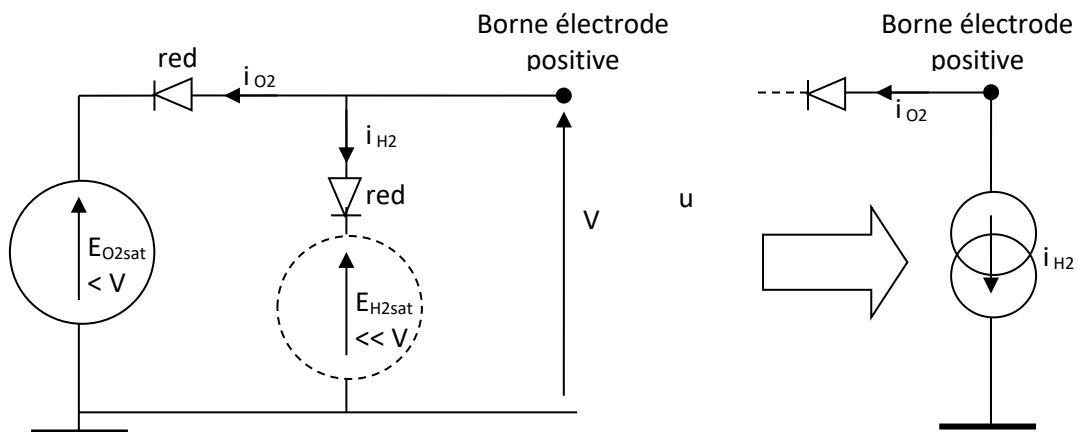


Figure 2.8 : Schéma équivalent simplifié pour les réactions secondaires d'hydrolyse (Electrode positive)

Comme discuté précédemment au paragraphe 2.1.3, la consommation d'hydrogène entraîne une chute de concentration très en-dessous de la valeur de saturation, et donc une remontée de E_{H_2} suffisante pour « ajuster » le courant à la valeur imposée par le processus de diffusion.

A l'électrode négative, on a une situation duale, avec une pré-polarisation par la réaction principale, en régime d'émission pour l'hydrogène, de recombinaison pour l'oxygène (donc les deux courants entrants).

Compte tenu de ces remarques, on arrive au schéma global de la figure 2.9 (dans lequel on a également fait figurer les capacités de double couche et la résistance inter-électrode R). On a regroupé pour l'oxygène émission à l'électrode plus et recombinaison à l'électrode moins. Pour l'hydrogène on a regroupé émission à l'électrode négative et recombinaison à l'électrode positive. Soulignons que, hors gazage, le rendement du processus de diffusion entre émission et recombinaison est en général élevé (100% pour une batterie étanche).

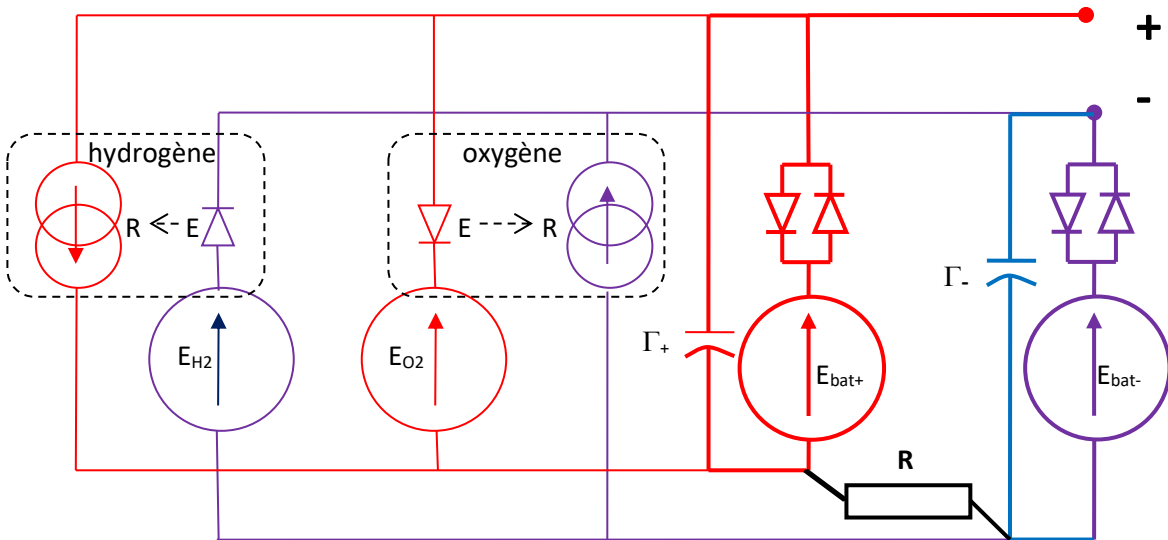


Figure 2.9 : Accumulateur avec hydrolyse : ébauche de schéma équivalent (hors effets de gradients de concentration)

On verra au chapitre 3 (section 3.5) que le schéma d'hydrolyse doit être complété pour tenir compte d'un autre mécanisme important de recombinaison de l'oxygène au niveau de l'électrode négative, par réaction directe avec l'hydrogène émis. Pour une batterie ouverte, on doit aussi tenir compte de la recombinaison de l'oxygène atmosphérique.

Rappelons que pour la réaction principale, les tensions de Nernst E_{batt+} et E_{batt-} sont affectées par le courant, comme étudié au paragraphe suivant, faisant apparaître des surtensions de diffusion.

2.1.5 Représentation dipolaire : B-Effet des variations de concentration

L'équation de réaction globale associée à chaque électrode détermine les flux de réactifs associés au passage du courant. Ces flux de réactifs occasionnent d'une part une variation de la concentration moyenne de l'électrolyte, d'autre part, l'apparition de gradients de concentration : les deux vont concourir à la variation de concentration au niveau des électrodes, donc à une variation de la tension de Nernst que l'on va s'efforcer d'intégrer dans le modèle électrochimique. Une analyse détaillée des principaux processus est présentée en Annexe, partie B. Elle sera à la base du processus de modélisation original de la batterie au plomb développée au chapitre 4. Dans ce paragraphe nous nous limiterons à une présentation de grands principes directeurs.

- Dans l'hypothèse limite d'un milieu homogène (par agitation « idéale »), ces flux déterminent l'évolution des quantités de réactifs restants, proportionnellement à la quantité Q déchargée, donc les variations des concentrations et de la tension de Nernst E_{batt} correspondante. Dans cette hypothèse l'élément de stockage peut ainsi être caractérisé par sa caractéristique $Q(E_{\text{batt}})$, interprétée, en termes de modèle, comme une *capacité non linéaire*.
- En pratique ces flux occasionnent, principalement par diffusion, un gradient local de concentration, d'où un écart entre la concentration au niveau de l'électrode et la concentration moyenne évoquée ci-dessus : il en résulte une « surtension de concentration » fonction non linéaire du courant, qui pourra être représentée dans le schéma équivalent comme une *impédance non linéaire série*.
- La représentation de la demi-cellule comme association en série de dipôles *non linéaires* justifie l'intérêt de l'impédancemétrie pour étudier les phénomènes électrochimiques. Elle correspond à une analyse incrémentale petit signal, qui ramène à un schéma équivalent sous forme d'association de dipôles *linéaires* : ces schémas équivalents constituent un outil précieux d'analyse et d'investigation. Ils peuvent notamment permettre de mettre en évidence les étapes d'une réaction complexe [2][3][4].

Dans les paragraphes ci-dessous, nous donnons d'abord un exemple basique de modélisation de l'élément de stockage par une capacité non-linéaire, sous l'hypothèse d'agitation idéale (2.1.5.1). Nous discutons ensuite les principaux modes de création de flux de réactifs sous l'effet du courant (2.1.5.2). Nous citons un cas important d'impédance lié au mécanisme de diffusion : l'impédance de Warburg, de la forme $Wp^{-1/2}$, et son intégration dans le modèle général d'impédance incrémentale de Randle (2.1.5.4).

Ces éléments très sommaires, représentatifs de l'état de l'art en matière de caractérisation des convertisseurs électrochimiques trouvent toute leur place dans ce chapitre, en vue des parties suivantes 2.2 à 2.5, consacrées à la comparaison des systèmes de stockage électrochimique.

2.1.5.1 Exemple simplifié de modélisation de l'élément de stockage (en présence d'agitation « idéale »)

On prendra comme *exemple la batterie au Plomb*, pour laquelle l'acide sulfurique en solution est consommé pendant la réaction de décharge. Dans le bilan, on doit faire intervenir les réactions aux deux électrodes, en prenant le même courant i pour les deux¹¹. On utilisera en anticipation les données qui seront établies au paragraphe 2.2.1.1 ci-dessous :

- La charge échangée pour les deux demi-réactions est de deux électrons-gramme ($n_e=2$), avec consommation d'une mole d'acide à chaque électrode : globalement, il y donc une mole d'acide consommée pour un Farad (Q_e) déchargé. Pour N moles d'acide, la charge équivalente est

$$\text{pour } N \text{ moles d'acides : } \quad Q = N Q_e. \quad (2.47)$$

- Aux valeurs utiles du pH, une mole d'acide en solution est dissociée totalement en une mole H^+ et une mole HSO_4^- . En désignant par c la concentration d'acide, c_R la concentration de référence (1 mole par litre) les concentrations normalisées sont donc :

$$[H^+] = [HSO_4^-] = c/c_R \quad (2.48)$$

- Dans ces conditions, on trouve que seule la tension positive dépend de la concentration, l'équation de Nernst pour cette électrode se réduit à (équation 2.76) :

$$E_{batt+} = \underline{E}^{\circ}_+ + (RT/2Q_e) \text{Log}((c/c_R)^4) \quad (2.49)$$

$$E_{batt+} = \underline{E}^{\circ}_+ + 2 U_0 \text{Log}(c/c_R) \quad (2.50)$$

où $U_0 = RT/Q_e$

On peut aussi référencer la tension par rapport à la tension à pleine charge E_N , correspondant à la concentration nominale à pleine charge c_N :

$$E_{batt+} = E_N + 2 U_0 \text{Log}(c/c_N) \quad (2.51)$$

où : $E_N = \underline{E}^{\circ}_+ + 2 U_0 \text{Log}(c_N/c_R)$

Si on désigne par \mathcal{V}_{el} le volume de l'électrolyte, (restant pratiquement constant pendant la réaction), pour une concentration c le nombre de moles d'acides est $n = c \mathcal{V}_{el}$ et la charge équivalente :

$$Q = c Q_e \mathcal{V}. \quad (2.52)$$

On désignera par Q_N la charge « nominale », correspondant à la concentration à pleine charge c_N :

$$Q_N = c_N Q_e \mathcal{V}. \quad (2.53)$$

Ceci permet de récrire

$$E_{batt+} = V = E_N + 2 U_0 \text{Log}(Q/Q_N) \quad (2.54)$$

¹¹ Ce qui n'est pas vrai exactement en présence d'hydrolyse, et compte tenu des courants dans les capacités de double couche en régime variable

Si on désigne par q la quantité déchargée, $q = - \int i dt$, la charge restante est $Q = Q_N - q$, ce qui permet d'interpréter la relation (2.54) comme la caractéristique d'une capacité non linéaire, qui peut être caractérisée par la fonction $V(Q)$, ou plus couramment par la fonction réciproque $Q(V)$ (qui généralise $Q = \Gamma \cdot V$ pour une capacité linéaire Γ).

En inversant la relation (2.54) la caractéristique $Q(V)$ et la capacité incrémentale $\Gamma_V = dQ/dV$ sont ainsi données par :

$$\begin{cases} Q(V) = Q_N \exp((V-E_N)/2U_0) \\ \Gamma_E = dQ/dV = Q/2U_0 \end{cases} \quad \text{capacité incrémentale} \quad (2.55)$$

Q_N représente la capacité théorique de l'électrolyte, déterminée en pratique par la limite de gazage. On ne doit pas non plus atteindre des concentrations trop faibles (on arrête la décharge pour une valeur seuil de la tension).

Remarquons bien que le comportement limite décrit suppose l'électrolyte homogène, ce qui ne pourrait être obtenu que par un dispositif d'agitation « idéal », loin des conditions réelles d'utilisation (à défaut d'agitation parfaite, V peut aussi s'interpréter comme la « tension au repos », si on laisse la batterie à $j = 0$ pendant un temps suffisant pour le retour à l'homogénéité).

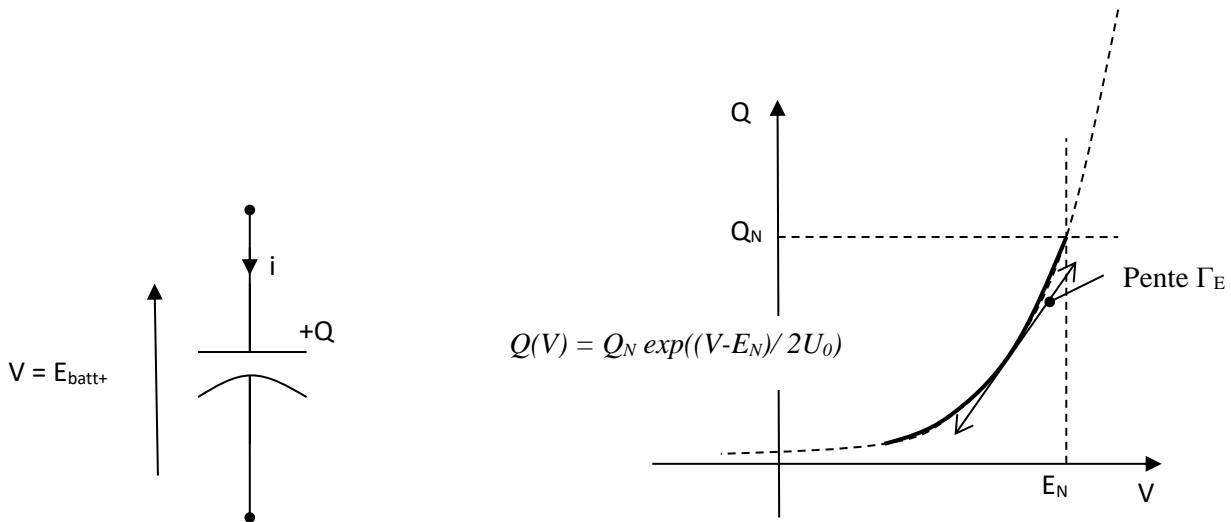


Figure 2.10 : Batterie au plomb, agitation « idéale » -
Modèle simplifié de E_{batt+} sous forme de capacité non linéaire

2.1.5.2 Gradients et surtensions de concentration en présence de courant

Hors convection.

A chaque électrode l'effet des flux résultants de l'avancement de la réaction va dépendre de l'état du réactif : solide, molécules neutres en solution, ions en solution.

Pour les solides, il n'y a pas de variation de concentration en fonction de la quantité déchargée, mais l'activité chute lorsque l'on approche de l'épuisement du réactif : réduction de la surface effective, ou variation des forces d'insertion dans le cas de supports lacunaires.

Pour les molécules neutres en solution, le transport se fait exclusivement **par diffusion**, sous l'effet du gradient créé par la consommation au niveau de l'électrode : on a évoqué ce phénomène dans le cas des réactions d'hydrolyse, pour l'oxygène ou l'hydrogène dissous.

Pour les ions en solution, ou les milieux chargés en général, il y a deux mécanismes de transport concurrents : **la migration sous l'effet du champ électrique et la diffusion**.

De façon très simplifiée et schématique :

- Le mécanisme de migration des porteurs sous l'effet du champ électrique est responsable des **chutes ohmiques** dans l'électrolyte,
- En présence de diffusion, on repèrera par l'indice « d » les particules soumises au processus de diffusion. D'une part le flux Φ_d de diffusion est relié au courant total (correspondant au flux d'électrons) par le rendement faradique de la réaction concernée¹²,

$$i = (p_d Q_e) \Phi_d \quad (2.56)$$

$$p_d = n/v_d$$

D'autre part, la consommation de réactant associé au flux Φ_d lié au courant i entraîne une variation de concentrations δc_d , d'où variations du potentiel chimique et donc de l'énergie de réaction ΔG . Il en résulte une variation δV_N de la tension de Nernst ($V_N = \Delta G/nQ_e$), qui constitue la **surtension de concentration**¹³, soit e_d . La perturbation de ΔG est obtenue par l'intermédiaire du potentiel chimique, compte tenu du coefficient stœchiométrique v_d . On obtient :

$$\begin{cases} e_d = \delta V_N = \delta G_d/nQ_e = v_d \delta \mu_d/nQ_e \\ \mu_d = RT \text{Log}(c_d/c_R) \end{cases} \quad (2.57)$$

On peut illustrer le processus par l'enchaînement suivant :

$$i \rightarrow \Phi_d \rightarrow \delta c_d \rightarrow \delta \mu_d \rightarrow e_d = \delta V_N \quad (2.58)$$

Pour préciser la définition de la **surtension de concentration**, introduite par (2.57), on considère que les variations δV_N et $\delta \mu_d$ sont définies par rapport à un « état d'équilibre » théorique,

¹² Ou v_D et n sont les coefficients stœchiométriques respectifs pour l'ion impliqué dans la diffusion et pour les électrons dans la réaction d'oxydoréduction.

¹³ Pour être complet (voir annexe), le gradient de concentration peut également faire apparaître une « tension de diffusion » V_d au sein de l'électrolyte. δV_N apparaît ainsi comme la surtension *aux limites de l'interface*, alors que la *surtension totale pour la demi-électrode* est $\delta E = \delta V_N + V_d = u_d + V_d$. La tension V_d peut être associée aux variations de potentiel chimique des ions en migration vers l'interface, depuis la concentration moyenne c_{eq} jusqu'à la valeur de concentration à l'interface : on retrouve ainsi une proportionnalité de V_d , et donc de la surtension totale, à $\delta \mu_d$.

correspondant à la concentration c_{eqd} que l'on aurait dans les conditions d'agitation idéales considérées au paragraphe 2.1.5.1 :

$$\begin{cases} \delta\mu_d = \mu_d - \mu_{eqd} = RT \text{Log}(c_d/c_R) - RT \text{Log}(c_{eqd}/c_R), \text{ soit :} \\ \delta\mu_d = RT \text{Log}(c_d/c_{eqd}) \end{cases} \quad (2.59)$$

D'où la contribution à la tension totale en fonction du coefficient stœchiométrique ν_d (d'après (2.27)) :

$$u_d = \delta V_N = \nu_d \delta\mu_d/n Q_e = (\nu_d/n) RT/Q_e \text{Log}(c_d/c_{eqd}) \quad (2.60)$$

Dans le détail, ces phénomènes peuvent prendre des formes assez différentes d'un dispositif à l'autre. Une analyse détaillée est présentée, en annexe, pour un certain nombre de cas représentatifs (exemples en lien avec la batterie au Plomb ; les résultats seront repris au chapitre 4, comme base de la modélisation).

Nous reviendrons au paragraphe 2.1.5.3 sur la traduction des phénomènes de diffusion en termes d'impédance électrochimique, outil précieux d'investigation qui peut être important dans la comparaison des performances des systèmes électrochimiques. Auparavant nous évoquons rapidement le rôle de la convection.

Rôle de la convection

Dans les mécanismes de transport des réactifs, on ne doit pas oublier le rôle important de la convection :

- La convection forcée est le mécanisme principal de transport des réactifs dans les dispositifs à réactifs externe, avec un entrainement d'ensemble proportionnellement à la vitesse moyenne imposée à l'électrolyte. Parallèlement, un écoulement assez rapide de l'électrolyte conduit à « l'agitation » du fluide par des mouvements de turbulence aléatoires, phénomène évoqué ci-après.
- L'agitation de l'électrolyte, par un mouvement forcé *turbulent*, utilisée systématiquement dans les expérimentations de chimie n'est exploitée que de façon marginale dans les accumulateurs [5], alors qu'elle permettrait dans certains cas des améliorations significatives des performances dynamiques. Des suggestions dans ce sens seront faites pour la batterie au Plomb ouverte. L'agitation tend à réduire les gradients de concentration de façon assez comparable à la diffusion : elle peut être modélisée par la loi de Fick, avec une « constante de diffusion turbulente » liée au niveau de turbulence créé par l'agitation.
- La convection naturelle (effet de la pesanteur en présence de gradients de densité) est notamment à l'origine du phénomène néfaste de stratification de l'électrolyte pour la batterie au Plomb (qui sera plus détaillé au chapitre 4 ; ce phénomène peut être évité par agitation). Par contre elle explique aussi l'élimination (bénéfique) rapide des gaz d'hydrolyse par gazage, pour la batterie au Plomb essentiellement. Indirectement, la présence de bulles diminue la densité moyenne et crée un mouvement ascendant de convection de l'électrolyte lui-même entre les plaques, qui favorise l'homogénéisation par l'apparition de turbulence.

2.1.5.3 Analyse de la relation du courant i à la surtension e_d – Approche par linéarisation

Relation de i à e_d . Impédance électrochimique incrémentale

Dans l'enchaînement (2.58) du courant i à la surtension e_d , l'étape de diffusion proprement dite concerne le passage du flux de diffusion Φ_d à la variation de la concentration c_d . Elle est régie par les équations aux dérivées partielles linéaires de la forme suivante (voir annexe B III pour plus de détail) :

$$\begin{cases} \text{Loi de Fick :} & \Phi_d(z,t) = S D \partial c_d / \partial z, \\ \text{Equation de conservation :} & \partial \Phi_d / \partial z = S \partial c_d / \partial t, \end{cases} \quad (2.64)$$

où S est la surface des électrodes, D la constante de diffusion.

Pour des conditions limites données, ces relations permettent d'établir une relation de filtrage linéaire entre les valeurs à l'interface de $i(t)$ et $\Phi_d(t)$, que l'on peut représenter symboliquement sous forme de fonction de transfert en représentation de Laplace :

$$c_d(p) = T_d(p) \Phi_d(p) \quad (2.65)$$

En regroupant les résultats déjà établis, on peut finalement présenter la synthèse suivante du passage du courant i à la par V_d de la tension de Nernst liée à la diffusion. On a complété par une forme « incrémentale » des relations (dans un formalisme de type Laplace pour les incréments, faisant abstraction d'une variation temporelle commune en e^{pt}).

ETAPES DE PASSAGE ENTRE LES GRANDEURS ELECTROCHIMIQUES :

Du courant i à la tension V_d
(2.66)

De i à Φ_d : relation de proportionnalité (2.56)

$$i = (n Q_e / v_d) \Phi_d \quad d\Phi_d / di = v_d / n Q_e$$

De Φ_d à c_d : relation de filtrage linéaire, en Laplace (2.65)

$$\Phi_d(p) = T_d(p) c_d(p) \quad dc_d / d\Phi_d = T_d(p)$$

De c_d à V_d : relation (non linéaire) logarithmique d'après (2.57)

$$V_d = (v_d / n) V_0 \text{Log}(c_d / c_R) \quad dV_d / dc_d = (v_d / n) V_0 c_R / c_d$$

$$V_0 = RT / Q_e$$

Une caractérisation possible de la relation finale entre le courant i est la tension V_d est donnée, par linéarisation *locale*, sous forme d'impédance incrémentale en Laplace : c'est l'impédance électrochimique incrémentale de diffusion, $Z_d = dV_d / di$. En raisonnant symboliquement en Laplace :

$$Z_d = dV_d / di = (dV_d / dc_d) (dc_d / d\Phi_d) (d\Phi_d / di) \quad (2.67)$$

La synthèse (2.66), permet d'expliciter les valeurs des différents facteurs. Les fonctions de transferts sont invariables, sauf en ce qui concerne la relation non linéaire entre V_d et c_d : la dérivation de la relation logarithmique introduit un facteur variable en c_R/c_d , d'où en final une impédance incrémentale qui varie de façon inversement proportionnelle à la valeur locale de la concentration

$$\begin{aligned} Z_d &= (v_d/n) V_0 c_R/c_d \cdot T_d(p) \cdot v_d/n Q_e & (2.68) \\ Z_d &= (v_d/n) c_R/c_d Z & Z = (v_d/n) V_0/Q_e \cdot T_d(p) \end{aligned}$$

L'impédance Z , introduite ici comme facteur fixe dans l'expression de Z_d , peut être obtenue directement par une analogie électrique, qui présente plusieurs avantages, que nous allons développer.

Analogie électrique et modèle de ligne capacitive.

Le principe est d'intercaler entre c_d et V_d une grandeur V homogène à une tension, en remplaçant la relation logarithmique non linéaire (2.57) par une relation de proportionnalité :

$$\begin{aligned} V &= V_0 c_d/c_R & (2.69) \\ \text{complétée par :} & & V_d = (v_d/n) V_0 \text{Log}(V/V_0) \end{aligned}$$

Grâce aux relations de proportionnalités (2.56) et (2.69), le système d'équations aux dérivées partielles linéaire (2.64) entre Φ_d et c_d se transforme en un système linéaire équivalent entre le courant $i(z,t)$ et la « pseudo-tension » $V(z,t)$.

$$\begin{cases} i(z,t) = (v_d/n Q_e) (c_R/V_0) S D \partial V/\partial z, \\ \partial i/\partial z = (v_d/n Q_e) (c_R/V_0) S \partial V/\partial t, \end{cases} \quad (2.70)$$

Que l'on réécrira sous la forme :

$$\begin{cases} \partial V/\partial z = \rho \cdot i(z,t) & \rho = (n/v_d) (S Q_e D c_R/V_0)^{-1} \\ \partial i/\partial z = \gamma \cdot \partial V/\partial t & \gamma = (v_d/n) (S Q_e c_R/V_0) \end{cases} \quad (2.71)$$

Les équations (2.71) s'interprètent en tant qu'équation régissant l'évolution du courant et de la tension le long d'une ligne électrique capacitive de paramètres linéiques ρ et γ . Ceci est traduit concrètement figure 2.13 relative à un tronçon de ligne de longueur dz : on peut lui associer la résistance série $dR = \rho dz$ et la capacité parallèle $d\Gamma = \gamma dz$. Les équations (2.71) ne sont que les applications de la loi d'ohm pour le calcul de la chute de tension dV et du courant dérivé di correspondants.

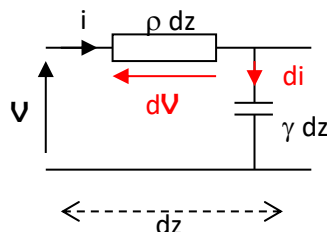


Figure 2.13 : Interprétation des équations de diffusion par l'analogie électrique avec une ligne capacitive

Intérêt de cette analogie avec une ligne

Cette analogie a l'intérêt de mettre à disposition tout un arsenal de méthodes classiques d'étude des lignes et des systèmes linéaires. En particulier pour un public issu du génie électrique, elle permet de ramener à des concepts familiers (exemple, impédance itérative en $p^{-1/2}$ pour la ligne) des notions (impédance de Warburg) associées a priori à des spéculations peu accessibles d'électrochimie.

Le fait de travailler sur un système linéaire introduit naturellement la dualité entre les méthodes d'étude temporelles et harmoniques (ou Laplace). Pour la relation entre \mathbf{V} et i , on n'est plus restreint à une étude incrémentale petits signaux, comme pour l'approche par les impédances électrochimiques. L'analogie avec la ligne capacitive ouvre la voie à des modèles approchés efficaces sous forme d'éléments R,C discrets (voir application au ch 4 pour la batterie au Plomb). Les conditions limite en bout de ligne se traduisent facilement en termes d'impédance terminale : souvent impédance nulle (concentration fixe) ou capacitive (en référence à la réserve de réactant, sur le modèle du 2.1.5.1) ou infinie (réserve externe nulle, par exemple pour les batteries au plomb étanches).

L'interprétation en termes de propagation d'onde donne la possibilité de calcul de nombreux paramètres de façon rapide et claire (quelques grandes approches basiques sont rappelées en annexe B.III.2.d).

En régime harmonique (en variable $\omega = 2\pi f$), on peut souligner les aspects suivants, qui seront évoqués au paragraphe suivant 2.1.5.4 : impédance itérative de la ligne (impédance de Warburg $Z_w(p) = WB p^{-1/2}$), longueur de pénétration d_ω , pulsation ω_ℓ pour atteindre une épaisseur donnée ℓ , vitesse de propagation, temps de propagation sur une épaisseur donnée ℓ . Pour une pseudo-impédance terminale Z_t donnée¹⁴ on peut introduire : le coefficient de réflexion terminal r_t , le coefficient de réflexion d'entrée r_e , en déduire la pseudo-impédance d'entrée de la ligne Z (d'où on peut déduire, en fonction de la concentration, la valeur *locale* de l'impédance incrémentale électrochimique par (2.68)).

2.1.5.4 Modèle d'impédance incrémentale de Randle

Complément au schéma équivalent pour une demi-cellule.

Par rapport à la figure 2.7, 2.9, le schéma de la demi-cellule a été complété figure 2.14 pour faire apparaître l'effet des variations de concentration : en 2.14-a) le schéma dipolaire modifié ; en 1.14-b) le schéma incrémental correspondant, en impédances électrochimiques.

Au niveau de l'électrode : on a fait apparaître la résistance r de l'électrode.

Au niveau de l'interface, dans la tension de Nernst, conformément à l'analyse du paragraphe 2.1.5.2, on fait apparaître la tension équivalente de repos E_{eq} et la surtension de diffusion, notée $u_d(i)$, en présence du courant i . On retrouve naturellement le dipôle correspondant à la surtension de Butler Volmer et la capacité de double couche. Dans le schéma incrémental correspondant,

- Associée à la surtension de diffusion, on retrouve l'impédance de diffusion $Z_d = (v_d/n) c_R/c$, en accord avec (2.67), c désignant la concentration dans l'électrolyte. En pratique

¹⁴ Concentration fixe : court-circuit $Z_t = 0$. Réserve finie d'électrolyte : capacité $Z_t = 1/jCw$. Réserve nulle : circuit ouvert $Z_t = \infty$.

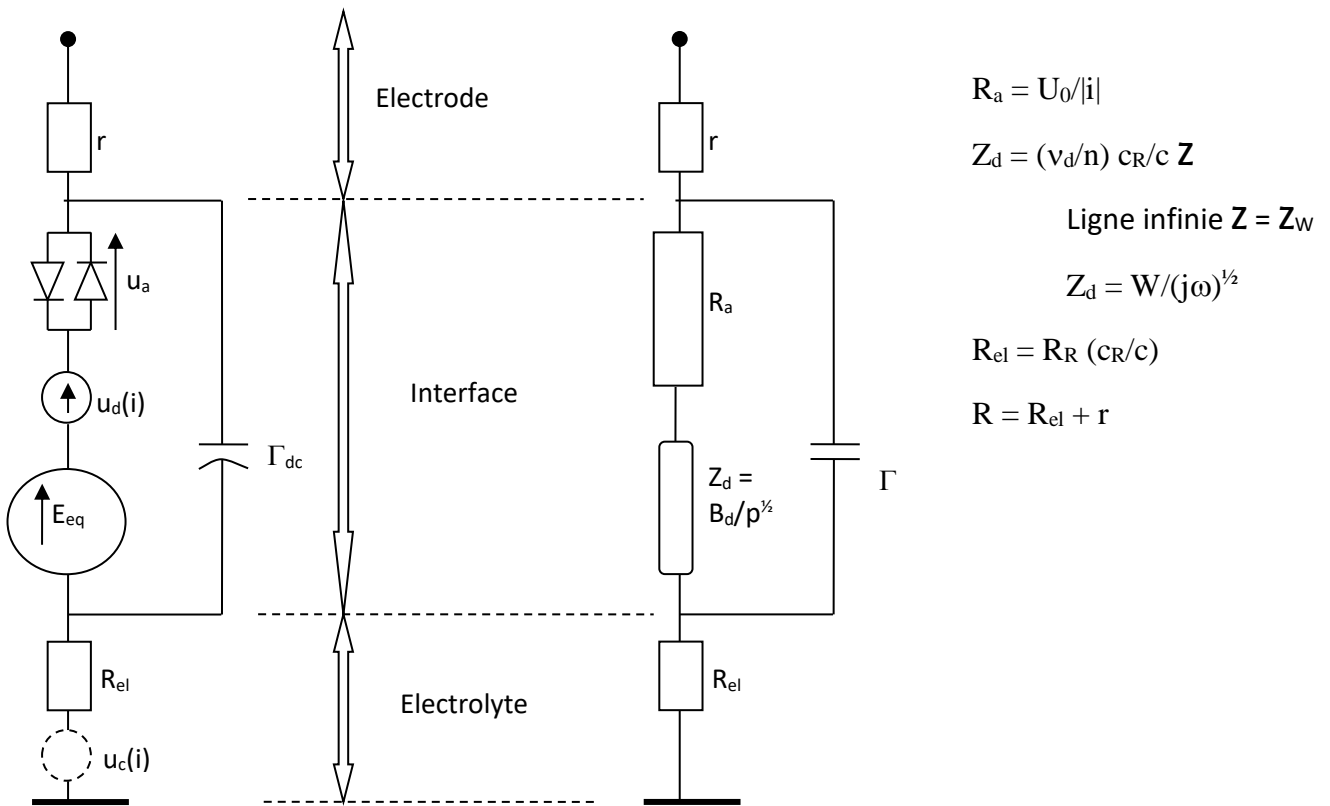
l'analyse est limitée coté basses fréquences et n'atteint pas en général la pulsation limite ω_ℓ où l'onde commencerait à atteindre l'épaisseur totale ℓ de l'électrolyte : la pseudo-impédance reste celle de la ligne infinie, l'impédance de Warburg $Z = Z_W = W_d/(j\omega)^{1/2}$. De façon abrégée on posera $Z_d = W/(j\omega)^{1/2}$.

- En relation avec la surtension d'activation, la résistance incrémentale R_a est obtenue en dérivant la relation 2.45, au voisinage du courant moyen i . Du fait de la forte non-linéarité, liée à la très faible valeur de I_0 , sauf le cas particulier $i \approx I_0 \approx 0$, une des deux exponentielles est négligeable par rapport à l'autre ; en raisonnant par exemple pour i positif, on obtient sans difficulté :

$$i = I_0 \exp(u/U_0) \quad di/du = 1/R_a = i/U_0$$

$$R_a = U_0/|i| \quad U_0 : U_{re} \text{ ou } U_{ox} \text{ selon le signe de } i \quad (2.72)$$

Remarquons qu'en présence du courant i , le temps de stationnarité est limité du fait de la variation correspondante d'état de charge au cours du temps.



a) Modèle dipolaire non linéaire

b) Modèle incrémental de Randle

Figure 2.14 : Modèle dipolaire complété et modèle en impédances électrochimiques incrémentales

Au niveau de l'électrolyte, on a fait apparaître la résistance ohmique et la chute de tension correspondante. Pour mémoire on a indiqué en pointillé la tension électrostatique de concentration $e_c(i)$, qui ne sera pas discutée ici¹⁵. Rappelons que la résistance de l'électrolyte est inversement proportionnelle à la concentration c , de la forme :

$$R_{el} = R_R (c_R/c) \quad \text{on posera :} \quad R = R_{el} + r \quad (2.73)$$

Diagramme d'impédance associé au modèle de Randle – Spectroscopie d'impédance.

Le schéma d'impédances électrochimiques incrémentales de la figure 2.14-b constitue le modèle de Randle, largement utilisé comme première approche de modélisation. Du fait de la non-linéarité des dipôles, les impédances incrémentales sont fortement dépendantes du point de fonctionnement (concentration, courant), comme il apparaît dans les relations (2.67) (2.72) et (2.73). Il peut être éventuellement complété par des dipôles complémentaires traduisant par exemple des réactions secondaires. Il se prête à une analyse d'impédance en régime harmonique, permettant d'identifier les dipôles constitutifs : c'est la spectroscopie d'impédance, qui constitue ainsi un outil d'investigation précieux.

Allure du diagramme. Un simple examen visuel du diagramme d'impédance en représentation de Nyquist permet en général d'avoir une première vision des paramètres du modèle. L'allure du diagramme est conditionnée par l'importance relative, lorsque la pulsation ω tend vers zéro, de l'impédance capacitive en $1/j\omega\Gamma$ et l'impédance de Warburg en $W/(j\omega)^{1/2}$, comparée à la valeur R_a .

On peut utilement situer le diagramme (voir figure 2.15) par rapport à celui pour $W = 0$ (demi-cercle en pointillé, effet de la capacité de double couche seule) et celui pour Γ infini (droite à 45° en trait mixte, correspondant à l'impédance de diffusion en $p^{-1/2}$ seule). Le paramètre déterminant est la valeur de Z_d comparé à R_a pour le pulsation Ω_a telle que $R_a\Gamma\Omega_a = 1$ (correspondant au sommet du demi-cercle en pointillé pour l'impédance liée à la double couche):

$$K^2 = |Z_d/R_a|^2 = W^2 / (R_a^2 \Omega_a) = W^2\Gamma/R_a \quad (2.74)$$

Si $K \ll 1$ Z_d reste petit par rapport à R_a dans une assez large gamme de fréquence en dessous de $\omega = \Omega_a$ et le diagramme de fréquence reste voisin du demi-cercle pointillé. Pour $\omega \ll \Omega_a$, l'impédance Z_d augmente par rapport à R_a , mais diminue par rapport à la branche Γ de la capacité (qui varie en ω^{-1} au lieu de $\omega^{-1/2}$). Le courant dérivé par la capacité devient négligeable et le diagramme se confond avec la droite en traits mixtes.

Si K n'est plus très petit, Le terme de diffusion devient prépondérant. Les effets de la diffusion et de la capacité de double couche se mélangent. En fréquences décroissantes, on garde une tangente au départ à $-\pi/2$ associée à la capacité, une asymptote à 45° associée à la diffusion ; on trouve que l'origine de l'asymptote sur l'axe réel se décale de $-K^2 R_a$.

¹⁵ La tension de concentration est rarement évoquée dans les modèles classiques de la demi-cellule, la philosophie étant de s'en affranchir par l'utilisation d'une sonde de mesure placée au plus près de l'électrode. Sa valeur est discutée en détail Annexe B III 4. Elle joue un rôle central dans le modèle de la batterie au plomb développé au chapitre 4. Un autre point important habituellement passé sous silence concerne l'influence du courant de la capacité de double couche sur la tension de diffusion, qui sera également traité au chapitre 4.

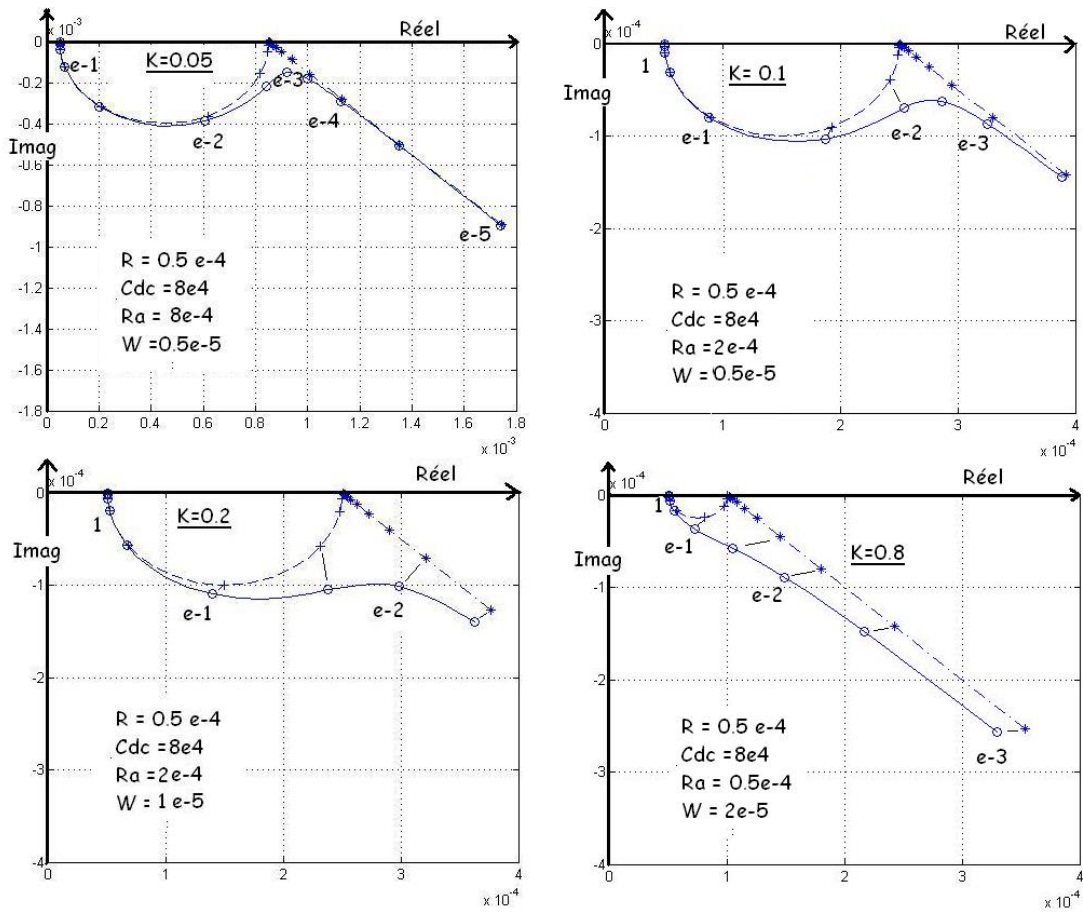


Figure 2.15 : Exemples de diagramme d'impédance pour des valeurs croissantes du paramètre morphologique $K = \sqrt{W^2 \Gamma / Ra}$. (Graduation du diagramme en radian par seconde)

La figure 2.15 représente des allures du diagramme d'impédance (simulations correspondant au modèle de la batterie au Plomb étudié ch4), avec la résistance ohmique R et la capacité de double couche G constantes, pour des variables de R_a et W , correspondant à des valeurs différentes du courant i et de la concentration (donc de l'état de charge). Pour K très petit, on a une nette séparation en fonction de la fréquence : effet dominant de la capacité de double couche en haute fréquence, effet dominant de la diffusion en basse fréquence. Quand K augmente, les deux effets se chevauchent de plus en plus.

2.2 Systèmes type de stockage-1 : Accumulateurs

En s'appuyant sur les notions rappelées au paragraphe précédent, nous revenons sur la présentation de systèmes types de stockage électrochimique listés au paragraphe 1.1.2.

2.2.1 L'accumulateur plomb-acide

2.2.1.1 Fonctionnement de base

L'accumulateur plomb-acide à pleine charge est constitué de deux électrodes, la cathode en dioxyde de plomb (PbO₂) et l'anode en plomb (Pb), plongées dans une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄), l'électrolyte.

La décharge de l'accumulateur est associée aux réactions suivantes :

- A l'électrode positive, le plomb Pb^{IV+} du dioxyde plomb est réduit à l'état Pb^{II+} dans le sulfate de plomb :



Pour l'équation de Nernst, on en déduit la forme suivante :

$$e_{\text{bat}+} = E^+ + \frac{V_0}{2} \log \left\{ \left[\text{HSO}_4^- \right] \left[\text{H}^+ \right]^3 \right\} + \frac{V_0}{2} \log \left\{ \frac{a_{\text{PbO}_2}}{a_{\text{PbSO}_4+}} \right\} \quad (2.76)$$

avec $E^+ = 1.73 \text{ V}$ ($V_0 = 59 \text{ mV}$)

Dans un domaine de pH compris entre -2 et 2 (qui couvre largement le domaine de fonctionnement de la batterie), on peut considérer que l'acide sulfurique est totalement dissocié en ion H⁺ et HSO₄⁻. Si on appelle c_s la concentration en moles d'acide sulfurique (dissocié ou non) on obtient la relation :

$$c_s = [\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-]. \quad (2.77)$$

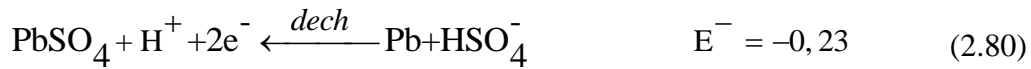
Compte tenu de la définition (idéale) du pH, $\text{pH} = -\log([\text{H}^+])$, on obtient la relation :

$$\frac{V_0}{2} \log \left\{ \left[\text{HSO}_4^- \right] \left[\text{H}^+ \right]^3 \right\} = 2V_0 \cdot \log(c_s) = -2V_0 \cdot \text{pH} \quad (2.78)$$

La relation de Nernst pourra ainsi s'exprimer soit en fonction de la concentration en acide (que l'on peut convertir en densité de l'électrolyte) soit en fonction du pH. En fonction du pH, on obtient :

$$e_{\text{bat}+} = 1.73 - 0.118 \cdot \text{pH} + \frac{V_0}{2} \log \left\{ \frac{a_{\text{PbO}_2}}{a_{\text{PbSO}_4+}} \right\} \quad (2.79)$$

A l'électrode négative, lors de la décharge, le plomb Pb est oxydé en Pb^{II+} , également sous forme de sulfate de plomb¹⁶.



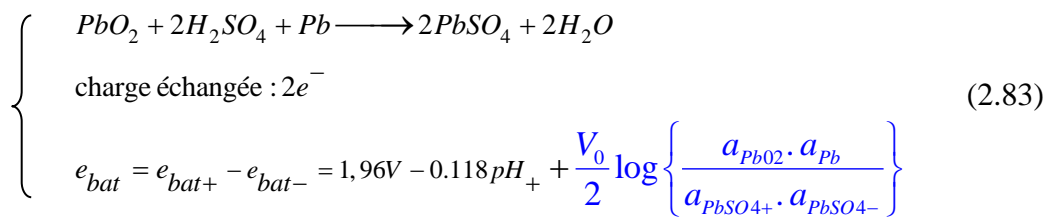
La forme correspondante de l'équation de Nernst pour la tension de la demi-cellule est donc :

$$\begin{cases} e_{bat-} = E^- + \frac{V_0}{2} \log \left\{ \frac{[H^+]}{[HSO_4^-]} \right\} + \frac{V_0}{2} \log \left\{ \frac{a_{PbSO_4-}}{a_{Pb}} \right\} \\ \text{avec } E^- = -0.23 V \quad (V_0 = 59 mV) \end{cases} \quad (2.81)$$

Les remarques relatives aux relations entre concentrations et l'équation (2.77) s'appliquent. On remarque qu'il y a compensation et que la tension de l'électrode négative se retrouve indépendante de la concentration ou du pH :

$$e_{bat-} = -0.23 + \frac{V_0}{2} \log \left\{ \frac{a_{PbSO_4-}}{a_{Pb}} \right\} \quad (2.82)$$

- Pour la cellule complète, nous obtenons finalement lors de la décharge la réaction bilan :



2.2.1.2 Caractères spécifiques

On peut faire les remarques suivantes.

- ⇒ Compte tenu de la lenteur qu'auraient des processus de diffusion solide, les réactions entre solides ci-dessus sont essentiellement superficielles, suivant un mécanisme de dissolution/recristallisation d'une espèce à l'autre (voir chapitre 3, paragraphe 3.2.1). Elles ne peuvent atteindre un volume notable de matière que grâce à une *structure spongieuse complexe des électrodes*, typique des phénomènes de corrosion, avec une hiérarchie de pores s'étendant du millimètre à l'échelle de la maille du cristal [6].
- ⇒ Comme illustré figure 2.14, lors de la décharge, les ions HSO_4^- consommés aux deux électrodes créent un double flux à partir de l'électrolyte. Ces ions, peu mobiles par rapport aux ions H^+ , sont quasiment insensibles au champ électrique et sont mis en

¹⁶ Par référence aux conventions utilisées dans la présentation de la loi de Nernst, on écrit l'état oxydé au premier membre : la réduction apparaît comme « réaction directe », l'oxydation comme « réaction inverse »

mouvement, uniquement par diffusion, par le gradient de concentration créé par « aspiration » depuis les électrodes. Ce phénomène est à l'origine d'une forte surtension de diffusion, avec une dynamique lente, qui est un handicap de la batterie plomb acide (voir paragraphe 2.1.5 et analyse détaillée au Ch3).

⇒ D'autre part, le fait que H_2SO_4 soit un réactant oblige à prévoir une quantité suffisante d'acide pour assurer la capacité de la batterie, ce qui impose notamment une valeur minimale pour l'intervalle entre plaques (entraînant une valeur relativement importante de la résistance ohmique). Pour avoir une capacité massique et une conductivité importante de l'électrolyte, on est conduit à utiliser des concentrations importantes à pleine charge (5 à 6 moles par litres). A ces concentrations on est très loin des hypothèses électrochimiques « idéales » et le bénéfice recherché est rapidement limité par la chute de l'activité, alors que l'on a des conséquences néfastes sur la corrosion de l'électrode positive. D'autre part, comme on va le voir ci-dessous, l'augmentation de la concentration est limitée par le fait qu'elle fait sortir de la zone de stabilité de l'eau : les phénomènes d'hydrolyse prennent une importance prohibitive.

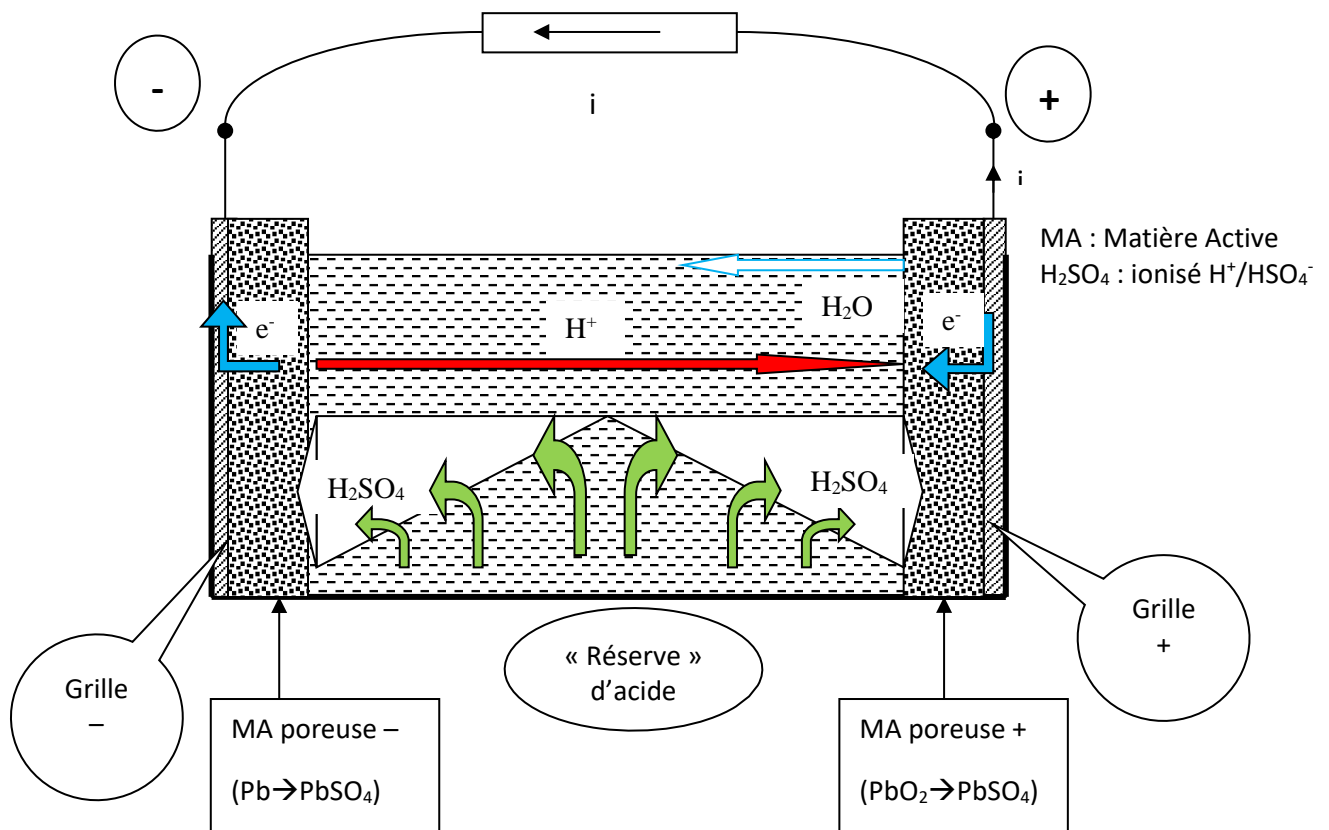


Figure 2.17 Batterie Plomb-acide : Processus de Décharge

2.2.1.3 Positionnement par rapport au diagramme de stabilité de l'eau

⇒ Si on compare sur un diagramme potentiel/pH les tensions e_{bat+} et e_{bat-} des électrodes aux limites de stabilité de l'eau (figure 2. 18 ci-dessous) on constate que la batterie se situe dans le domaine métastable : Il y a en permanence production d'hydrogène et oxygène, à un rythme très lent (sauf quand on atteint la pleine charge : on entre en régime de « gazage » fort). Ce phénomène d'hydrolyse est la principale cause d'autodécharge des batteries, mais peut être réduit à des valeurs très faibles en veillant à la composition de la matière active. Il est mesuré par le « temps d'autodécharge », qui peut atteindre plusieurs mois. Dans les batteries classiques, l'autodécharge, plus le gazage en fin de charge entraînent une consommation d'eau, rendant obligatoire une maintenance régulière des batteries. Cet inconvénient peut être évité en favorisant la recombinaison (voir ci-dessous, batteries à électrolyte immobilisé).

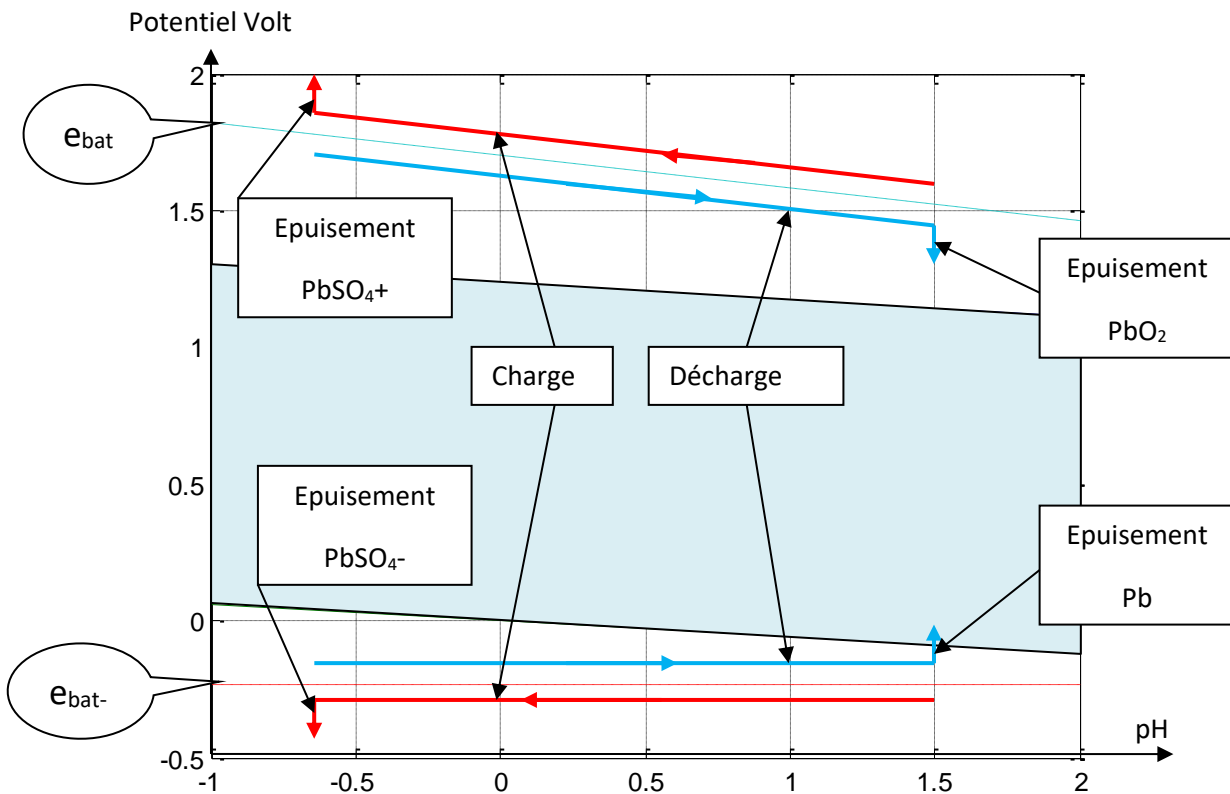


Figure 2.18 : Diagramme potentiel pH pour la batterie au Plomb : tensions e_{bat+} et e_{bat-} comparées au domaine de stabilité de l'eau (en bleu)

2.2.1.4 Gestion des capacités de l'électrolyte et des électrodes

⇒ La figure 2.19 représente l'évolution de la matière active pour les électrodes et l'électrolyte. On a pris comme échelle commune le pourcentage d'acide consommé à partir de la concentration n_{SM} à pleine charge. L'état de référence de « pleine charge » correspond au stade où la totalité du $PbSO_4$ a été converti, pour l'électrode + en PbO_2 , pour l'électrode - en Pb .

La figure 2.19 correspond au choix fait le plus souvent (en particulier pour les batteries étanches, voir 2.2.1.5 ci-dessous), correspondant à un excès de matière active sur les plaques par rapport à la quantité d'acide, de telle sorte qu'à épuisement de l'acide, il reste un excédent de Plomb et PbO₂ non transformés en PbSO₄, conformément à l'analyse ci-dessous.

⇒ Notons qu'au cours du processus de décharge, au niveau de chaque électrode (poreuse), la continuité électrique et la conductivité des deux phases doivent être préservées :

- *Conductivité électronique pour la phase solide.* Le PbSO₄ formé aux deux électrodes lors de la décharge étant isolant à l'état pur, il doit forcément rester un pourcentage minimal de Pb (électrode -) ou de PbO₂ (électrode+) pour assurer la conduction
- *Conductivité ionique pour la phase liquide.* Il y a consommation de H₂SO₄ lors de la décharge, d'où une augmentation de la résistivité (on obtiendrait de l'eau pure, isolante, si l'acide était totalement épuisé) : il faut veiller à ce que la tension (liée au pH) ne chute pas trop en fin de décharge.

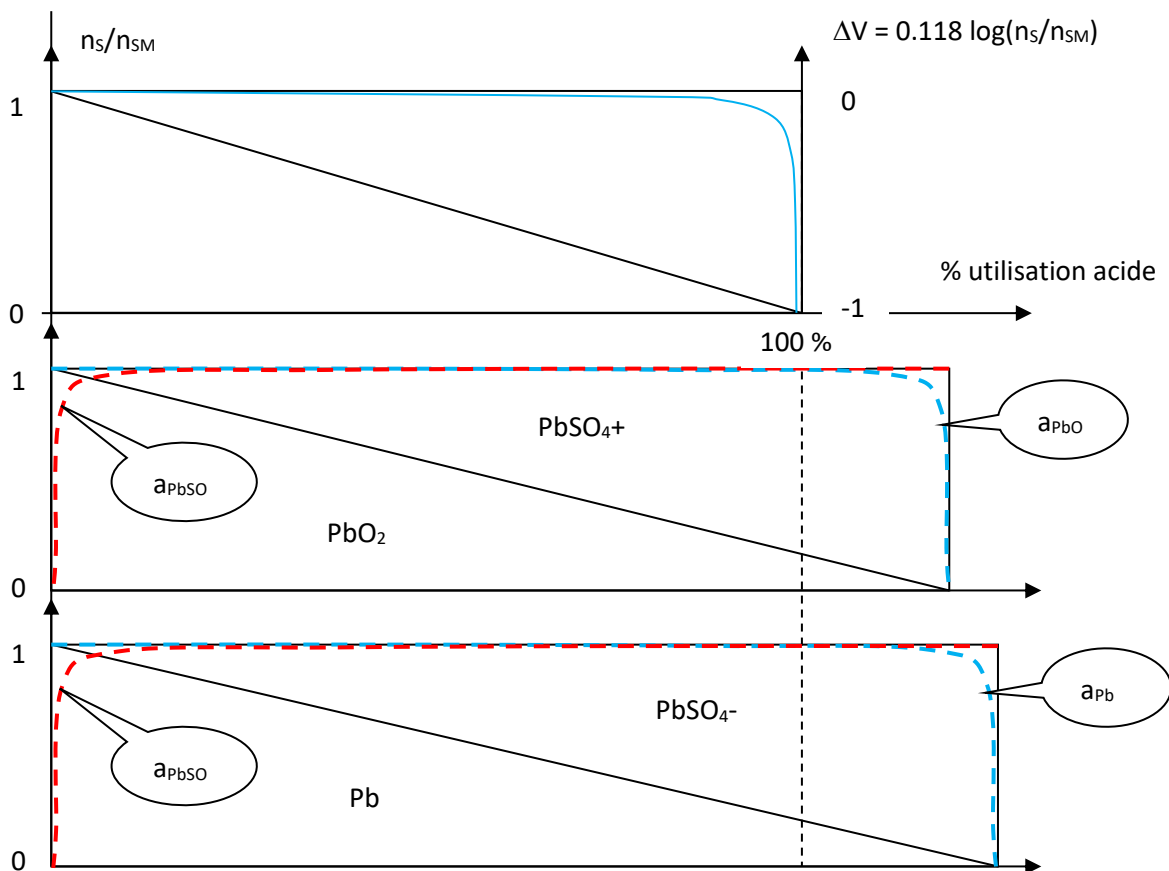


Figure 2.19: Gestion des capacités de l'électrolyte et des deux électrodes

2.2.1.5 Introduction des batteries à électrolyte immobilisé (recombinaison accélérée)

Dans la suite des nombreuses recherches pour améliorer les performances et la fiabilité des batteries au plomb, un tournant décisif a été l'introduction vers les années 1990 des *batteries à électrolyte immobilisé* (électrolyte gélifié ou imprégné dans un support poreux hydrophile). On constate qu'un assèchement partiel (typiquement, passage de 100% à 95% d'humidité) du support permet la création d'une phase gazeuse qui multiplie de plusieurs ordres de grandeur la vitesse de diffusion des gaz d'hydrolyse entre plaques et ainsi leur efficacité de recombinaison. Conjointement à l'utilisation de plomb assez pur pour contrôler les réactions d'hydrolyse, ceci permet d'éliminer pratiquement ou de supprimer totalement (batteries étanches) la consommation d'eau et la maintenance.

La souplesse d'utilisation qui en résulte ouvre tout un champ nouveau d'applications. Elle permet de pallier à un tendon d'Achille qui était la vitesse de recharge, limitée par un gazage précoce à fort courant de recharge pour les batteries au plomb classiques. Elle fait aussi disparaître de façon quasi-totale les problèmes de stratification de l'électrolyte. Par contre l'expérience révèle une moindre robustesse en cas de surcharge et de nouvelles causes spécifiques de défaillance (voir discussion plus détaillée au Chapitre 3).

2.2.1.6 Bilan et discussion sur la batterie Plomb acide

Avantages

- Robustesse
- Faible coût, production de masse, recyclage facile
- Autodécharge très lente
- Existe en versions avec recombinaison, sans entretien (dont version étanche)
- Nombreuses variantes technologiques permettant l'adaptation à tous les usages
- La tension au repos fournit un bon indicateur de l'état de charge

Inconvénients

- Energie massique relativement faible (densité du Plomb)
- Puissance massique relativement faible, surtout en charge (limitation par le mécanisme de diffusion des ions, la forte distance inter-plaques, et par le gazage ; ce handicap est réduit avec les batteries à recombinaison)
- Le volume d'électrolyte limite la capacité (l'acide sulfurique est consommé pendant la charge ; ceci impose une distance minimale inter-plaques)
- Fragilité de la structure poreuse des plaques (sulfatation irréversible, désagrégation et corrosion de la plaque positive)
- Stratification de l'électrolyte (gradient vertical de concentration créé par convection de l'acide lors de la charge ou la décharge¹⁷), qui entraîne une sulfatation irréversible du bas des plaques et des variations difficiles à modéliser de la concentration utile. Ce problème est pratiquement supprimé pour les batteries à électrolyte immobilisé.

¹⁷ Voir paragraphe 1.4

2.2.2 L'accumulateur nickel-métal hydrure

Il s'agit en fait d'une famille d'accumulateurs comprenant une électrode positive en oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) et l'électrode négative sous forme d'hydrure métallique MH. L'élément actif à l'électrode négative est l'hydrogène H, le métal M étant une simple structure d'accueil. Cette technologie hérite de la très populaire batterie Cadmium Nickel [5], avec la même électrode positive, l'électrode négative étant de l'hydroxyde de cadmium Cd(OH)₂. Ici encore, ce sont les radicaux OH qui sont actifs, le cadmium (neutre au point de vue oxydo-réduction) étant une structure d'accueil avec faible énergie d'insertion.

Avec des caractéristiques électriques voisines, mais avec un moindre prix et de meilleures performances en énergie et puissance, la nouvelle technologie NiMH s'est rapidement imposée. Elle permet également de s'affranchir des inconvénients environnementaux du cadmium en termes de pollution.

2.2.2.1 Fonctionnement général

L'accumulateur NiMH est constitué de deux électrodes, l'électrode positive en oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) et l'électrode négative sous forme d'hydrure métallique MH. Les choix possibles du métal M seront discutés plus bas. Les hydrures métalliques sont connus pour leur capacité à absorber de l'hydrogène (candidats pour le stockage de l'hydrogène dans la pile à combustible). L'électrolyte (basique) est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH).

Lors de la décharge, les réactions aux deux électrodes sont les suivantes.

- A l'électrode positive, on assiste à une réduction de l'oxyhydroxyde de nickel (Ni^{III+}) en hydroxyde de nickel (Ni^{II+}):

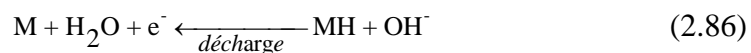


L'équation de Nernst s'écrit :

$$e_{\text{bat}^+} = E^+ - V_0 \log([\text{OH}^-]) + V_0 \log \left\{ \frac{a_{\text{NiIII}}}{a_{\text{NiII}}} \right\} \quad (2.85)$$

$$E^+ = 0.52 \text{ V}$$

- A l'électrode négative, on observe une oxydation de l'hydrure métallique :



Dans cette réaction, il y a désorption d'hydrogène : l'hydrogène fixé dans le composé intermétallique diffuse vers l'interface métal/électrolyte et se recombine avec un ion OH⁻.

L'équation de Nernst s'écrit :

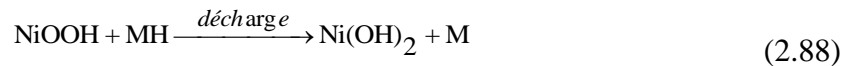
$$e_{bat-} = E^- - V_0 \log([OH^-]) + V_0 \log \left\{ \frac{a_M}{a_{MH}} \right\} \quad (2.87)$$

$$E^- = -0.83 V$$

Sans surprise, on retrouve en fait la tension de l'électrode à hydrogène (en milieu basique, pour un pH=14 correspondant à $[OH^-] = 1$: voir figure 2.21), dans la mesure où l'énergie d'adsorption de l'hydrogène dans le métal M est très faible.

- La réaction globale de décharge est donnée par l'équation bilan suivante :

En combinant les relations (2.84) et (2.85) dans le sens décharge, on obtient la réaction globale :



L'équation de Nernst s'écrit :

$$e_{bat} = e_{bat+} - e_{bat-} = E + V_0 \left(\log \left\{ \frac{a_{NiOOH}}{a_{Ni(OH_2)}} \right\} - \log \left\{ \frac{a_M}{a_{MH}} \right\} \right)$$

$$E = E^+ - E^- = 1.35 V \quad (2.89)$$

La tension de Nernst globale est constante, hors effet de l'activité des phases solides qui sera discutée ultérieurement.

2.2.2.2 Caractères spécifiques

- ⇒ L'oxyhydroxyde de Nickel a une structure microporeuse. Une structure macroporeuse est obtenue par le procédé de fabrication, à partir d'un matelas de fibre de Nickel ou de Nickel déposé sur des fibres plastiques qui sont ensuite calcinées.
- ⇒ Les hydrures métalliques ont également une microstructure lacunaire complexe leur donnant une bonne capacité de stockage par diffusion de l'hydrogène. Conducteurs, ils sont en général déposés sur un substrat macroporeux en forme de « mousse » de Nickel. Le métal M est lui-même un alliage « AB » en proportions variables de divers métaux (A : LaCePrNd ou TiZr - B : VNicrCoMnAlSn) permettant des compromis entre énergie, puissance, fiabilité, coût.
- ⇒ Les échanges d'espèces chimiques en cours de décharge sont indiquée figure (2.20). Contrairement au cas de la batterie au plomb, on constate que l'électrolyte ne sert que de milieu de transit pour les ions OH^- et l'eau : sa composition n'est pas modifiée en cours de fonctionnement de la batterie. La distance entre plaques peut donc être réduite au minimum. Ceci se prête également à une réalisation sous forme étanche, qui est proposée de façon exclusive pour ce type de batterie.

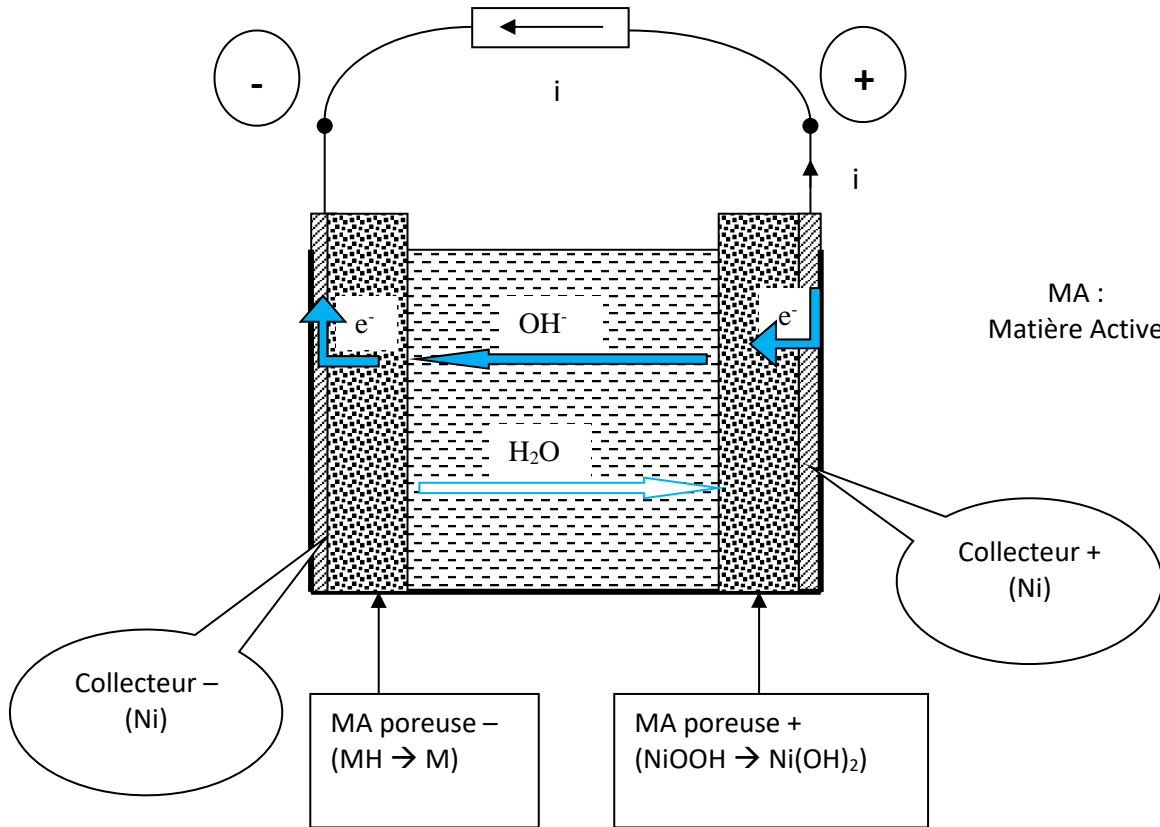


Figure 2.20 : Batterie Nickel-Métal Hydrure : Processus de Décharge

2.2.2.3 Positionnement par rapport au domaine de stabilité de l'eau

⇒ On a porté en figure 2.21 les tensions e_{bat+} et e_{bat-} dans le diagramme potentiel pH, comparées au domaine de stabilité de l'eau. On utilise la relation d'équilibre de l'eau, $\log([H^+]) + \log([OH^-]) = 14$, d'où $\log([OH^-]) = pH - 14$. La caractéristique pour l'électrode négative se confond avec celle de l'électrode à hydrogène. Pour l'électrode positive, on obtient une caractéristique parallèle à celle de l'électrode à Oxygène, dans le domaine métastable, avec une surtension constante de 0,12 Volt. Cette tension est nettement inférieure aux valeurs observées pour la batterie au Plomb. Par contre la cinétique de la réaction de l'oxygène pour le Nickel est beaucoup plus rapide que pour le Plomb, conduisant en final à un temps d'autodécharge plus court. Pour avoir une bonne conductivité de l'électrolyte, une concentration élevée de KOH (voisine de 6 moles par litre [5]) est utilisée, avec addition d'une faible proportion de LiOH qui permet de ralentir la cinétique de l'émission d'oxygène. Contrairement à la batterie au plomb, les concentrations de l'électrolyte restent constantes au cours de la décharge. On a représenté sur le diagramme le point de fonctionnement pour la concentration $[OH^-] = 6$, soit $pH = 14 + \log(6) = 14,8$. On a indiqué par des flèches en pointillé le sens d'évolution lié à l'épuisement de matière active en fin de charge (« C ») ou fin de décharge (« D »), qui seront exploités dans la discussion de l'alinéa suivant.

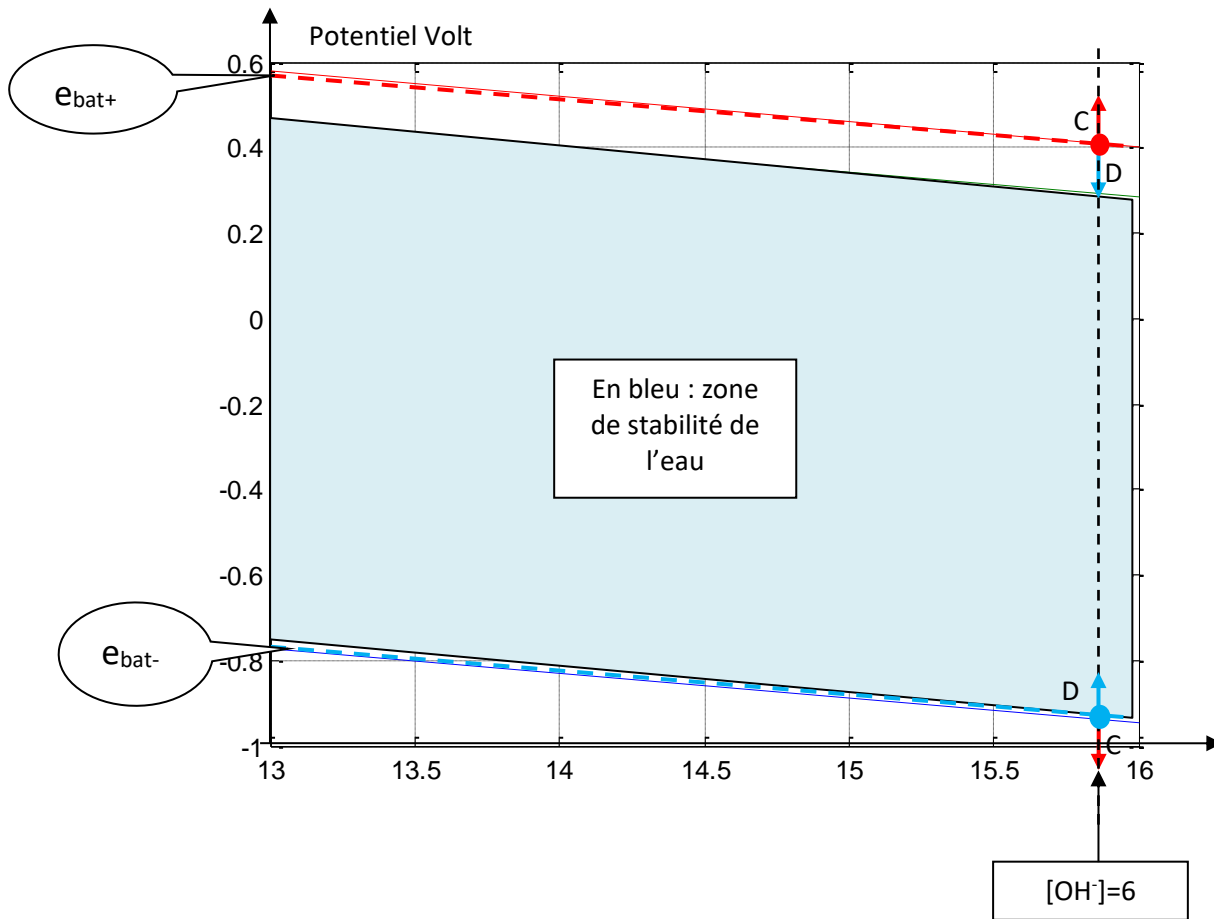


Figure 2.21 : diagramme potentiel pH batterie NiMH

2.2.2.4 Gestion des capacités des électrodes

- ⇒ La figure 2.22 décrit la façon dont sont gérées les fins de charge et décharge pour les deux électrodes, avec une surcapacité systématique de l'électrode négative. Il en résulte que, lors de la recharge, c'est l'épuisement de l'hydroxyde de Nickel qui marque la fin de charge, avec la chute de l'activité $a_{Ni II}$, qui entraîne une remontée du potentiel de l'électrode positive d'où une sortie du domaine métastable avec production d'oxygène. Le choix d'un électrolyte immobilisé dans un support hydrophile partiellement asséché favorise la diffusion de l'oxygène vers l'électrode négative, où il se recombine sans dégagement gazeux. En décharge, c'est l'épuisement de NiOOH qui marque la fin de décharge, avec une chute de l'activité $a_{Ni III}$ et une chute de potentiel de l'électrode positive, qui entre dans la zone de stabilité de l'eau.

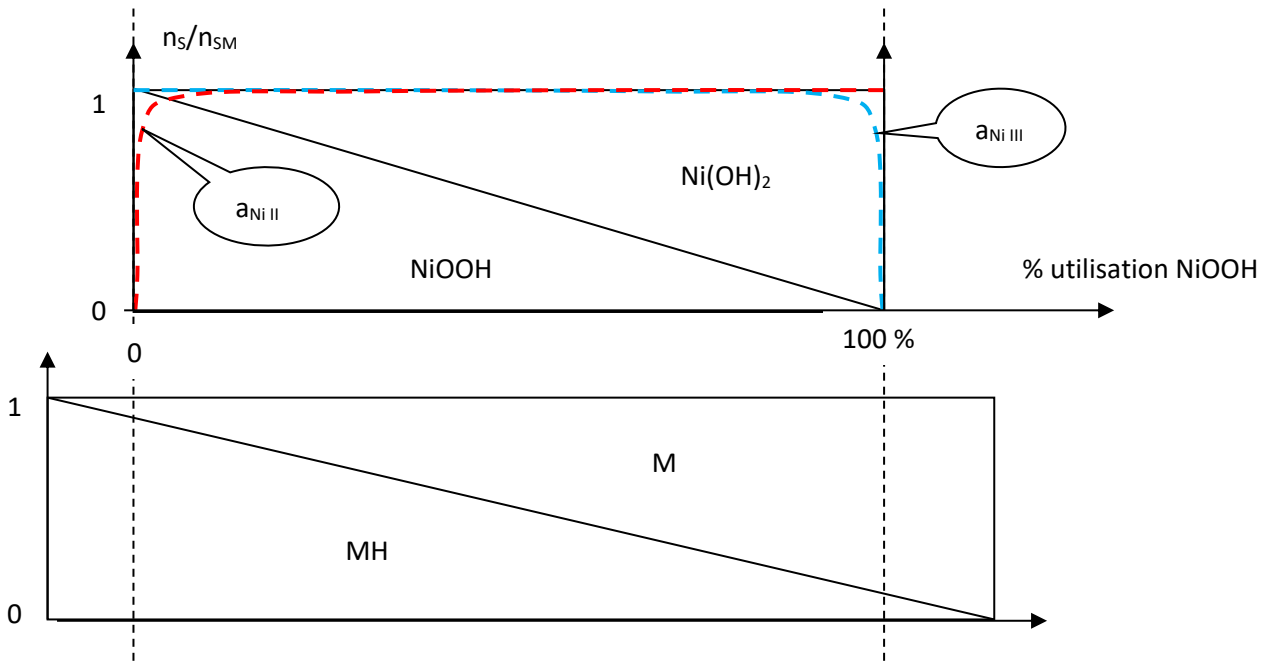


Figure 2.22 : Gestion de la capacité des électrodes + et - pour la batterie NiMH

2.2.2.5 Bilan et discussion pour la batterie NiMH

L'accumulateur nickel-métal hydrure (NiMH) est l'accumulateur qui a été préféré à la technologie nickel-cadmium (NiCd) qui est resté longtemps favori dans l'utilisation du grand public avec l'outillage électroportatif et qui a connu en France un important développement avec les véhicules électriques. Les NiMH ont été commercialisés vers 1990 et présentent une énergie volumique supérieure d'au moins 30% à celles des accumulateurs NiCd. De plus, ils permettent de s'affranchir des retombées environnementales liées à la toxicité du cadmium.

Ces batteries présentent des caractéristiques remarquables en puissance et en cyclabilité mais ont un coût encore élevé par rapport aux batteries au Plomb. Aujourd'hui elles sont elles-mêmes de plus en plus concurrencées par la technologie lithium, qui atteint des performances (mais aussi un coût) supérieurs. Actuellement deux types d'alliages métalliques sont généralement utilisés. Il s'agit de la famille AB₅ dont la composante A comporte un mélange de lanthane, cérium, néodyme, praséodyme et B composé de nickel, de cobalt, de manganèse, ou d'aluminium. La deuxième famille est à base de composés AB₂, où A est du titane ou de vanadium et B du zirconium ou du nickel modifié avec du chrome, du cobalt, du fer, ou de manganèse. Néanmoins, si des recherches sur cette technologie se poursuivent, elles devront porter sur de nouveaux matériaux d'électrode négative permettant d'améliorer la capacité, la durée de vie, la sécurité et bien sûr le coût de cette technologie.

Avantages

- Bonnes performances en énergie et puissance¹⁸ spécifique
- Longue durée de vie
- Robustes et sûres, pas de maintenance
- Coût inférieur au lithium ion
- Possibilités de recyclage et impact environnemental acceptables (pas de cadmium)

Inconvénients

- Performances en énergie et puissance spécifiques inférieurs au lithium ion
- Performances médiocres en autodécharge
- Léger « effet de mémoire » sur la capacité¹⁹

2.2.3 L'accumulateur Li-ion

2.2.3.1 Fonctionnement général

A la recherche de nouveaux matériaux, en vue d'une amélioration de la capacité énergétique des accumulateurs, il paraît logique de penser au lithium, qui est le métal le plus léger. Le lithium réagissant fortement avec l'eau, on ne peut utiliser celle-ci comme solvant de l'électrolyte. Sous forme liquide, on peut utiliser une solution de sel de lithium (par exemple LiPF₆) dans un mélange de solvants organiques (en majorité des carbonates). On utilise plus souvent un électrolyte solide, sous forme de polymère sec ou gélifié.

Dans l'accumulateur lithium ion, le passage du courant se fait par un simple échange d'ions lithium Li⁺ entre les électrodes. Celles-ci sont en fait des composés d'insertion non stœchiométriques pour les ions lithium : de la forme Li_yMO₂ (0 < y < 1) à l'électrode positive, avec une forte énergie d'insertion (avec M = Co, Ni ou Mn), de la forme Li_xC (0 < x < 1) à l'électrode négative, avec une très faible énergie d'insertion. Cette structure de l'électrode négative au carbone a été en général préférée à la structure lithium-métal (utilisée dans les piles non rechargeables) pour des raisons de cyclabilité et de fiabilités : avec l'électrode métallique, lors de la recharge, la reconstruction du lithium métallique se fait de façon anarchique²⁰ constituant une cause de défaillance de la batterie.

Pendant la décharge, la structure en carbone de l'électrode négative délivre sous forme ionique le lithium qui migre à travers l'électrolyte et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive. Le passage de chaque ion lithium dans le circuit interne

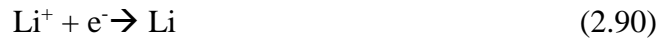
¹⁸ En particulier en charge, point important pour la récupération d'énergie en traction électrique

¹⁹ Diminution (réversible) de capacité en cas de cyclage partiel

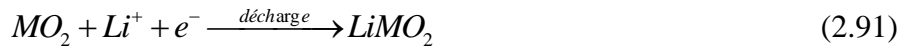
²⁰ La structure de l'électrode lithium est potentiellement plus intéressante pour la densité volumique d'énergie et la tension de batterie. Des travaux, toujours actifs, ont permis de contourner les difficultés et de rendre cette option concurrentielle. On peut citer l'utilisation d'électrolyte polymères sous forme de minces couches servant également de séparateur : les problèmes de sécurité sont améliorés, avec un handicap lié à la mauvaise conductivité du polymère. Une autre solution est l'utilisation d'électrolyte inorganique à base de SO₂, meilleur conducteur, mais avec des problèmes potentiels de dégagement toxique.

de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, créant ainsi un courant électrique [7].

Compte tenu de la nature de l'électrolyte l'électrode à hydrogène n'est pas utilisable. Les potentiels de demi-cellule seront indiqués *par rapport à une électrode au lithium métallique en équilibre avec ses ions*, sous concentration normale, utilisée comme référence :



- A l'électrode positive nous obtenons la réaction élémentaire :



Partant, à charge complète du composé MO_2 , on obtiendra au stade d'avancement x de la décharge le composé Li_xMO_2 . L'équation de Nernst s'écrit :

$$e_{bat+} = E^+ + V_0 \log([Li^+]) - V_0 \log(a_{xMO}) \quad (2.92)$$

E^+ : de 3.7 à 4 V selon métal

a_{xMO} : activité du composé Li_xMO_2 en fonction de la fraction x d'occupation des sites.

- A l'électrode négative, on obtient la réaction élémentaire :



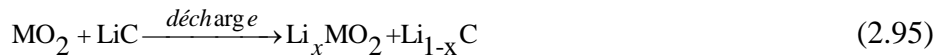
Partant à charge complète du composé LiC , on obtiendra au stade d'avancement x de la décharge le composé Li_{1-x}C . L'équation de Nernst s'écrit :

$$e_{bat-} = E^- + V_0 \log([Li^+]) - V_0 \log(a_{(1-x)C}) \quad (2.94)$$

E^- : 0.1V (graphite) à 0.5V (coke)

$a_{(1-x)C}$: activité du composé $\text{Li}_{(1-x)}\text{C}$ en fonction de la fraction $1-x$ d'occupation des sites.

- On obtient la réaction bilan suivante :



Avec la relation de Nernst :

$$e_{bat} = e_{bat+} - e_{bat-} = E + V_0 \log\left(\frac{a_{(1-x)C}}{a_{xMO}}\right) \quad (2.96)$$

$E = E^+ - E^-$: 3 à 4 volt selon choix technologiques

2.2.3.2 Caractères spécifiques

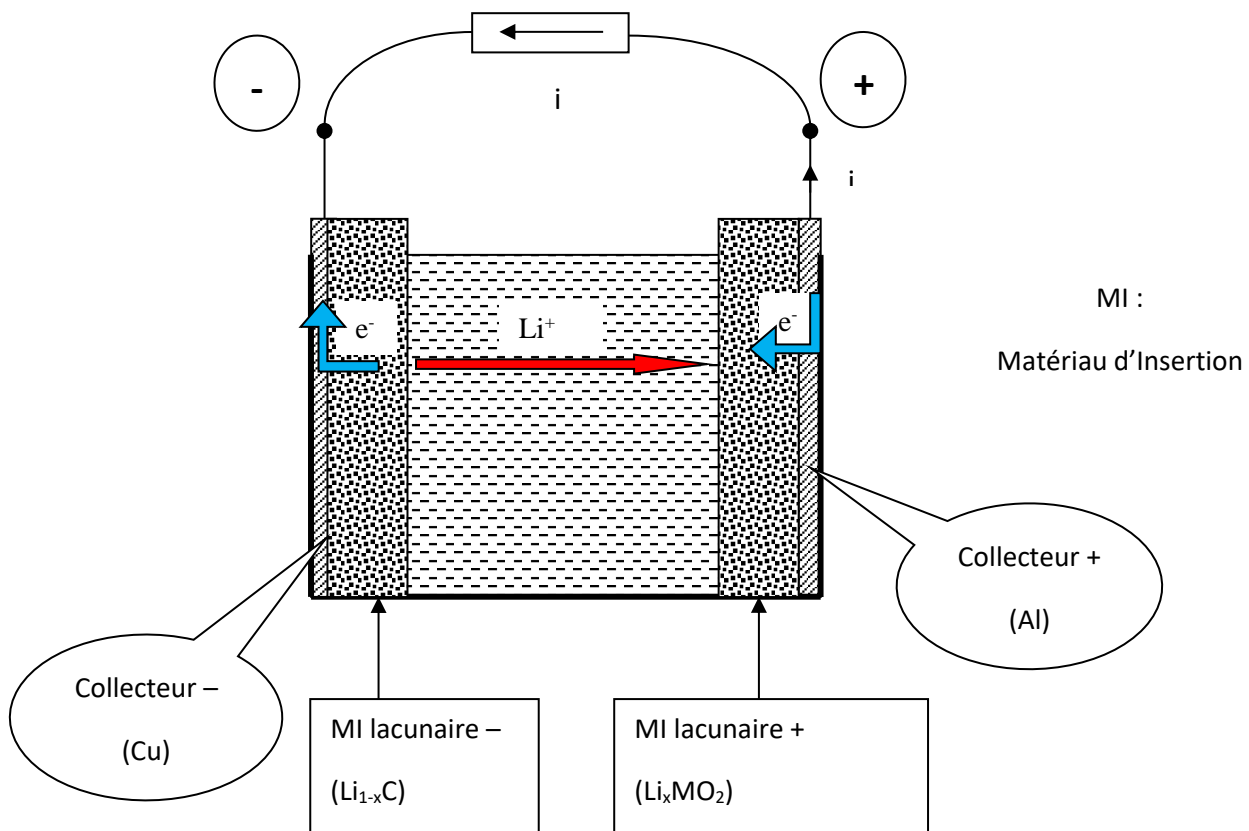


Figure 2.23 : Batterie Li-ion : processus de décharge

- ⇒ Comme dans le cas de la batterie NiMH, l'électrolyte ne sert qu'au transfert des ions (ici les ions Li^+), sans être modifié chimiquement
- ⇒ Les ions lithium passent d'une structure poreuse d'insertion à une autre. La cyclabilité et la longue durée de vie sont liées au fait que la structure elle-même n'est pas modifiée d'un cycle à l'autre
- ⇒ Il est important de noter que le lithium est très réactif avec l'eau et que sa température de fonctionnement tourne autour de la température ambiante. Une surcharge peut entraîner un emballement thermique et conduire à la destruction de l'accumulateur. D'où l'importance de faire un suivi strict de son état de charge.

2.2.3.3 Réactions secondaires et limitations

2.2.3.4 Bilan et Discussion pour la batterie Lithium Ion

Le lithium bénéficie d'une capacité spécifique de l'ordre de 380Ah.kg^{-1} nettement plus élevé que celle du plomb (30Ah.kg^{-1}). La technologie lithium-ion est apparue vers les années 80. La mise en œuvre de l'accumulateur Li-ion qui a largement supplanté la technologie lithium-métal a suscité de nombreuses années de recherches concernant le remplacement du lithium métallique par un matériau d'insertion à base de carbone.

Les travaux actuels peuvent viser à optimiser les électrodes et électrolytes de cette technologie. Pour ce qui est des électrodes, les axes à privilégier concernent l'augmentation de la capacité, la sécurité des matériaux. Ceci implique le développement de nouvelles familles de matériaux pour l'électrode positive. En revanche, pour l'électrode négative, les recherches devraient s'orienter certainement vers un remplacement du graphite par des nano-composites ou nano-alliages. Pour l'électrolyte liquide, il est nécessaire d'accomplir des progrès afin d'étendre la plage de température d'utilisation, de réduire l'inflammabilité et améliorer les propriétés de mouillage du séparateur et des électrodes. Quant à l'électrolyte solide, une amélioration de ses performances doit être faite.

Avantages

- Meilleures performances actuelles (accumulateurs commerciaux) en énergie et puissance spécifiques
- Longue durée de vie, pas de maintenance
- Bonnes performances en autodécharge

Inconvénients

- Coût élevé (en forte diminution avec les volumes de production)
- Circuit de protection obligatoire
- Sécurité de fonctionnement (risque d'emballement thermique en cas de surcharge, de dommage mécanique, ...)

2.3 Systèmes type 2 : Super-condensateurs et stockage « non faradique »

2.3.1 Principe : condensateurs et super-condensateurs

Un super-condensateur correspond à la charge stockée dans la « double couche » à l'interface entre une électrode et un électrolyte, dans des conditions où cette interface est passive au point de vue électrochimique. De façon imagée, il correspond en fait à la limite d'un condensateur usuel (deux conducteurs séparés par un isolant d'épaisseur e) lorsque l'épaisseur e de l'isolant « tend vers zéro ».

2.3.1.1 Condensateur usuel

Dans le condensateur usuel on retrouve bien les couches positive et négative à la surface des conducteurs, de part et d'autre de l'isolant, mais leur épaisseur est supposée négligeable (on parle de charge « surfacique », la densité volumique de charge est « infinie »).

Dans ces conditions, les différences de potentiel supportées par les deux couches chargées sont elle-même négligeables : la tension V est celle supportée entièrement par l'épaisseur e d'isolant. En désignant par $Q_s = Q/S$ la charge par unité de surface, le calcul conduit à une relation linéaire $V = (Q_s/\epsilon) e$. Le profil de charge et du potentiel $V(x)$ est indiqué figure 2.24.

On en déduit l'expression habituelle de la capacité, $C = Q/V = \epsilon S/e$, qui tendrait vers l'infini si e est nul.

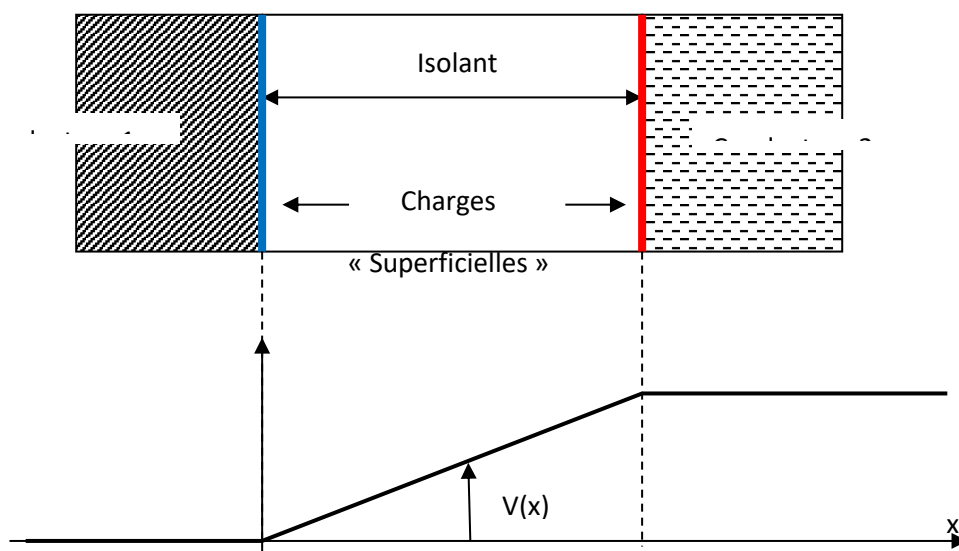


Figure 2.24 : Evolution de la tension dans une capacité ordinaire

2.3.1.2 Capacité de double couche

En réalité si la distance inter-électrode devient très faible, voire nulle, on doit donc revenir sur la simplification d'une épaisseur négligeable des couches chargées (introduction d'une limite à la densité de charge).

Les propriétés capacitives de la double couche d'interface entre conducteur électronique solide et conducteur ionique liquide ont été mises en évidence par le physicien Hermann Von Helmholtz en 1853 [8]. Il proposait également un modèle simplifié pour le calcul de la capacité, dit de la couche compacte : son hypothèse est que les charges s'empilent les unes contre les autres avec une densité maximale, soit $\rho+$ pour les charges positives, $\rho-$ pour les négatives. En fonction de la densité de charge par unité de surface Q_s le calcul conduit cette fois à une variation parabolique de la tension dans les zones chargées (intégration de la relation de Poisson $d^2V/dx^2 = -\rho/\epsilon$: voir figure 2.25). On obtient ainsi une relation non linéaire entre charge et potentiel, $V = (1/2\rho\epsilon) Q_s^2$: on parle de « capacité non-linéaire », caractérisée par sa relation Q fonction de V . Pour une telle « capacité non linéaire », on introduit notamment la capacité dynamique $C = dQ/qV$, qui ne sera plus dans ce cas une constante, mais une fonction de la tension de polarisation. Pour le modèle de Helmholtz,

$$Q = S\sqrt{2\rho\epsilon V}, \quad \text{d'où} \quad C = S\sqrt{\frac{\rho\epsilon}{2V}} \quad (2.97)$$

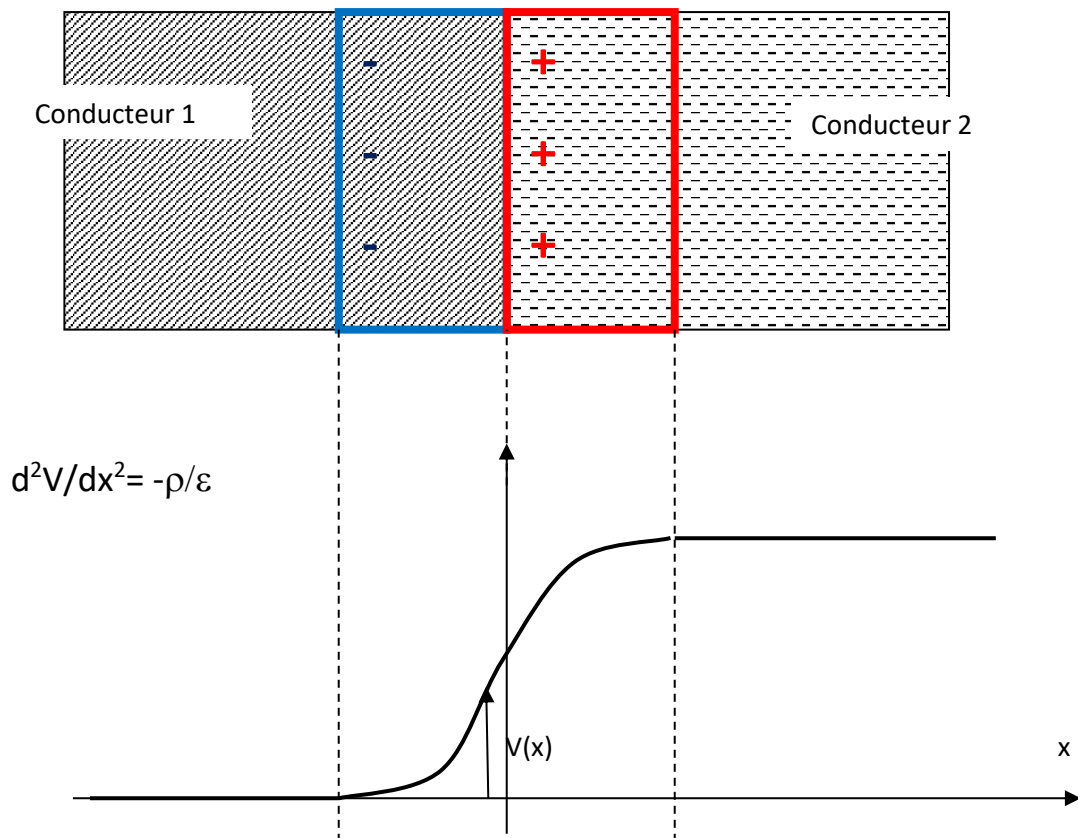


Figure 2.25 : Evolution de la tension dans la double couche (hypothèses de Helmholtz)

2.3.1.3 Compléments au modèle initial

La modélisation de la double couche a depuis été affinée,

Modèle de Gouy et Chappman, prenant en compte une charge diffuse, avec intégration des équations de Gauss Poisson pour le champ électromagnétique. Ce modèle donne de meilleurs résultats pour les tensions faibles (Il évite notamment la divergence de la capacité incrémentale à tension nulle). Par contre dans le modèle, la densité de charge tendrait vers l'infini à tension élevée et on doit réintroduire l'hypothèse de Helmholtz d'une densité maximale correspondant à un empilement compact.

Introduction de deux niveaux d'empilement des ions. Le premier niveau, assimilé au modèle de Helmholtz est interprété comme l'empilement d'ions « hydratés », entourés d'une sphère de molécules polaires d'eau. On peut aussi le concevoir comme des ions occupant la totalité des sites d'insertion dans un pseudo cristal amorphe de molécules d'eau. A fort champ, les ions s'affranchissent des forces d'interaction avec les molécules d'eau : on aboutit à un stade plus compact d'empilement direct des ions. Au sein de la couche « super-compacte » la densité de charge est beaucoup plus élevée, mais on ne bénéficie plus d'une permittivité relative élevée, qui restait voisine de celle de l'eau au sein de la couche de Helmholtz. La tension pour laquelle commence à apparaître la couche super-compacte est appelée **tension d'inversion** pour la capacité de double couche.

Capacité de double couche pour les interfaces chimiquement actives. Pour la réalisation de super-capacités, on doit naturellement se restreindre à un domaine de stabilité du point de vue oxydo-réduction. Par contre le phénomène de double couche se retrouve à toute interface électrochimique, sous forme d'une capacité non linéaire en parallèle dans le schéma équivalent.

2.3.1.4 Dispositif global

La couche double électrique se développe sur chaque interface électrode-électrolyte, de sorte que l'on peut voir schématiquement un super-condensateur comme l'association série de deux condensateurs, l'un à l'électrode positive et l'autre à l'électrode négative. Selon le schéma équivalent ci-dessous. On a également fait figurer la résistance de l'électrolyte.

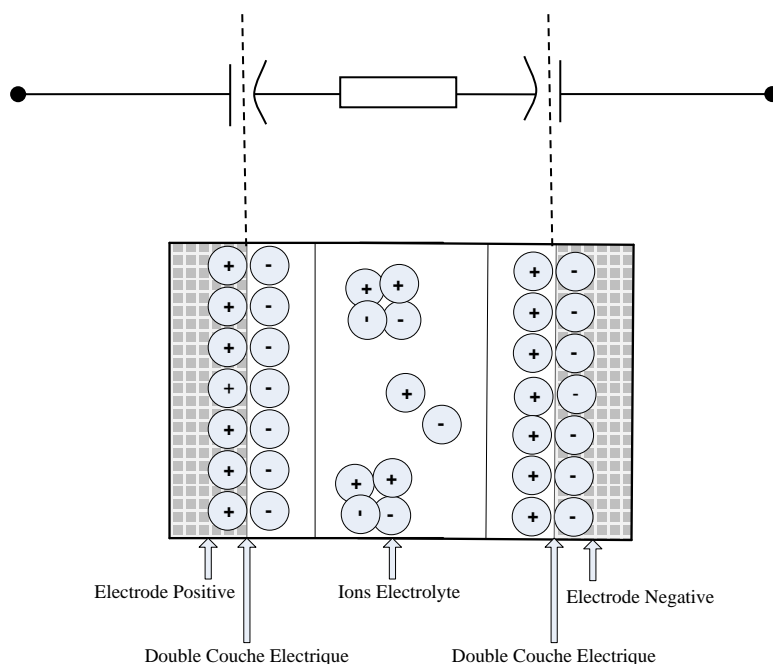


Figure 2.26 : Super-condensateur et schéma équivalent

Finalement, pour optimiser le phénomène de double couche en termes d'énergie spécifique et de capacité volumique, il faut augmenter la surface de contact entre électrodes et électrolyte. Pour ceci le super-condensateur est constitué de deux électrodes poreuses, généralement en charbon actif reliées électriquement par l'électrolyte. Pour diminuer la résistance, on a intérêt à limiter l'épaisseur de la couche d'électrolyte et à utiliser une concentration élevée.

2.3.2 Les super-condensateurs

2.3.2.1 Choix des constituants électrochimiques

Deux grandes familles de super-condensateurs sont utilisées aujourd'hui et se différencient par la nature des électrodes (capacité d'accessibilité à l'interface) et l'électrolyte (conductivité et tension limitée).

La première concerne la technologie d'électrodes au charbon actif qui est la plus utilisée et ayant pour électrolyte soit de l'acide sulfurique (milieu aqueux) ou soit un composé organique.

La deuxième famille est constituée par des électrodes en oxydes métalliques ou en polymères conducteurs [8].

Des recherches continuent concernant ce composant électrochimique et devraient s'orienter vers l'optimisation des électrodes en carbone nano-poreux de façon à accroître leur capacité en maintenant une bonne cyclabilité et aussi de la mise en œuvre de nouveaux électrolytes caractérisés par une conductivité et un potentiel élevée ainsi qu'une sécurité accrue.

2.3.2.2 Caractéristiques électriques

Un super-condensateur offre une densité d'énergie intermédiaire, supérieure à celle et les condensateurs électrolytiques classiques²¹ tout en restant très inférieure à celle des batteries. Par contre cette énergie peut être libérée en un temps très court du fait de l'absence de l'impédance électrochimique associée au processus de conversion. On obtient ainsi des valeurs instantanées élevées du courant et donc de la puissance délivrée.

En raison du potentiel limite supportable par élément et de la forte dispersion des valeurs de capacité, la mise en série des super-condensateurs pose un problème important de mise en œuvre : la capacité la plus faible supporte les plus grandes variations de tension. Donc non seulement un contrôle de la tension est indispensable mais aussi le contrôle de l'échauffement lié aux forts courants d'utilisation, pour éviter un emballement thermique.

En fait une « super-capacité » s'introduit dans tous les composants électrochimiques où est présente une double couche. On introduira notamment une telle capacité dans le schéma équivalent de l'accumulateur. La présence de cette capacité de double couche a un effet protecteur vis-à-vis des forts transitoires de courant. Elle joue un rôle important dans certaines stratégies de recharge par impulsion ou de dé-sulfatation des plaques [3][9][10].

Dans le même ordre d'idée, la complémentarité entre accumulateurs (bonnes performances énergétiques) et super-capacités (bonnes performances en puissance) peut être exploitée par une simple mise en parallèle. Ceci est particulièrement vrai pour la batterie au plomb, qui présente une variation importante de tension lors d'un pic avec inversion de courant²². Ce principe est poussé à l'extrême dans « l'ultra-batterie », associant batterie au plomb et super-capacité dans une même cellule électrochimique [11][12] pour laquelle des performances remarquables en durée de vie sont observées.

2.3.2.3 Bilan et Discussion pour les super-condensateurs

Le point fort des super-capacités est de pouvoir délivrer une puissance importante, mais pour une durée courte, typiquement d'un quart d'heure à moins d'une seconde. Ceci constitue un domaine d'application assez restreint. Par contre, une voie prometteuse consiste en l'exploitation de la complémentarité entre accumulateurs (bonnes performances énergétiques) et super-capacités (bonnes performances en puissance)

²¹Rappelons qu'un condensateur électrolytique fonctionne sur le principe des capacités usuelles. D'une part on peut atteindre de faibles valeurs de l'épaisseur e du diélectrique, constitué par un dépôt électrolytique d'oxyde isolant entre électrode et électrolyte. D'autre part, comme pour le super condensateur, on peut augmenter la surface en utilisant comme électrode un matériau poreux de grande surface spécifique.

²²Aux bornes d'une batterie qui garderait une tension constante, la supercapacité garderait son énergie inchangée. La variation importante de tension pour une batterie au plomb en fonction du courant provient de la valeur élevée de sa tension d'activation et de la sensibilité du potentiel de l'électrode positive à la concentration de l'électrolyte (et donc à l'état de charge)

Avantages

- Excellentes performances en puissance instantanée (charge ou décharge)
- Nombre de cycles très élevé
- Pas de maintenance

Inconvénients

- Faible énergie spécifique
- Forte variation de tension en fonction de l'état de charge
- Mise en série délicate
- Contrôle de tension et de température nécessaires

2.4 Systèmes type 3 : Systèmes à stockage chimique externe

2.4.1 Présentation générale du concept de séparation entre réserve et convertisseur

Les piles à combustibles peuvent être rapprochées de la famille de convertisseurs électrochimiques dite « à Flux Redox ». La caractéristique commune principale est une séparation de la fonction conversion proprement dite et de la réserve d'énergie chimique, selon le schéma de principe de la Figure 2.27. Au sens strict, ce fonctionnement n'est possible que pour des cellules électrochimiques dans lesquelles les électrodes n'interviennent que comme donneur ou accepteur d'électron, sans être modifiées chimiquement (ce qui est bien le cas des électrodes à Hydrogène ou à Oxygène pour la pile à combustible).

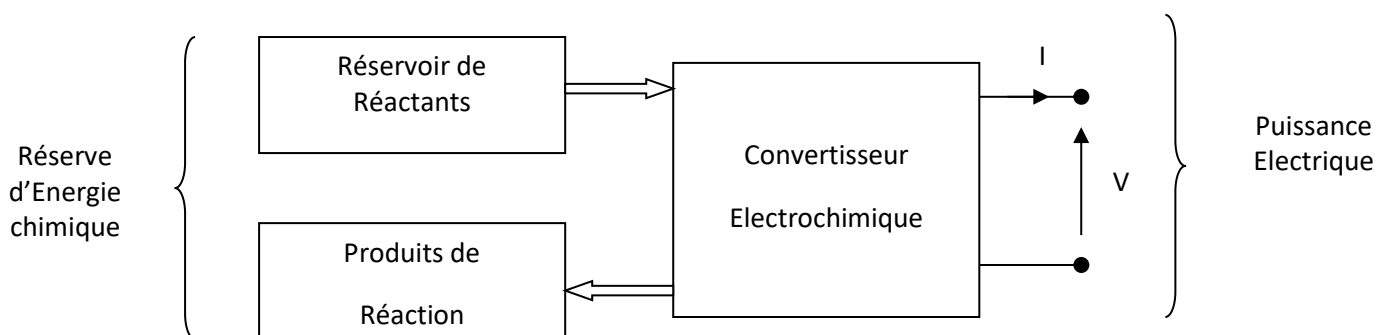


Figure 2.27: Convertisseurs à Flux de réactants (Oxydants et Réducteurs)

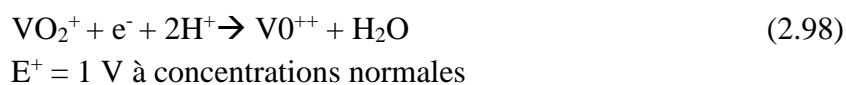
Ce mode de fonctionnement est comparable à celui des moteurs à combustion, caractérisés par leur puissance nominale, associés à un réservoir (réserve d'énergie) qui fixe l'autonomie de fonctionnement.

- ⇒ Pour cette famille de systèmes, *les performances en puissance* sont liées au convertisseur (exprimées en watt par Kilo, Watt par litre ... ou Watt par euro). Notons que, tandis que dans les autres convertisseurs électrochimiques on est habitué à des rendements voisins ou supérieurs à 90%, la recherche de puissances spécifiques élevées peut conduire à accepter des rendements de l'ordre de 50% (qui restent supérieurs à ceux des convertisseurs thermiques à combustion).
- ⇒ *Les performances en autonomie énergétique* sont liées aux caractéristiques des réactants (énergie spécifique) et aux contraintes de stockage.

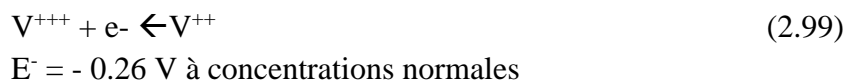
2.4.2 Dispositifs usuels à Flux redox

Dans ces dispositifs, les réactifs sont entraînés par un flux continu de l'électrolyte entre les électrodes. Le plus souvent les réactifs ne sont pas les mêmes pour les deux demi-cellules : il y a une double circulation, avec séparation par une membrane entre les deux demi-cellules (Figure 2.28 a)).

On peut citer parmi les plus utilisés : la batterie au vanadium et la batterie Zinc Bromure. Pour la batterie au vanadium par exemple, les électrodes sont en graphite. L'électrode positive baigne dans un mélange d'ions VO^{2+} et VO_2^+ . La décharge correspond à la réaction



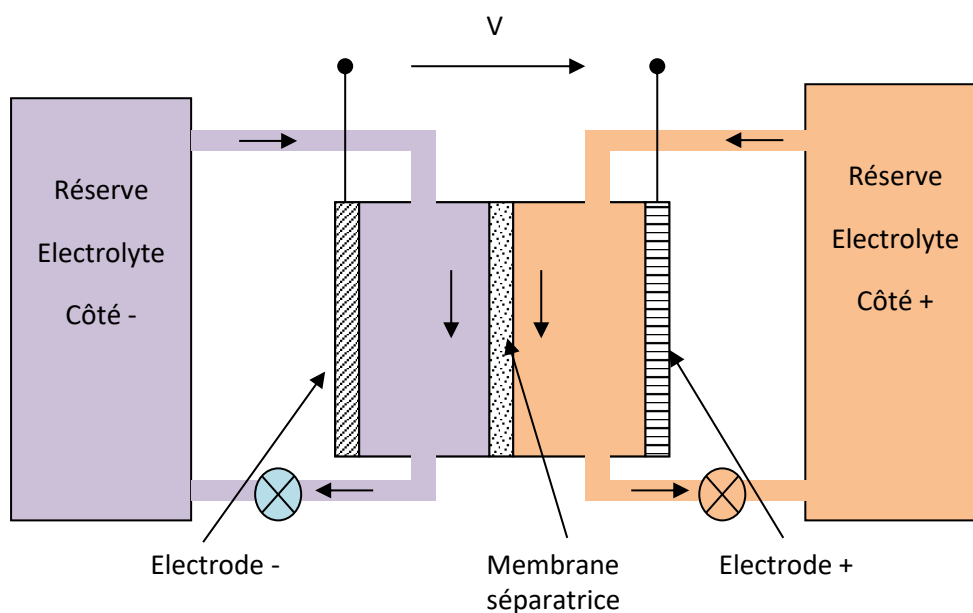
L'électrode négative baigne dans un mélange d'ions V^{3+} et V^{2+} . La décharge correspond à la réaction



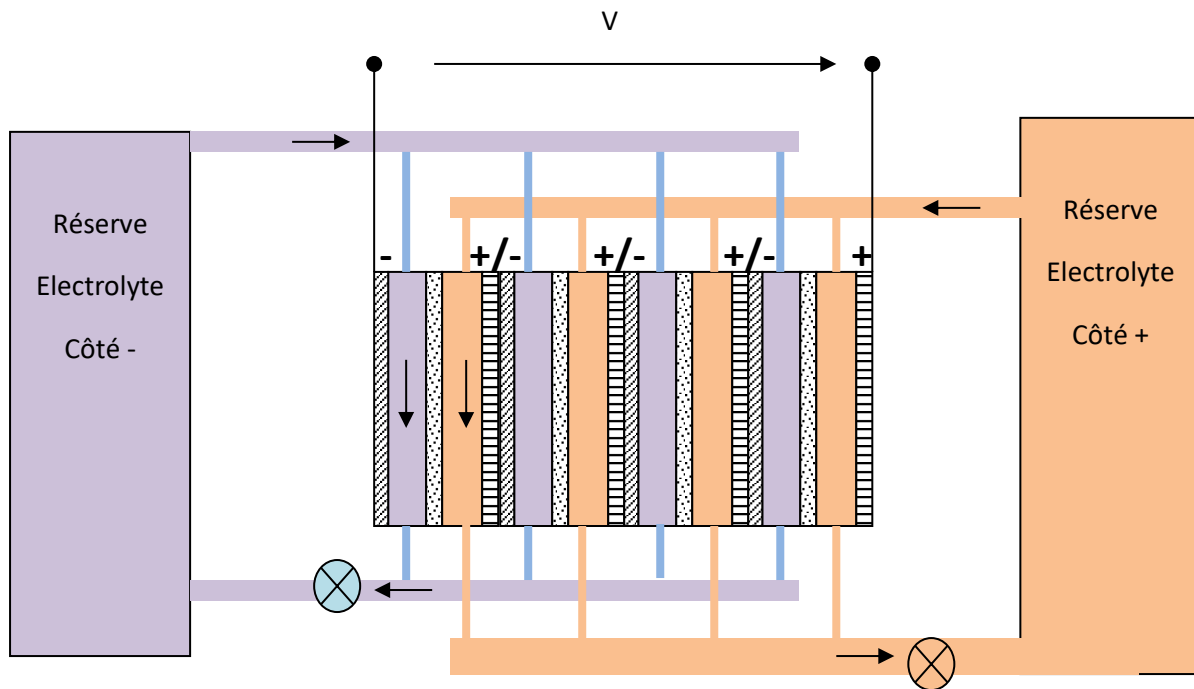
Conjointement, la continuité électrique est assurée par le passage d'un ion H^+ à travers la membrane polymère semi-perméable.

Une présentation générale avec d'autres exemples peut être trouvée dans [13]. On peut faire les remarques suivantes sur cette catégorie de dispositifs.

- ⇒ Dans l'électrolyte, il y a en général mélange des réactants et des produits de réaction, avec un réservoir unique pour chaque demi-cellule : au fur et à mesure de la progression de la conversion, le contenu s'appauvrit en réactants et s'enrichit en produits de réaction, ce qui se traduit par une baisse de la tension en sortie.



a) Cellule élémentaire à Flux Redox



b) Principe de la connexion série (en batterie) de cellules élémentaires

Figure 2.28 Principe des convertisseurs Redox Flow

- ⇒ Pour éviter un appauvrissement trop important lors de la traversée d'une cellule, il faut maintenir un débit suffisant (par rapport au courant de la cellule, proportionnel à la vitesse de réaction). Or pour limiter la résistance de la cellule, on doit maintenir la distance entre électrodes la plus faible possible, conduisant à une perte de charge accrue à débit donné
- ⇒ Dans le schéma de principe d'une batterie d'éléments en série, l'électrolyte étant conducteur, les branches de circulation entre cellules voisines constituent autant de résistances parallèles entre cellules, responsables de courants de fuite. Pour limiter ces courants on augmente la longueur et on diminue la section des canaux de circulation, au détriment à nouveau de la perte de charge.

L'avantage généralement avancé pour les installations à flux Redox est un coût escompté inférieur aux batteries ou aux piles à combustible.

Cependant, la structure même de la cellule impose un intervalle relativement important entre plaques, qui limite la puissance spécifique. La membrane séparatrice reste aussi un élément fragile qui limite la durée de vie. Des annonces ont été faites pour des applications en traction électrique concurrençant la pile à combustible [14], mais le secteur le plus prometteur serait sans doute celui du stockage de masse pour le lissage énergétique en liaison avec les EnR.

2.4.3 Piles à combustibles : principe et types de piles

Demeurée longtemps une curiosité scientifique, la « pile à combustible » H_2/O_2 a été finalement commercialisée vers les années 1950 pour des applications essentiellement spatiales et sous-marines. Depuis les années 90, un grand nombre de scientifiques y travaillent afin de permettre une utilisation meilleure et plus efficace de cette technologie car elle est considérée comme une solution très prometteuse. En effet, l'énergie électrique issue de la conversion chimique de l'hydrogène se distingue par son énergie massique trois fois plus importante que celle de l'essence. Il en est de même pour le potentiel thermique issu de cette conversion qui peut être valorisé.

2.4.3.1 Schéma de principe de la pile H_2/O_2

Par comparaison aux dispositifs Redox Flow, l'électrolyte ne circule pas : les réactants sont amenés (si possible à l'état pur) dans la cellule électrochimique et dissous directement dans l'électrolyte au plus près des électrodes. Un schéma de principe est indiqué ci-dessous figure 2.29 pour une pile H_2/O_2 en électrolyte acide, l'eau étant rejetée sous forme liquide.

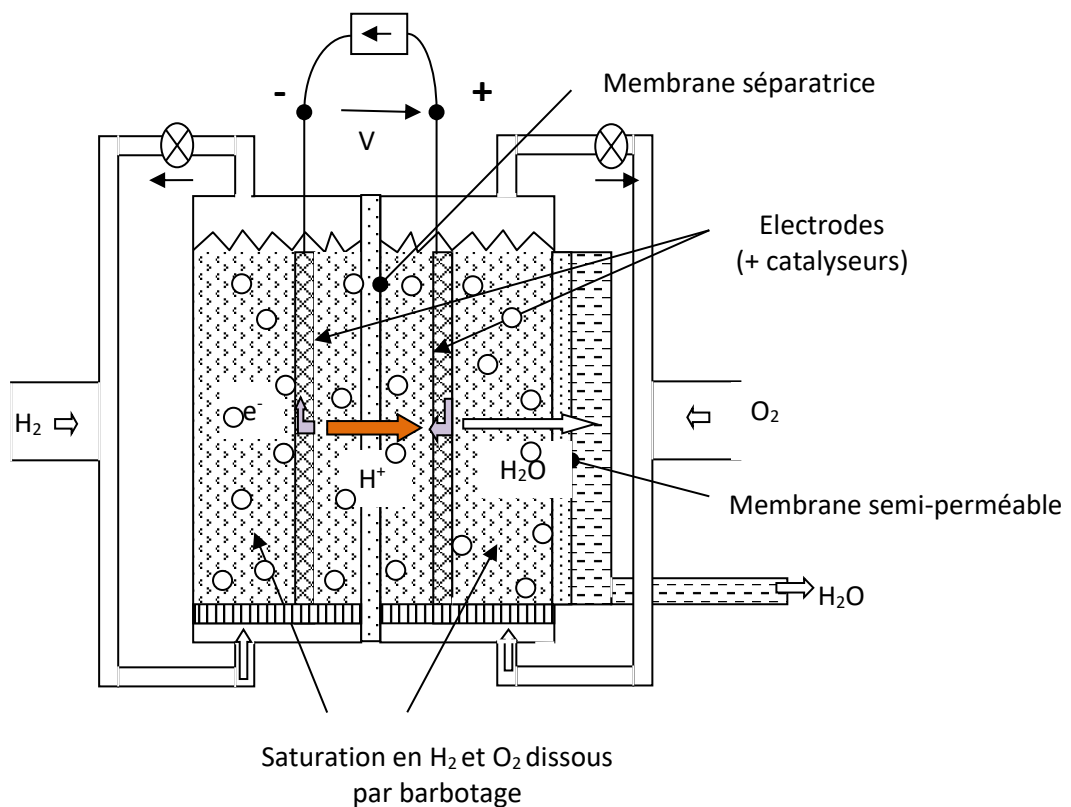


Figure 2.29 : Schéma de principe d'une pile à combustible H_2/O_2

- ⇒ Pour diminuer la résistance ohmique, l'intervalle entre électrodes sera diminué au minimum, réduit à l'épaisseur de la membrane imprégnée d'électrolyte. Celle-ci doit laisser passer les ions H^+ en bloquant la diffusion des gaz.

- ⇒ La dissolution à saturation des gaz H_2 et O_2 se fait a priori par barbotage des gaz. Leur diffusion est un paramètre critique qui limite le courant maximum de la cellule. On verra ci-dessous la structure ingénieuse utilisée en pratique pour amener les gaz au plus près de la surface active des électrodes (mais qui fait perdre la réversibilité de fonctionnement).
- ⇒ La présence de catalyseur (platine) est indispensable pour améliorer la cinétique de réaction.
- ⇒ Dans le schéma de principe ci-dessus, l'eau formée par la réaction est supposée éliminée à température ambiante sous forme liquide, par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable. Plus couramment, elle est éliminée sous forme vapeur, entraînée par un courant oxygène/azote (air) en excès. La température est alors plus élevée (90 à 150°C) pour assurer une pression de vapeur suffisante. Une telle température améliore également les cinétiques de réaction.

Un gros handicap de ces piles est d'utiliser des réactifs gazeux (libres, ou dissous dans l'électrolyte). De façon quelque peu fallacieuse, on donne comme argument positif l'énergie massique, de 33 KWh/Kg pour l'hydrogène (12 KWh/Kg pour l'essence), en omettant le fait que 1Kg d'hydrogène à pression atmosphérique occupe 11m³, soit une énergie de 2,8 Wh par litre contre 9500 Wh/l pour l'essence !

Cette faible concentration à l'état gazeux (0.05 mole par litre) se traduit par une faible concentration du gaz dissous (0.02 mole par litre pour l'hydrogène, contre 5 moles par litre typiquement pour les réactants des autres systèmes électrochimiques), ce qui est très défavorable pour les cinétiques de réaction et de diffusion des gaz dissous. Pour y remédier, on peut recourir aux moyens suivants.

- ⇒ Utilisation de pressions élevées. Pour le stockage les pressions envisagées iraient jusqu'à 300 bars (voir 700 bars, qui correspondrait à une concentration de 21 moles par litre) [15]. L'utilisation de hautes pressions a déjà été expérimentée pour des cellules d'électrolyse [16] pour améliorer le rendement et obtenir une production directe d'hydrogène et oxygène à haute pression.
- ⇒ Utilisation des propriétés d'absorption ou d'adsorption de certains corps. Certains hydrures métalliques MH (les mêmes utilisés dans l'accumulateur NiMH) présentent une structure microporeuse leur permettant d'obtenir par absorption de fortes concentrations d'hydrogène (jusqu'à 75 moles par litre [17]). La mousse de platine est capable d'adsorber de grandes quantités d'hydrogène (jusqu'à 33 moles d'hydrogène par litre de platine poreux). Notons que l'électrode négative de l'accumulateur NiMH est une électrode à hydrogène, la haute concentration en hydrogène dans l'hydrure métallique MH justifiant le bon comportement cinétique de cette électrode. De même le pouvoir catalyseur du platine est associé aux fortes concentrations de l'hydrogène adsorbé en surface.
- ⇒ L'absorption d'hydrogène peut se faire également dans un milieu liquide (par exemple l'acide formique [18]). General Electric annonce des études sur un concept de pile à

combustible réversible genre Redox Flow avec absorption d'hydrogène dans un électrolyte circulant dans la pile [14].

- ⇒ Notons qu'en élevant la température de fonctionnement, on réduit notablement la tension à vide de la cellule mais on améliore la vitesse de réaction, ce qui permet éventuellement d'utiliser des catalyseurs moins coûteux.

2.4.3.2 Types de piles

Différentes familles de pile à combustible existent et se différencient par l'électrolyte utilisé, mais aussi par la température de fonctionnement. Les principaux types de pile à combustible sont donnés dans [19]. De façon schématique on peut distinguer les catégories suivantes.

Piles à basse température.

Elles répondent en gros au schéma de principe présenté ci-dessus, correspondant à un électrolyte acide (H_2SO_4) avec une variante pour électrolyte basique (KOH). Dans ce cas il y a transport non plus d'ions H^+ mais d'ion OH^- , de l'électrode + vers l'électrode - avec formation d'eau à l'électrode négative (on peut noter une forte similitude avec le schéma de fonctionnement de l'accumulateur NiMH).

Le fonctionnement peut être à température ambiante avec formation d'eau liquide, ou à température légèrement plus élevée avec élimination d'eau sous forme vapeur.

Ce type de cellule est le plus utilisé pour des applications de petite et moyenne puissance qui nous intéressent en priorité dans notre comparaison. La forme optimisée de cette pile en milieu acide dite « Pile à Membrane Echangeuse de Proton » sera présentée de façon plus détaillée au paragraphe suivant.

Piles à haute température

La grosse différence est l'utilisation d'électrolyte solide (céramique ou carbonates fondus). Les constantes de diffusion ne prennent des valeurs acceptables qu'à des températures très élevées de 700 à 1000 °C. Cette solution est réservée à de grosses installations. La cinétique de réaction étant plus favorable elles peuvent souvent fonctionner sans catalyseurs, avec une variété de combustibles. Le rendement électrique reste voisin de 50%, mais la chaleur dissipée peut être récupérée pour un cycle thermique classique (turbine) avec un facteur de Carnot favorable compte tenu de la température. Ces installations sont en fait une alternative aux centrales thermiques avec un rendement global (en cogénération) plus élevé et un fonctionnement moins polluant.

2.4.4 La pile à combustible à membrane échangeuse de proton

Pour les applications à petite et moyenne puissance, ce sont les piles à basse température, plus souples à mettre en œuvre, qui sont utilisées. On préfère la pile en milieu acide, où le rejet d'eau se fait côté oxygène sous forme vapeur. L'oxygène est amené sous forme d'air atmosphérique, en large excès, qui permet l'entraînement de la vapeur d'eau.

2.4.4.1 Structure optimisée

Par rapport au schéma de principe général, la structure optimisée, dite « Pile à Membrane Echangeuse de Proton » est présentée figure 2.30.

- ⇒ La principale originalité réside dans le fait que l'hydrogène et l'oxygène sont amenés sous forme gazeuse au contact de la face externe des électrodes : la dissolution se fait directement à ce niveau, en réduisant au minimum la longueur de diffusion des gaz dissous.
- ⇒ L'électrolyte est intégralement retenu dans une structure poreuse fortement hydrophile, réduite à la membrane séparatrice sur laquelle sont plaquées les deux électrodes poreuses (avec le catalyseur).

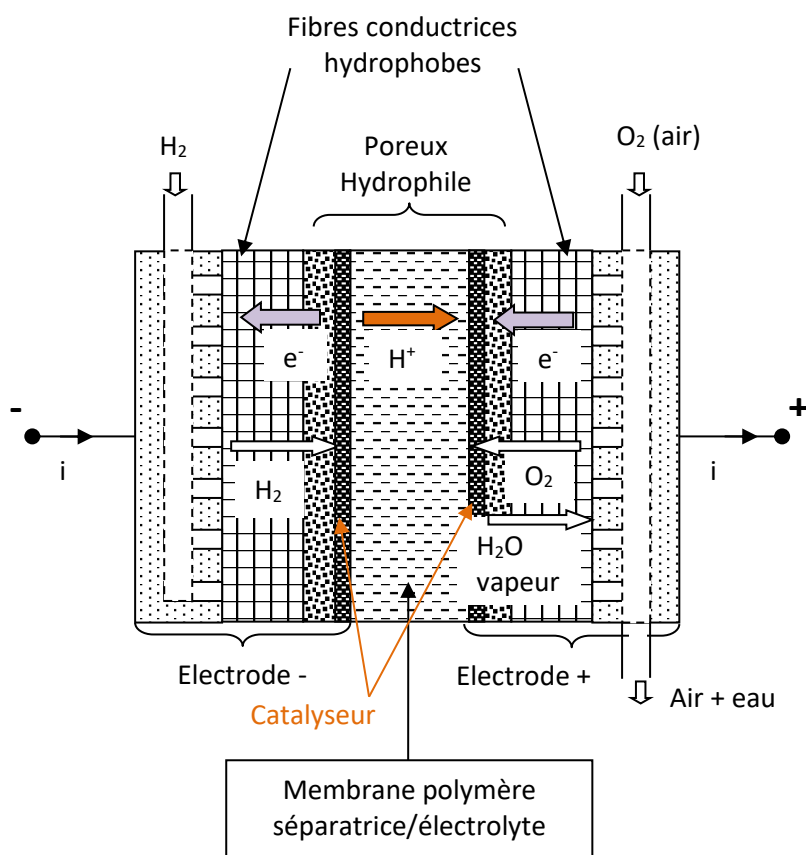


Figure 2.30: Pile à membrane échangeuse de protons : principe

- ⇒ La collecte du courant se fait perpendiculairement aux électrodes, par un matelas poreux hydrophobe de fibres carbonées conductrices, transmettant à la fois le gaz et le courant. Ceci permet de réduire au minimum l'épaisseur de la partie active de l'électrode (électrode poreuse avec catalyseur).
- ⇒ Le dispositif est complété par une électrode massive en graphite, avec d'étroites rainures pour l'arrivée du gaz. Dans l'empilement en batterie des cellules, cette électrode est bipolaire : positive, avec arrivée d'oxygène pour une cellule, négative avec arrivée d'hydrogène pour la cellule adjacente.

- **Membrane séparatrice et impédance interne.** Pour limiter l'impédance interne, l'intervalle entre les surfaces actives des électrodes est réduit à l'épaisseur de la membrane qui sert à la fois le rôle de séparatrice pour éviter la diffusion du gaz et d'électrolyte solide polymère. Pour jouer ce rôle, elle doit rester suffisamment proche de la saturation en eau pour avoir une conductivité électrique élevée et bloquer la diffusion des gaz. Son épaisseur est réduite à des valeurs de l'ordre de la centaine de microns.
- **Partie « active » des électrodes et tension d'activation.** C'est la face interne de la partie poreuse hydrophile, imprégnée d'électrolyte et activée par le catalyseur. Pour des raisons de coût, l'épaisseur de catalyseur (sous forme de microbilles de platine) est limitée le plus possible. Le catalyseur permet de réduire la surtension d'activation. Sur la face externe, le combustible est amené à travers la structure poreuse. Il doit rester le plus loin possible sous forme gazeuse pour éviter la chute de concentration des gaz par diffusion à l'état dissous : il faut ici éviter de « noyer l'électrode » avec un excès d'eau, sous peine d'une chute de tension à fort courant liée à ce gradient de concentration.
- **Gestion de l'eau.** D'après l'analyse ci-dessus, un compromis doit être réalisé pour maintenir la membrane au voisinage de la saturation tout en évitant de noyer la partie conductrice poreuse. Le maintien du bon degré de saturation d'une structure poreuse peut être obtenu en contrôlant le degré hygrométrique de la phase gazeuse. C'est ce qui est réalisé sans difficulté côté hydrogène. Côté oxygène, la situation est plus délicate dans la mesure où le flux entrant d'oxygène se croise avec le flux de vapeur d'eau issu de la réaction ; d'autre part l'oxygène est en réalité amené par un flux d'air, avec recirculation des gaz en excès. Le degré hygrométrique résultant est donc le résultat d'une adaptation délicate du débit d'air en fonction du courant fourni par la cellule (et de la température).

2.4.4.2 Discussion et Bilan pour la pile à combustible à membrane échangeuse de proton

Avantages

- Puissance massique élevée
- Energie massique élevée pour l'hydrogène
- Disponible en unités de puissance moyenne

Inconvénients

- Energie volumique très faible à pression atmosphérique pour l'hydrogène
- Problème de stockage du carburant H₂
- Rendement médiocre
- Durée de vie et coût (encore au stade du développement)

Cette technologie a fait l'objet d'un effort de recherche important en visant surtout les applications à la traction automobile ou à des unités de production moyenne puissance. Pour la production de masse, les piles à hautes températures imposent des infrastructures plus lourdes mais permettent des rendements et une durée de vie supérieurs.

2.5 Bilan comparatif des caractéristiques techniques des systèmes

2.5.1 Tableau des performances

En conclusion à cette étude sur les principaux moyens de stockage électrochimiques, le tableau 2.1 ci-dessous présente un ordre des grandeurs des différents propriétés des composants électrochimiques [3][19][8]. En raison des différences des technologies utilisées et malgré le fait que ces procédés soient régis par une réaction redox, cette présentation est nécessairement très schématique.

En particulier, les piles à combustible se situent à part du fait que les réactifs sont stockés dans des réservoirs extérieurs à la pile, ce qui entraîne que seule la puissance massique et volumique caractérise la pile [20]. A titre de comparaison, nous avons rajouté une colonne concernant le moteur à essence.

Composant Électrochimique	Plomb- acide	Ni-MH	Li-ion	Super condensateur	Pile à combustible (H ₂ /O ₂)	Moteur thermique (essence)
Energie massique [WhKg ⁻¹]	30 à 50	60 à 110	150 à 275	1 à 5	33000	12000
Energie volumique [Wh.l ⁻¹]	75 à 170	190 à 220	30 à 330	1 à 6.5	2343 (liquide) 2,8(gaz 1bar)	9500
Energie monétaire Wh/\$	900 à 5000	500 à 1500	400 à 1500	100 à 200		
Puissance massique [W Kg ⁻¹]	60 à 200	5 à 1000	6 à 2000	100 à 10000	100 à 800	500 à 2000
Puissance monétaire W/\$	1300 à 2800	700 à 1600	250 à 800	2000 à 10000		
Rendement énergétique [%]	65 à 85	85 à 95	85 à 95	80 à 100	55 à 66	20 à 35
Nombres de cycles	1200 à 1500	1500 à 2000	2000 à 3000	500000		
Température [°C]	-40 à 60	0 à 40	-25 à 60	-40 à 70	50-100 (liqu) 150-220 (vap)	700
Autodécharge (% par mois)	3 à 20%	10 à 15%	1 à 10%	1 à 15%		
Tension V	2.1	1.2	3.2	2 à 3	1.23	

Tableau 2.1 : Caractéristiques des Composants Electrochimique de stockage

Du point de vue de l'énergie spécifique la pile à combustible émerge du fait de l'énergie volumique élevée de l'hydrogène ; cet argument est très artificiel du fait que 1Kg d'hydrogène représente 11 000 litres de gaz à pression atmosphérique. L'utilisation, en traction automobile

notamment, est largement tributaire des moyens de stockage utilisables (haute pression, cryogénique, absorption/adsorption). Hormis ce cas particulier, un net avantage apparaît pour le lithium-ion, talonné par le NiMH. Le tableau peut être complété par le diagramme énergie puissance de la figure 2.31 qui illustre le compromis entre poids et performances, pour les batteries uniquement.

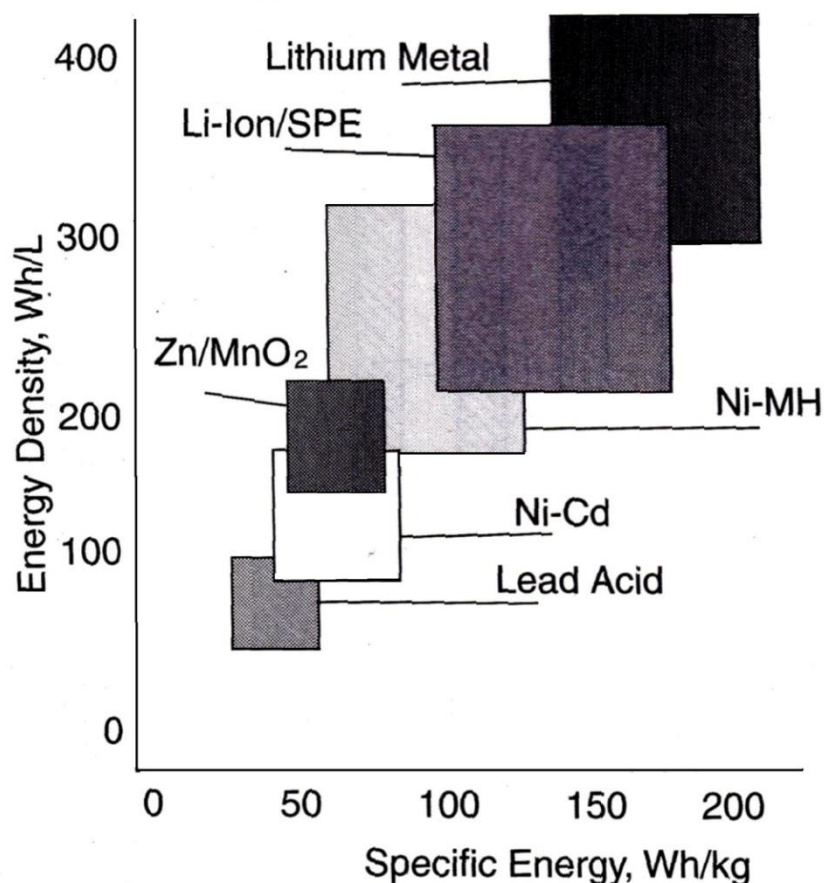


Figure 2.31 : Diagramme énergie puissance : compromis entre poids et performances

Le tableau 2.1 attire l'attention sur les performances des super-capacités en termes de puissance instantanée. C'est une solution qu'il faut avoir à l'esprit quand on a besoin de puissance sur un temps court (typiquement : inférieur à un quart d'heure). C'est le cas en traction pour la récupération d'énergie en freinage, ou même pour le lissage d'énergie à court terme en liaison avec les sources d'EnR. Du fait de l'énergie spécifique faible, leur utilisation n'est en général concevable qu'en complément d'accumulateurs classiques.

Sans surprise, le seul point fort de la batterie au Plomb est le coût. Ceci n'empêche que, précisément dans la recherche du meilleur compromis prix/performance, elle peut se positionner en tête dans de nombreuses applications. Au chapitre 3, paragraphe 3.1.2 nous verrons un aperçu des variantes technologiques favorisant sont adaptation aux domaines les plus variés.

2.5.2 Compromis entre coût et performances - Exemples de réalisations

Dans cet esprit de recherche de compromis coût/performances, nous présentons (avec une simple modification des échelles) les résultats, sous forme graphique, d'une étude de coût d'investissement selon les unités de stockage [21].

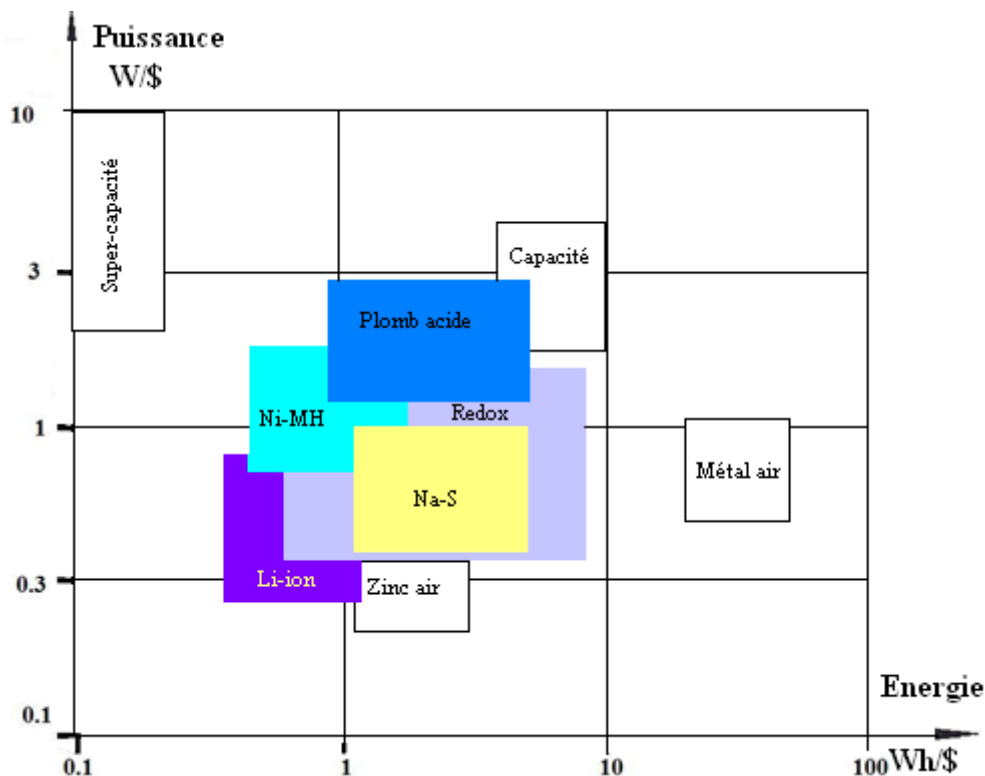


Figure 2.32 : Diagramme énergie puissance : compromis entre coût et performances (d'après [22], 2006)

Parmi les systèmes électrochimiques cités, on retrouve cette fois le bon positionnement des batteries au plomb du point de vue du coût. On retrouve aussi les excellentes performances des super-capacités en termes de puissance. Ce diagramme attire l'attention sur l'intérêt potentiel des systèmes à Flux Redox, que nous avons cités sans développer (peu d'exemples actuels de réalisation pratique).

Concernant les exemples d'application, la technologie plomb-acide avec sa fiabilité éprouvée et un coût faible reste la plus utilisée dans de nombreux domaines d'applications, comme le montrent les chiffres de l'année 2006 avec 191 343 tonnes de batterie au plomb vendues contre 4 tonnes de Li-ion pour le secteur de l'automobile [23]. Le développement des énergies renouvelables à grande échelle avec les batteries au plomb est aussi aujourd'hui économiquement envisageable [24]. Le projet Micro Injecteur Connecté au Réseau pour Optimiser par le Stockage, la Courbe de Production Electrique (Microscope) avec 30 MW est prévu en Martinique et représente 10% de la capacité de production installée sur l'île.

Un autre projet nommé Quali-Val EnR qui consiste à mieux valoriser l'électricité produite à partir de modules photovoltaïques en passant par l'intégration et l'optimisation du stockage est aussi développé.

Enfin au Japon, un projet à l'échelle réelle avec 553 maisons d'un quartier équipées de PV et de batteries au plomb teste la compatibilité des onduleurs entre eux et leur impact sur le réseau et la gestion de l'îlotage.

Notons cependant que *la situation du marché est en évolution rapide*, concernant par exemple les batteries Lithium-ion, comme illustré figure 2.33. Une analyse plus complète des évolutions récentes est faite ci-dessous au paragraphe 2.5.4.2.

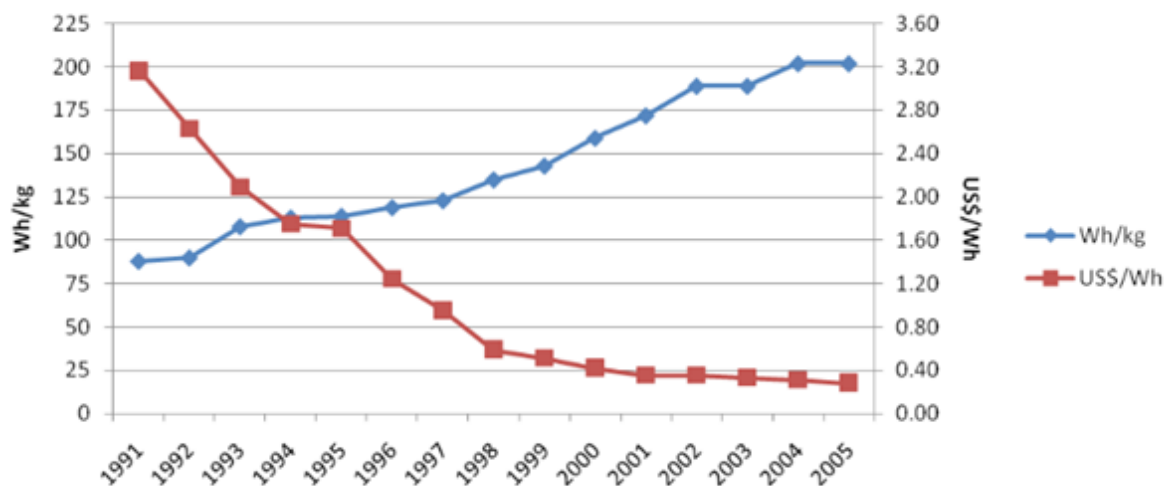


Figure 2.33 : Batteries Li-ion : évolution du prix et de la densité d'énergie (d'après [22], 2016)

2.5.4 Conclusion générale du chapitre

2.5.4.1 Bilan à ce stade de la comparaison

Objectivement, le bilan comparé des performances purement techniques des différents types de batteries paraît clairement en défaveur de la batterie au Plomb en particulier vis-à-vis de la batterie Lithium. Si l'on se penche, conformément à la philosophie affichée pour ce chapitre, sur les justifications technologiques de ces différences, on trouverait volontiers des arguments dans le même sens, qui méritent un examen plus approfondi point par point.

- ⇒ La masse atomique du Plomb est la source incontournable des mauvaises performances en densité massique d'énergie et de puissance, avec au contraire un avantage quasi automatique pour le Lithium.
- ⇒ L'utilisation de l'eau comme solvant de l'électrolyte donne comme limite théorique à la fem la largeur de la zone de stabilité de l'eau, soit 1,23 V. Cette valeur correspond effectivement à la tension de la pile à combustible (à pression atmosphérique). La batterie NiMH respecte à peu près les limites de stabilité, avec une tension globale voisine de 1,2 V. L'accumulateur au Plomb empiète largement (de part et d'autre) sur la zone métastable, pour atteindre une tension voisine de 2V à pleine charge (au prix de sa sensibilité aux réactions secondaire d'hydrolyse). Par contre, l'utilisation de solvant organique permet de bénéficier du caractère fortement réducteur du Lithium, avec des

tensions voisines de 4 V (le solvant n'est pas à l'abri d'une dégradation à pleine charge, au prix du risque d'émanations toxiques ou d'explosion en cas d'accident).

- ⇒ Tous les dispositifs ont comme point commun l'utilisation d'une structure poreuse des électrodes, permettant d'augmenter fortement la surface active d'interface. La stabilité de cette structure lors des cycles de charge et de décharge est un élément essentiel de longévité. Pour les batteries NiMH ou Lithium-ion (et les super-capacités), cette structure est invariante dans le processus, les ions venant s'insérer ou se dés-insérer sans la modifier. Pour la batterie au plomb on a, à chaque cycle, un processus complexe de dissolution/recristallisation : ce n'est que par la maîtrise acquise par des années d'expérience et les essais de multiples additifs (voir Ch3) que des performances satisfaisantes en cyclabilité ont pu être obtenues. Notons précisément que le renoncement provisoire²³ à l'anode lithium métal (qui permet d'atteindre avec les piles Lithium des densités d'énergies bien supérieures) était lié à une reconstruction anarchique de la surface du métal de l'anode lors de la charge.
- ⇒ Une spécificité de l'accumulateur au Plomb est que l'électrolyte participe aux réactions aux deux électrodes et se trouve ainsi consommé lors de la décharge : pour les deux autres types d'accumulateurs cités (et les super-capacités), il ne sert que d'intermédiaire pour le transport des ions. Dans ces derniers cas, l'espace inter-électrode est réduit au minimum (quelques dixièmes de millimètre) ; les ions transitent par conduction et la résistance correspondante est réduite au minimum. Pour l'accumulateur au Plomb, il faut un volume d'électrolyte compatible avec la capacité surfacique des plaques, conduisant à un espace inter-électrode de 8 à 10 mm et à une résistance ohmique accrue. D'autre par les ions HSO_4^- transitent par diffusion (voir Ch3 et Ch4) ce qui induit une réponse impulsionnelle très lente, responsable d'une forte perte de capacité utile en fonction du courant.
Notons que la famille Redox-Flow souffre de ce même type de limitation : il faut un espace inter-électrode suffisant pour assurer la circulation de l'électrolyte qui véhicule le « combustible » électrochimique. La pile à combustible à membrane échangeuse de proton échappe à cette fatalité grâce à sa structure originale d'apport des gaz à travers les électrodes poreuses, permettant ici à nouveau de réduire l'espace inter-électrode à la membrane électrolyte polymère de quelques dixièmes de millimètres. On obtient ainsi une faible résistance ohmique et une forte puissance massique.
- ⇒ Comme on l'a rappelé ci-dessus, la batterie au Plomb empiète largement dans son fonctionnement sur les zones métastables de l'équilibre de l'eau. Ceci entraîne une sensibilité au phénomène d'hydrolyse, en particulier pendant la charge et surtout en fin de charge. Ce phénomène est aggravé par l'impédance de diffusion citée plus haut et conduit à une forte limitation de la vitesse de charge. Les problèmes d'hydrolyse sont fortement réduits dans la structure à électrolyte immobilisé et partiellement asséché. Cette structure favorise la diffusion des gaz d'hydrolyse et leur recombinaison sur l'autre électrode. Les avantages et inconvénients seront discutés au Ch3.
- ⇒ Lors de la charge ou de la décharge dans la batterie au plomb, la concentration en acide à la surface des plaques, donc la densité, varie, donnant lieu à des mouvements de convection naturelle tendant à faire descendre l'acide plus concentré vers le fond, moins concentré vers le haut. Ce phénomène est appelé « stratification », avec plusieurs

²³ Voir discussion concernant sur ce point au paragraphe 2.2.3.1

conséquences néfastes, en particulier une sulfatation plus forte du bas des plaques. Notons cependant que le phénomène est pratiquement supprimé dans les batteries à électrolyte immobilisé

Si l'on rajoute à la discussion ci-dessus l'image environnementale déplorable du plomb, liée aux multiples utilisations familières depuis des siècles (canalisations d'eau, peintures ...), dans l'ignorance des conséquences pour la santé, on arrive à l'opinion assez répandue que cette technologie est sans avenir.

Concernant l'aspect environnemental, il suffit de bien assimiler que le Plomb est certes dangereux, mais au même titre que de nombreuses autres substances chimiques. L'ostracisme dont il a brusquement fait l'objet a au moins eu l'avantage d'éviter qu'il soit jeté de façon anarchique dans la nature : le Plomb est l'une des filières qui marche le mieux en matière de recyclage.

Du côté des professionnels avisés, la batterie au plomb bénéficie d'une image de robustesse et de fiabilité héritée d'années de bons et loyaux services. Le point fort dans ce domaine est celui des batteries de démarrage de voiture, avec l'expérience d'utilisation sans ménagement dans des conditions parfois extrêmes.

Un autre point fort est celui des batteries stationnaires, où le poids joue un rôle relativement secondaire. Un bon exemple est celui des batteries de secours ou de maintien, pour lequel des durées de vie d'une vingtaine d'années est monnaie courante [25]. L'autre exemple, autour duquel est centré ce travail, est celui des batteries relais pour les énergies renouvelables. Les batteries au Plomb ont longtemps été utilisées de façon quasi-exclusive dans les installations photovoltaïque en site isolé, avec un bilan plus qu'honorable. Le cahier des charges pour le lissage de production des installations connectées au réseau est quelque peu différent, mais la batterie au plomb reste très bien positionnée.

Outre la démonstration par une longue expérience de la robustesse, le principal atout de la batterie au Plomb, qui ressort des bilans comparatifs de la fin de chapitre (tableau 2.1 et figure 2.32), est le coût très compétitif.

Pour les systèmes de stockage électrochimiques, les deux gros enjeux des années à venir sont la voiture électrique et le stockage relais pour les énergies renouvelables. Pour les deux, la question du coût est déterminante et fera l'objet d'âpres batailles compte tenu de l'importance énorme des marchés concernés. La technologie lithium, plus récente, développe une politique agressive pour gagner des parts et bénéficier de l'effet d'échelle de la production. L'image de « ressource rare » qui lui était associée a volé en éclats suite à la découverte d'importants gisements en Amérique du Sud : les quantités de Lithium et de Plomb sur le globe sont en fait équivalentes. Les possibilités de recyclage se révèlent également comparables. De ce fait, le coût des batteries lithium a été divisé par deux en dix ans [26]

- ⇒ Le marché des voitures électriques paraît acquis aux batteries lithium (ou technologie concurrente) pour des raisons de poids, par rapport à la batterie plomb, même s'il reste des progrès importants à faire (en coût et poids, donc autonomie à poids donné)
- ⇒ Pour le marché du stockage stationnaire en lien avec les énergies renouvelables, les tenants de la batterie lithium mènent une politique très volontariste pour essayer de

s'imposer. La batterie au plomb nous paraît bénéficier d'atouts déterminants, comme nous nous efforcerons de le démontrer au chapitre suivant. Il serait important de ne pas partir en perdant dans cette compétition. Notons qu'aucune prospection ou ouverture de mine de Plomb nouvelle n'a été entreprise depuis 20 ans, sachant que la production minière et le recyclage couvrent les besoins actuels [27]. Ceci risque de créer un handicap face à l'explosion quasi-certaine d'un énorme marché du renouvelable à brève échéance, où le plomb doit défendre sa place.

2.5.4.2 Evolutions récentes de la technologie et du marché

Les 5 à 10 dernières années ont été marquées par la concrétisation de la révolution du marché du stockage dont on pouvait sentir les frémissements, lors d'une période d'attente des investisseurs. On peut estimer que le coup d'envoi a été donné par le Japon [28], confronté aux risques sismiques pour son parc nucléaire : exploitation des sites de pompage (sur le modèle de celui d'Okinawa en 1999 utilisant le pompage d'eau de mer), développement à grande échelle de la technologie Sodium Soufre (avec la quasi-exclusivité mondiale du fabricant NGK), politique d'incitation

Cette évolution est marquée par un véritable changement d'échelle dans les nouvelles implantations.

- On peut y voir un lien avec le fait que, à cette échelle, l'utilisation de systèmes à haute température n'a plus le caractère dissuasif valable pour les installations petites ou moyennes, (avec en particulier l'utilisation de sodium fondu pour les électrodes) : c'est le cas de l'accumulateur Sodium-Soufre, de l'accumulateur « Zebra », mais aussi des piles à combustible à haute température.
- Ce qui ressort clairement, pour des installations regroupement des milliers d'unités électrochimiques, c'est la nécessité pour le fabricant de proposer des solutions modulaires compactes « clef en main », à l'échelle du MWh, regroupant les cellules élémentaires, leurs interconnexions, les convertisseurs, les systèmes de gestion de la température. Exemples NGK, Saft, Zebra

Bibliographie du chapitre 2

- [1] F. Miomandre, S. Sadki, et P. Audebert, *Électrochimie : Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés Ed. 3*. Dunod.
- [2] P. Mauracher et E. Karden, « Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification », *J. Power Sources*, vol. 67, n° 1-2, p. 69–84, 1997.
- [3] A. Kirchev, F. Mattera, E. Lemaire, et K. Dong, « Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for photovoltaic applications : Part IV. Pulse charge of the negative plate », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 1, p. 82–90, 2009.
- [4] M. Hejabi, A. Oweisi, et N. Gharib, « Modeling of kinetic behavior of the lead dioxide electrode in a lead-acid battery by means of electrochemical impedance spectroscopy », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 2 SPEC. ISS., p. 944-948, 2006.
- [5] T. B. Reddy et D. Linden, *Handbook of Batteries, 4th Ed.* 2011.
- [6] F. Storck, « Effet de la compression et de l'ajout d'additifs sur l'amélioration des performances d'un accumulateur au plomb », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [7] S. NAILLE, « Electrodes négatives de batteries lithium-ion : les intermétalliques de l'étain. Mécanismes et interfaces », Montpellier II, 2008.
- [8] F. Belhachemi, « modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance. These. », Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001.
- [9] C. V. D'Alkaine, L. M. M. de Souza, P. R. Impinnisi, et J. de Andrade, « Processes involved in charging of discharged lead-acid battery electrodes by pulse methods: I. Qualitative analysis for flat negative electrodes », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 997-1003, août 2006.
- [10] K. Mamadou, T. M. P. Nguyen, E. Lemaire-Potteau, C. Glaize, et J. Alzieu, « New accelerated charge methods using early destratification applied on flooded lead acid batteries », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 8, p. 3981-3987, avr. 2011.
- [11] P. T. Moseley, « Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead-Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 1, p. 134–138, juin 2009.
- [12] P. T. Moseley, « High rate partial-state-of-charge operation of VRLA batteries », *J. Power Sources*, vol. 127, n° 1-2, p. 27–32, mars 2004.
- [13] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, et M. Skyllas-Kazacos, « Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications », *Electrochimica Acta*, vol. 101, p. 27-40, juill. 2013.
- [14] « GE Flow Battery Aims For 240-Mile EV Range... And Beyond », *CleanTechnica*, 29-août-2013. [En ligne]. Disponible sur: <http://cleantechnica.com/2013/08/29/new-ge-flow-battery-aims-for-240-mile-ev-range/>. [Consulté le: 16-oct-2016].
- [15] Germain Gondor, « Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir. », Université de Franche-Comté, 2008.
- [16] « L'hydrogène : vecteur de la transition énergétique ? » [En ligne]. Disponible sur: <http://www.senat.fr/rap/r13-253/r13-253.html>. [Consulté le: 18-oct-2016].

- [17] « McPhy - Stockage d'hydrogène solide ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.mcphy.com/fr/produits/stockage-hydrogene-solide/>. [Consulté le: 18-oct-2016].
- [18] « L'hydrogène devient un carburant liquide, grâce au CO2 atmosphérique ». [En ligne]. Disponible sur: <http://actu.epfl.ch/news/l-hydrogene-devient-un-carburant-liquide-grace-au-/>. [Consulté le: 18-oct-2016].
- [19] I. Sadli, « Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour l'utilisation en électronique de puissance », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [20] R. Saisset, « Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire. », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [21] « Energy Storage Association ». [En ligne]. Disponible sur: <http://energystorage.org/>. [Consulté le: 18-oct-2016].
- [22] « <http://www.electricitystorage.org> ».
- [23] ADEME, « Piles et Accumulateurs », Données 2006.
- [24] C. Glaize, « Energies renouvelables et gestion du stockage de l'énergie : une nécessité ? Etat actuel et développement futurs », vol. 3^{ème} conférence internationale DERBI, Perpignan juin 2008.
- [25] « Batteries ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.kraftpowercon.com/fr/product/batteries>. [Consulté le: 18-oct-2016].
- [26] Anaëlle, « La chute du prix des batteries dopera les ventes », *Voiture Electrique*, 01-sept-2014. .
- [27] « Dross engineering : lead acid battery - tilting rotary furnaces - non ferrous metals and dross recycling : Plomb ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.drossengineering.com/web/?Plomb>. [Consulté le: 18-oct-2016].
- [28] I. AYED, « Principales technologies du stockage d'énergie au Japon ». Ambassade de France au Japon, Aout-2016.

Chapitre 3 - Accumulateur au plomb :

Variantes technologiques et questions ouvertes

Nous introduisons d'abord un aperçu technologique des différents types de batteries plomb-acide actuellement utilisées. Cette vue permettra de justifier le choix de la batterie tubulaire ouverte comme support pour l'étude expérimentale et l'accent mis sur l'intérêt d'un dispositif de circulation de l'électrolyte.

Nous présentons un aperçu des « questions ouvertes » faisant actuellement l'objet de recherches actives pour l'amélioration des performances, de la durée de vie et de la modélisation du comportement. L'activité dans ce domaine avait été largement relancée suite à l'introduction des batteries étanches à électrolyte immobilisé qui, à côté de leurs nombreux avantages avaient introduit des causes spécifiques de défaillances, auxquelles il a fallu dans l'urgence trouver de solutions compte tenu des investissements effectués. Certains développements récents (mécanismes détaillés d'hydrolyse, rôle du gel $\text{PbO}(\text{OH})_2$ à l'électrode positive) seront pris en compte dans la modélisation du chapitre 4.

En complément au chapitre 2 nous avons développé l'étude des phénomènes d'hydrolyse, qui prennent une importance spécifique pour les batteries au Plomb (en particulier à nouveau pour les batteries à diffusion accélérée). En vue de la partie expérimentale du chapitre 4, il apparaît ainsi irréaliste, comme nous l'avons fait dans une première approche, de penser que l'on peut séparer les études réaction principale/ réactions secondaires d'hydrolyse : pendant la charge notamment, l'hydrolyse est un élément fondamental dans la limitation du courant utilisable.

Nous clôturerons ce chapitre en faisant l'état de l'art des méthodes utilisées pour quantifier les processus de vieillissement de l'accumulateur.

Chapitre 3 - Accumulateur au plomb : Variantes technologiques et questions ouvertes	3-1
3.1 Aspects technologique et variantes concernant les batteries plomb-acide	3-3
3.1.1 Structure générale d'une cellule élémentaire classique	3-3
3.1.1.1 Eléments de base de la cellule	3-3
3.1.1.2 Procédé de fabrication de la matière active des électrodes	3-5
3.1.2 Variantes technologiques.....	3-7
3.1.2.1 Les deux grands types de batterie.....	3-8
3.1.2.2 Gestion de l'électrolyte selon le type de batterie - Séparateurs.....	3-9
3.1.2.3 Les alliages, additifs et expandeurs.....	3-14
3.1.2.4 Les types de plaques	3-16
3.1.2.5 Exemples de combinaisons et applications.....	3-19
3.2 Les verrous technologiques et voies de recherche	3-21
3.2.1 Transformations de la matière active et des collecteurs de courant	3-21
3.2.1.1 Structure de la matière active et comportement général des électrodes	3-21
3.2.1.2 Evolution de la matière active à l'électrode négative	3-25
3.2.1.3 Evolution de la matière active à l'électrode positive	3-27
3.2.1.4 Contact matière active/électrode : Corrosion.....	3-31
3.2.2 Complément sur les mécanismes réactionnels d'hydrolyse	3-34
3.2.2.1 Importance des réactions d'hydrolyse dans la conception de la batterie	3-34
3.2.2.2 Détails réactionnels sur les mécanismes « normaux » émission/recombinaison.....	3-34
3.2.2.3 Recombinaison directe O ₂ /H ₂ à l'électrode négative.....	3-35
3.2.2.4 Couplage entre réaction principale et hydrolyse (électrode positive).....	3-39
3.2.3 Mécanismes spécifiques de transport parallèlement aux plaques.....	3-40
3.2.3.1 Points spécifiques abordés.....	3-40
3.2.3.2 Convection spontanée de l'électrolyte (convection naturelle).....	3-40
3.2.3.3 Convection forcée de l'électrolyte	3-42
3.2.3.4 Gradient de concentration parallèle aux plaques : « sulfatation différentielle »	3-43
3.3 Point sur la durée de vie des batteries d'accumulateurs.....	3-45
3.3.1 Processus de dégradation et de vieillissement des accumulateurs plomb-acide.....	3-45
3.3.2 Etat de l'art des modèles de vieillissement.....	3-47
3.3.2.1 Modélisation physico-chimique	3-48
3.3.2.2 Modélisation par moyenne pondérée de la capacité	3-50
3.3.2.3 Modélisation par évènements	3-50
3.3.2.4 Comparaison des différentes méthodes	3-51
3.4 Conclusion du chapitre	3-53

3.1 Aspects technologique et variantes concernant les batteries plomb-acide

Au-delà du principe de base inchangé depuis Planté, la batterie au plomb reste un champ de recherche et d'innovation technologique aussi actif et porteur que celui des nombreux couples électrochimiques concurrents qui ont pu être testés. La meilleure maîtrise des processus internes et des procédés de fabrication a permis d'améliorer la longévité, la souplesse d'utilisation et les performances. Un atout décisif restant souvent le faible coût, la variété des choix technologiques possibles permet d'adapter l'accumulateur au plomb pour être concurrentiel une large gamme d'applications possibles.

3.1.1 Structure générale d'une cellule élémentaire classique

La batterie est caractérisée par un assemblage de cellules élémentaires dont la tension théorique à vide est de 1.93 V sous des conditions standard de température et d'électrolyte. En pratique, avec les concentrations usuelles de l'électrolyte (voisines de 5 moles par litre), on trouve une tension moyenne de l'ordre de 2.1 V. Dans certaines conditions extrêmes de fonctionnement, la tension de la cellule peut varier jusqu'à 1.5 V en décharge profonde et 2.7 V en surcharge si la batterie n'est pas protégée. Pour les différents types de batteries la tension nominale d'utilisation peut être obtenue par la mise en série du nombre adéquat de cellules ; on peut ainsi couramment aller jusqu'à 200 V voire plus [1].

3.1.1.1 Eléments de base de la cellule

La cellule de base d'une batterie plomb-acide classique est composée d'une alternance de deux types d'électrodes (positive et négative), poreuses, connectées respectivement en parallèle sur deux, séparées par un électrolyte liquide. Elle est ainsi composée par les éléments suivants :

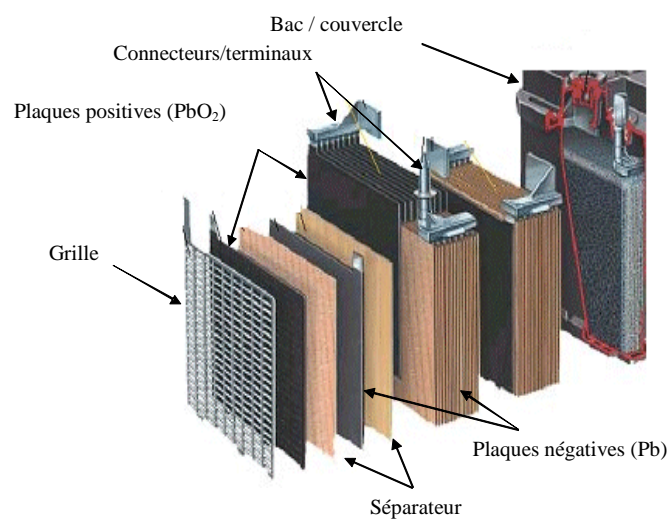


Figure 3.1 Batterie plomb-acide : structure type de grille, éléments constitutifs des plaques

- Plaques, positives et négatives : les plaques des deux types ont une structure poreuse permettant d'augmenter la surface de contact avec l'électrolyte. Elles sont faites chacune à partir d'une grille support recouverte de matière active. La grille doit assurer la rigidité en rajoutant le minimum de poids et de volume par rapport à la matière active.
- Electrolyte : l'électrolyte participe à des réactions électrochimiques aux électrodes et est composée d'une solution d'acide sulfurique comme présentée dans la partie sur le fonctionnement des accumulateurs. Le poids spécifique d'une batterie entièrement chargée est compris entre 1.20 à 1.32 g/cm³ à 25 °C correspondant à une molalité comprise entre 4.5 mole/L à 5.6 mole/L, selon le type de la batterie.
- Séparateurs : le séparateur maintient les plaques à une distance optimale, en éliminant le risque de court-circuit. Le choix du séparateur est basé sur une bonne tenue mécanique, une résistance chimique à l'électrolyte, une forte capacité d'absorption de l'électrolyte, etc. (L'électrolyte étant consommé pendant la décharge, il faut assurer un volume cohérent avec la capacité escomptée, tout en limitant la résistance série liée à la distance ; en général, une partie de l'électrolyte déporté)
- Bac et couvercle : les plaques, les séparateurs et l'électrolyte sont placés dans un bac qui est fermé par un couvercle. Le bac et le couvercle sont conçus de façon à prévenir toute fuite d'acide (mise en place d'un dispositif pour évacuer le gaz). Dans la plupart des cas, cette cellule est fabriquée en matière plastique. Le polypropylène est couramment utilisé grâce à ses caractéristiques mécaniques et non conductrices.
- Connecteurs et terminaux : les deux connecteurs assurent la liaison entre les plaques respectivement positives et négatives qui constituent la batterie. Le matériau choisi est généralement du plomb ou un alliage cuivre-plomb, qui permet de limiter la chute de tension grâce à sa faible résistivité électrique. Les terminaux sont les bornes positive ou négative utilisées pour connecter la batterie à la charge. Entre le couvercle et les terminaux, il y a un joint d'étanchéité pour éviter la fuite d'électrolyte.

Remarque sur la connexion en parallèle des plaques dans une cellule

Si l'on considère deux plaques dans une cellule, ce sont les deux surfaces en vis-à-vis et le volume d'électrolyte entre les plaques qui ont un rôle largement prépondérant car les lignes de courant sont les plus courtes et drainent la majeure partie du courant.

Dans la structure constituée de n plaques en parallèle, on obtient une meilleure utilisation de la surface, dans la mesure où (sauf pour les plaques extrêmes) les deux faces d'une plaque se trouvent en vis-à-vis d'une plaque de polarité opposée. On peut choisir n plaques positives, n plaques négatives : dans ce cas on a en extrémités une face positive et une face négative sous-utilisées. Comme on le verra, ce sont les plaques positives qui ont le rôle le plus

critique dans la batterie. Pour leur assurer un fonctionnement optimal, on utilise en général une configuration avec n plaques positives et $n+1$ plaques négatives : ce sont donc des deux côtés des faces négatives qui sont en extrémité. Dans la mesure où elles sont moins actives, ces faces extrêmes peuvent être moins chargées en matière active [2]

Notons que dans une modélisation précise du fonctionnement, on doit prendre en compte de façon spécifique les plaques extrêmes et les échanges d'électrolyte (diffusion et convection) entre l'espace inter-électrodes et le volume restant (électrolyte « déporté » : voir chapitre 4).

Répartition des masses

La figure 3.2 donne un exemple typique de répartition des masses pour une batterie commerciale (cas d'une batterie tubulaire industrielle). On constate que l'on arrive à dédier environ 60% de la masse aux seules matières actives et électrolyte (qui est également consommé dans la réaction).

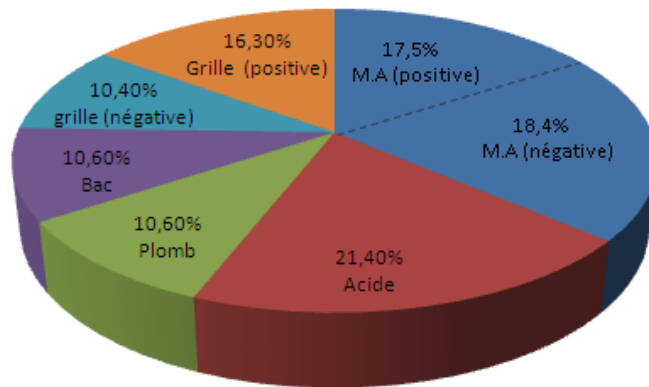


Figure 3.2 : Camembert sur la répartition des masses [29]

3.1.1.2 Procédé de fabrication de la matière active des électrodes

Mode de fabrication

Le mode de fabrication de la matière active des plaques est commun aux deux polarités : c'est l'étape finale de « formation » électrolytique qui va différencier plaques positives et plaques négatives. Ce protocole très sophistiqué capitalise des années d'expérimentation et de recherche. Il permet d'obtenir des électrodes ayant à la fois la légèreté et une bonne tenue mécanique. Elles sont le plus possible réduites à la matière active, mise sous une forme poreuse avec une grande surface spécifique.

- Les grilles sont garnies d'une pâte, mélange de plomb métallique et d'oxydes de plomb convenablement broyés, d'eau et de l'acide sulfurique selon des proportions données [3], ainsi que des fibres de polypropylène destinées à renforcer la structure finale.
- L'opération suivante, dite de « murissage », réaction spontanée que l'on peut comparer à la prise d'un ciment, va donner à la pâte sa solidité et l'adhérence à la

grille. Les plaques, au terme de cette opération *ne sont pas différenciées*. La matière supportée par la grille est alors composée approximativement de 85% de PbO, 10% de PbSO₄ et de 5% de Pb.

- Les plaques peuvent maintenant subir l'opération de formation électrolytique. Les plaques sont plongées dans l'électrolyte (4,1 à 5 mol/l) et reliées à une source de courant. Du côté du pôle positif intervient une oxydation qui va transformer le Plomb et les différents oxydes de la pâte en PbO₂ (en général la composition de la pâte est agencée pour favoriser la forme α-PbO₂). Côté négatif les oxydes sont réduits à l'état de Plomb. La pâte subit de part et d'autre la transformation électrochimique sans modification de structure, en préservant la surface spécifique élevée de la matière active. Au terme de cette opération les plaques peuvent être utilisées directement.

Caractéristiques typiques de la matière active

Le procédé de fabrication détermine les propriétés de porosité du matériau formé, qui conditionne notamment l'épaisseur de pâte compatible avec des performances fiables en cyclage. Cette épaisseur détermine elle-même la capacité par unité de surface des plaques, paramètre important sur lequel le constructeur peut jouer selon le type de batterie.

Exemple type de batterie	
Démarrage 40Ah, 2 plaques en parallèle par électrode	
Surface d'une plaque (14x11.4)	160 cm ²
Volume d'électrolyte par élément	530 cm ³
Distance entre plaques	0.5 cm
Epaisseur des plaques. Electrode positive	1.7 mm
Epaisseur des plaques. Electrode négative	1.4 mm
Concentration de l'électrolyte	5 moles/litre
Capacité (limitée par l'électrolyte)	40 Ah
Capacité de la matière active (Plaques positives et négatives)	80 Ah
Capacité surfacique de la matière active	0.125 Ah/cm ²
Capacité de l'électrolyte (à 5 moleS par litre)	0.134 Ah/cm ³
Capacité volumique matière active positive	1.47 Ah/cm ³
Capacité volumique matière active négative	1.78 Ah/cm ³
Résistivité de l'électrolyte (à 5 moleS par litre, 20°C)	1.18 Ω.cm
Densité de courant à I ₁ (40A)	0.084 A/cm ²
Chute ohmique à I ₁ (par élément)	0.05 V

Tableau 3.1 : Caractéristiques types d'une batterie

Nous nous référons à plusieurs reprises à un exemple de batterie de démarrage ayant fait l'objet d'une analyse détaillée [4]. Un certain nombre de caractéristiques (données constructeur ou résultat de calcul) sont indiquées dans le tableau 3.1. Pour chaque électrode, il y a deux plaques (double face) en parallèle ; chaque plaque a une surface (14x11.4) de 160 cm². Le constructeur indique une capacité de la matière active d'environ 80 Ah pour les plaques

positives et négatives. On obtient pour chaque face une capacité de 0.125 Ah/cm². On peut faire le lien entre cette densité surfacique et la densité de courant pour un régime de décharge donné. On prendra comme exemple la décharge à I₁ (courant de décharge qui épuiserait la charge à pleine capacité en une heure), régime typique d'une décharge rapide pour la batterie au plomb. Dans ces conditions, la matière active serait déchargée en une heure avec une densité de courant elle-même égale à 0.125 A/cm². En réalité dans cet exemple, la capacité est fixée à 40 Ah par la quantité d'électrolyte présent entre les plaques. Le taux d'utilisation de la matière active est seulement d'environ 50%. Un taux comparable est cité dans [5], permettant de garder une conductivité suffisante de la matière active pour la batterie déchargée.

3.1.2 Variantes technologiques

On peut faire une classification des technologies de batterie, conformément au tableau de la figure 3.3 en fonction : du type de batterie, du type de plaque, des alliages utilisés pour les plaques, du type de séparateur. Ces points sont repris plus en détail dans les paragraphes qui suivent.

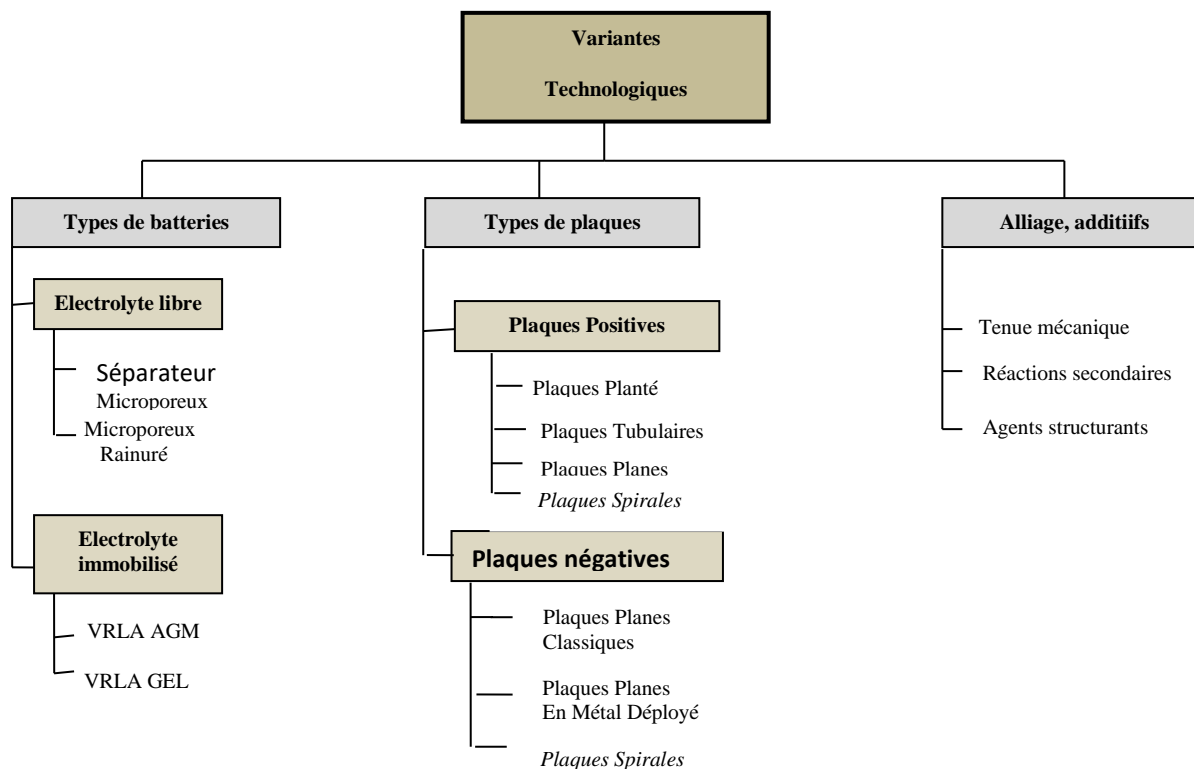


Figure 3.3 : Différentes technologies de batteries Pb-Acide

3.1.2.1 Les deux grands types de batterie

Les batteries plomb-acide peuvent être classées en deux grandes catégories [6] en fonction de l'état de l'électrolyte:

- Batterie ouverte dite classique à électrolyte liquide : Au cours du fonctionnement, il peut y avoir un dégagement d'oxygène et d'hydrogène, ce qui provoque une perte d'eau dans l'électrolyte, qui doit être compensée périodiquement. Ces types de batteries offrent de nombreuses possibilités d'applications en raison de la flexibilité de leurs tailles et de leurs options de conception.
- Batterie à électrolyte immobilisé, dites « étanches » ou « sans maintenance »; on utilise en général conjointement une structure étanche avec soupape de sécurité (Valve Regulated Lead Acid, ou VRLA). L'électrolyte peut être soit figé par addition de gel de silice, soit il est absorbé dans des « buvards » de fibre de verre placés entre les électrodes, on parle alors de batterie AGM (Absorbed Glass Mat). Dans les deux cas, si le support de l'électrolyte est partiellement asséché, il y a création d'une phase gazeuse permettant un processus accéléré de diffusion et de recombinaison des gaz d'hydrolyse. Les molécules d'oxygène libérées à l'électrode positive migrent à travers les tissus séparateurs (batterie AGM) ou les fissures créées dans l'électrolyte gélifié (batterie Gélifié) vers l'électrode négative pour y former de l'eau. Les batteries étanches sont pressurisées et sont équipées d'une valve permettant au gaz de s'échapper si la pression interne devient trop importante.

Par rapport aux batteries classiques, les batteries à électrolyte immobilisé, commercialisées largement à la fin des années 90, marquent un tournant décisif :

- Souplesse d'utilisation liée à l'électrolyte immobilisé
- Suppression quasi-totale de la maintenance
- Suppression quasi-totale des inconvénients liés aux gradients de concentration (stratification, gradients transverses : voir paragraphe 3.2.3.2)
- Capacité en puissance accrue, en particulier en courant de charge

Elles offrent également de nouvelles possibilités spécifiques d'architecture que nous évoquerons au paragraphe 3.1.2.5.

Les batteries classiques à électrolyte libre gardent cependant leurs partisans

- Moindre coût (les batteries « sans maintenance » exigent un plomb très pur)
- Meilleure efficacité du processus d'égalisation de charge entre plaques par gazage (Toute forme de gazage entraîne un assèchement irréversible du milieu électrolyte immobilisé, hypothèque sur la durée de vie de la batterie)
- Utilisation possible d'électrolyte partiellement « déporté » (en dehors des plaques), permettant de réduire l'écart entre plaques à capacité donnée (moindre résistance interne électrique). La présence d'électrolyte en excès augmente l'inertie thermique et contribue à améliorer la robustesse à des surcharges.
- Meilleure immunité à des surcharges occasionnelles : les batteries étanches peuvent être dégradées de façon irréversible par un gazage accidentel (associé en général à un échauffement anormal et une perte d'eau).

Les arguments pour ou contre les batteries à électrolyte immobilisé sont repris plus en détail au paragraphe 3.1.2.2 suivant.

3.1.2.2 Gestion de l'électrolyte selon le type de batterie - Séparateurs

Dans les batteries traditionnelles, l'électrolyte est liquide et peut circuler entre les plaques. Aux environs des années 90, les batteries à électrolyte immobilisé ont commencé à être introduites et à se développer très rapidement du fait d'un certain nombre d'avantages pratiques. Outre les intérêts évidents d'une batterie étanche, pouvant éventuellement fonctionner dans toutes les positions, nous avons résumé sous forme de tableau les différences de comportement sous un certain nombre d'aspects, qui seront brièvement explicités ci-dessous. La plupart seront repris au paragraphe 3.2, qui fait le point des directions actuelles de recherche visant à améliorer les performances.

Gestion de l'électrolyte selon le type de batterie		
Type de phénomène	Ouverte	Étanche
Réserve possible d'électrolyte en dehors des plaques	Oui	Non
Recombinaison accélérée des gaz d'hydrolyse	Non	Oui
Option étanche sans entretien	Non	Oui
Exigence de grande pureté du plomb	Optionnel	Oui
Sensibilité à la stratification de l'électrolyte	Oui	Non
Egalisation de sulfatation par surcharge avec gazage	Oui	Difficile
Maintien mécanique des plaques par séparateurs	Oui	Oui

Tableau 3.2 Gestion de l'électrolyte dans les batteries au Plomb

Réserve possible d'électrolyte en dehors des plaques

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

Dans les batteries à électrolyte liquide, on peut « déporter » une partie de l'électrolyte dans le bac, en dehors des plaques, cette réserve étant mobilisée par diffusion ou convection lors de la décharge.

Cette possibilité n'existe évidemment pas pour l'électrolyte immobilisé. D'autre part, pour améliorer les performances en puissance, on utilise systématiquement une quantité réduite d'électrolyte pour réduire la distance entre plaques et la résistance ohmique : c'est l'électrolyte qui limite la capacité.

Diffusion accélérée des gaz d'hydrolyse - Echauffement

Les dispositifs d'immobilisation de l'électrolyte ouvrent la possibilité de créer une phase gazeuse, par un assèchement partiel du support. Ceci permet une diffusion et une recombinaison accélérée des gaz d'hydrolyse, ce qui annule quasiment le dégagement gazeux vers l'extérieur et la consommation d'eau. Notons qu'avec du plomb assez pur, c'est l'émission d'oxygène qui est prépondérante et bénéficiera de ce mécanisme de diffusion. Cette di-symétrie est accentuée par un mécanisme mis en évidence assez récemment à l'électrode négative [7] : il peut y avoir consommation partielle ou totale de l'hydrogène émis, par réaction avec l'oxygène de façon

concurrente à la réaction normale de recombinaison de l'oxygène. Ce point important sera détaillé ci-dessous au paragraphe 3.2.2 et sera inclus dans la modélisation au chapitre 4.

Le mécanisme de diffusion accélérée autorise de forts courants d'hydrolyse : émission/recombinaison *sans gazage*, en particulier en fin de charge. Il ne faut pas oublier que ce processus se fait au détriment de la réaction principale, donc avec dégradation du rendement Faradique. Surtout, la diffusion/recombinaison s'accompagne d'une forte dissipation thermique. Associée à la diminution de l'inertie thermique due à la réduction du volume d'électrolyte, ceci rend la batterie étanche sujette à des problèmes d'emballage thermique [8]

Notons qu'un dispositif de convection forcée de l'électrolyte, *que nous préconisons pour améliorer les performances en puissance de la batterie à électrolyte libre*, a comme conséquence indirecte de favoriser la diffusion des gaz d'hydrolyse, dans des proportions bien moindres mais notables cependant, comme nous le mettrons en évidence expérimentalement (voir Ch4).

Recombinaison de l'oxygène atmosphérique

Les batteries ouvertes sont soumises à la diffusion et recombinaison de l'oxygène atmosphérique. Pour les batteries à diffusion accélérée, ce phénomène, qui entraîne une sulfatation des électrodes négatives, deviendrait pénalisant : la structure étanche est en fait aussi importante pour éviter ce phénomène de sulfatation différentielle que pour gagner quelques fractions de bars en concentration de saturation des gaz dissous.

Option étanche sans entretien : exigence de grande pureté du plomb

On vient de voir les possibilités de diffusion/recombinaisons accélérés des gaz d'hydrolyse. L'expérience a montré la sensibilité des batteries à électrolyte immobilisé aux gazages accidentels, qui entraînent un assèchement progressif de l'électrolyte et la défaillance du dispositif. La réalisation fiable de batterie sans entretien exige ainsi en parallèle que l'on réduise le plus possible les émissions. Ceci a motivé une activité de recherche importante visant à en contrôler la qualité du plomb, et l'influence des impuretés catalysant les réactions de production d'hydrogène ou oxygène [4]

Sensibilité à la stratification de l'électrolyte

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

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

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

De façon assez évidente le problème de stratification, créé par les courants d'électrolyte enrichi ou appauvri en acide lors des opérations de charge ou décharge, **disparaît pour les batteries à électrolyte immobilisé** : disparition totale pour l'électrolyte gélifié, quasi-totale pour la structure AGM (voir discussion plus détaillée en 3.1.2.5).

Egalisation de sulfatation entre plaques par surcharge avec gazage

D'une façon générale, la pleine charge de l'accumulateur, correspondant à la transformation totale du sulfate de plomb soit en plomb (électrode négative) soit en PbO₂ (électrode positive) est repérée par une brusque surtension et l'apparition de gazage.

Au cours du fonctionnement de la batterie, une différence de sulfatation peut apparaître entre les plaques, soit par une différence des taux d'autodécharge (vitesse de dégagement de l'hydrogène sur les plaques négatives ou de l'oxygène sur les plaques positives), soit par apparition plus importante sur un type de plaque de « sulfatation irréversible » entraînant une perte de capacité. Lors de la recharge, la plaque sur laquelle il reste le moins de sulfate de plomb mobilisable pour la réaction va arriver la première à court de réactant. Le courant est alors, sur cette électrode, consacré à la réaction d'hydrolyse, tandis qu'il permet, sur l'autre électrode, de conduire le processus de charge à son terme.

Le maintien d'une période de surcharge **avec élimination du gaz vers l'atmosphère** est donc l'occasion d'effectuer une « réinitialisation » de la batterie garantissant la pleine charge sur les deux plaques (avec correction de différences éventuelles de sulfatation).

En réalité, le processus décrit ci-dessus **ne s'applique pas directement en présence de recombinaison interne** des gaz d'hydrolyse. En particulier pour une batterie étanche avec recombinaison, la réaction *électrochimique* de recombinaison est accompagnée sur une électrode d'un courant qui équilibre exactement le courant d'hydrolyse sur l'autre électrode, ne laissant rien pour la poursuite du processus de charge. La correction des différences de sulfatation tel que décrit ci-dessus ne serait ainsi possible que si l'on autorise, à titre exceptionnel un gazage limité sur l'électrode qui atteint la première la « pleine charge ».

En fait le concept même de « pleine charge » est à juste titre remis en cause, par exemple dans [Dill]. On verra au chapitre 4 que, à courant de charge donné, la surtension d'activation tend **progressivement** vers l'infini sur une électrode quand la quantité de PbSO₄ restante tend vers zéro : en pratique plus on approche de l'hypothétique pleine charge, plus la vitesse de réaction diminue au profit de la réaction d'hydrolyse. Au bout d'un certain temps de surcharge on s'arrête nécessairement avec une quantité résiduelle non nulle de PbSO₄ (que l'on peut rapprocher du concept de sulfatation « dure », ou irréversible de l'électrode concernée). En conséquence, même pour une batterie étanche, il est bénéfique de pratiquer systématiquement à une surcharge, même sans gazage, pour améliorer le taux de charge et éviter le cumul de résidus de sulfatation dure.

Maintien mécanique des plaques par séparateurs

Les plaques positives et négatives sont séparées par des cloisons dont le premier rôle est de fixer la distance inter-électrodes et de contribuer au maintien mécanique des plaques, tout en préservant la libre circulation des ions par leur structure poreuse.

Comme on l'a déjà indiqué, la distance inter-électrode fixe, pour une concentration donnée en acide, le volume d'acide et donc la capacité de l'électrolyte par unité de surface. On peut reprendre des valeurs typiques données dans [4] pour une batterie de démarrage ouverte, qui figurent dans le tableau 3.1. Avec une épaisseur de plaque de l'ordre de 1.6mm, on atteint une densité d'énergie de la matière active de l'ordre de 0.125 Ah/cm². Avec une capacité volumique de l'électrolyte¹ de 0.134Ah/cm³, il faudrait donc une distance $d = 0.125/0.134 = 0.93$ cm entre plaques pour assurer la capacité équivalente en électrolyte.

En réalité, comme souligné dans la thèse citée, on ne peut pas transformer intégralement la matière active en PbSO₄, isolant : il faut conserver suffisamment de matière conductrice pour assurer la continuité électrique de la phase solide. D'autre part une distance de 1 cm conduirait à une chute ohmique trop importante et à de mauvaises performances dynamiques du fait des temps de diffusion. Dans notre exemple, avec le choix d'une distance inter électrodes de 0.5 cm, la capacité se trouve limitée à 40 Ah par l'électrolyte. La matière active est ainsi limitée au départ à 50% de sa capacité. Le travail effectué dans la thèse citée, avec de gros moyens (test de longue durée et essais destructifs sur batteries), permet de voir comment cette réserve initiale de capacité permet une évolution sur la durée de vie de la batterie sans perte notable de performance, malgré une sulfatation irréversible progressive des plaques.

Outre ce paramètre d'espacement des plaques, nous allons voir séparément pour les batteries ouvertes et les batteries étanches quelques éléments directeurs dans la conception des séparateurs.

Séparateurs pour batteries ouvertes

Pour pallier au phénomène de désagrégation (« shedding ») de l'électrode positive, la matière active est contenue par une enveloppe textile. Cette enveloppe sert en priorité à éviter que les fragments issus de la désagrégation de la matière active positive ne viennent court-circuiter les électrodes. On peut aussi attendre de l'ensemble séparateur qu'il entretienne une pression préservant la cohésion du matériau poreux sans l'écraser [5].

Outre la fonction de maintien des plaques, le séparateur doit préserver les possibilités de convection (en priorité verticale) de l'électrolyte ou des bulles de gaz. On peut utiliser un réseau assez lâche de fibres, ou une structure poreuse grossière, ou un matériau microporeux rainuré verticalement. Parmi les séparateurs rainurés, on peut citer les séparateurs microporeux rainurés dits « universels » et les séparateurs microporeux rainurés avec fermeture [9], qui peuvent limiter l'établissement de stratification de l'électrolyte. Les rainures verticales favorisent la convection verticale par gazage.

¹ Le décharge de deux Faradays (2x96500 Coulomb, soit 2x 96500/3600= 53.6 Ah) correspond à la consommation de deux moles de H₂SO₄ (une sur chaque électrode), soit 400 cm³ d'électrolyte à 5 moles par litre, ce qui correspond bien à 0.134 Ah/cm³

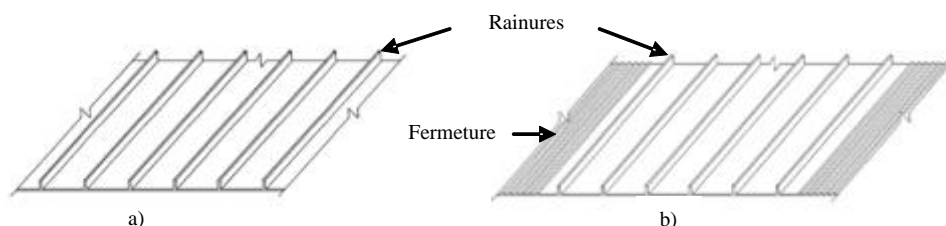


Figure 3.4 Profil de séparateur
(a) Universel (b) rainuré avec fermeture

Parmi les profils proposés pour s'adapter à des besoins spécifiques, on peut citer des rainures en spirale, ou diagonales [9].

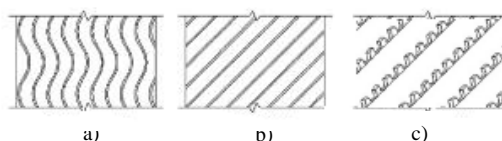


Figure 3.5 Profil des rainures
(a) Sinusoïdale (b) diagonale (c) diagonale scandée

Séparateurs pour batteries étanches (électrolyte immobilisé)

Dans cette disposition, l'électrolyte se limite strictement au volume entre plaques, sans recours possible à la convection ou à des réserves externes. Rappelons que le gros avantage de ce type de batterie est la possibilité de diffusion/recombinaison obtenue par un assèchement partiel de la structure support. Il permet aussi de s'affranchir des problèmes de stratification et d'inhomogénéité de sulfatation sur le pourtour des plaques.

Une première catégorie utilise l'immobilisation par un gel de silice. La formation électrochimique est faite avec un électrolyte liquide et ce n'est qu'à la fin du processus que le gel est introduit. Lors des premières recharges, la diffusion des gaz est lente et il y a dégagement, jusqu'à ce que l'assèchement du gel par perte d'eau donne naissance à un réseau de craquelures laissant place à une phase gazeuse, à l'origine du processus de diffusion accélérée. Le gel permet de s'affranchir totalement des problèmes de stratification. Par contre, il entraîne une légère perte de mobilité des ions.

Dans la deuxième catégorie, l'électrolyte est maintenu prisonnier dans un matelas dense de fibres de verre, qui doit avoir des propriétés fortement hydrophiles. Ici aussi, c'est l'assèchement du support (à environ 95% d'humidité) qui permet l'apparition d'une phase gazeuse. Le dispositif garde une faible tendance à la stratification de concentration en acide. Il possède un autre type de stratification verticale, le taux d'humidité tendant à augmenter vers le bas des plaques, entraînant une dégradation du fonctionnement [10]. Pour remédier à ces effets résiduels de stratification, des essais ont été faits avec une disposition horizontale des plaques (disposition en « pancake » [2]).

3.1.2.3 Les alliages, additifs et expandeurs

Un certain nombre de composants sont ajoutés aux matériaux de base pour améliorer les performances. On peut distinguer :

- Les alliages utilisés pour améliorer les qualités électriques et mécaniques des grilles (mais qui agissent aussi sur les réactions de corrosion et d'hydrolyse)
- Les additifs, présents à l'état d'impuretés ou ajoutés en petites quantités, qui ont une forte influence sur les réactions parasites d'hydrolyse ou de corrosion
- Les matériaux expandeurs ajoutés à la matière active pour améliorer les qualités électriques et mécaniques du matériau poreux et son comportement lors des cyclages successifs.

Les alliages

Dans la batterie, la grille permet à la fois de maintenir mécaniquement la matière active et de collecter les électrons. En raison du milieu acide où elle se trouve, la grille doit présenter une bonne tenue à la corrosion qui est l'une des causes les plus fréquentes susceptible de limiter la durée de vie de la batterie, une bonne conductivité électrique et une importante surtension de dégagement d'hydrogène et d'oxygène afin de limiter la consommation de l'électrolyte. Le métal le plus résistant aux conditions corrosives de l'électrolyte est le plomb pur mais il présente des lacunes du point de vue de tenue mécanique car il est très mou. Afin d'améliorer sa rigidité et sa résistance à la corrosion, le plomb est utilisé sous forme d'alliages dans la composition de la grille [11][12][13]. On peut retenir quatre classes principales d'alliages : plomb-antimoine, plomb-antimoine-calcium, plomb-calcium-étain et récemment le plomb-carbone.

Les alliages à base d'antimoine et calcium sont connus pour donner au plomb une tenue mécanique suffisante pour permettre les manipulations en fabrication de l'accumulateur mais aussi pour les opérations de transport et d'installation.

L'antimoine a été longtemps utilisé de façon systématique à des taux élevés ; outre la tenue mécanique, son gros intérêt est de protéger efficacement la grille positive de la corrosion. Son usage a dû être fortement réduit du fait de sa toxicité, mais surtout du fait qu'il accélère très fortement la réaction d'émission d'hydrogène. Les anciennes batteries étaient de ce fait pénalisées par une autodécharge rapide, associée à une sulfatation des plaques négatives. Aujourd'hui, lorsqu'il est employé, c'est en faible proportion (« low antimony batteries ») permettant d'obtenir des taux d'autodécharge acceptables pour les batteries ouvertes en gardant ses avantages concernant la protection de la grille positive. Le dégagement d'hydrogène reste cependant incompatible avec les batteries étanches. Le bénéfice d'une structure di-symétrique avec antimoine côté positif et calcium côté négatif n'est que provisoire, car la corrosion des collecteurs positifs, autorise à la longue la migration de l'antimoine jusqu'à l'interface réactionnelle des électrodes négatives et l'activation de l'émission d'hydrogène.

L'alliage avec le calcium apparaît ainsi incontournable pour les batteries étanches. Cependant, à côté des propriétés mécaniques satisfaisantes, lors du processus d'oxydation, il se crée par corrosion une couche de passivation (oxydes de plomb, en majorité PbO) à l'interface collecteur/matière active positive dégradant significativement les propriétés de la batterie [14]. D'après les travaux [13], [15], le rajout d'étain permet d'améliorer les caractéristique physico-

chimiques de l'alliage plomb-calcium en augmentant la conductivité électronique de la couche de passivation.

Les additifs

Notons que d'autres éléments appelés additifs peuvent être ainsi ajoutés à ces alliages selon la nécessité [43]. Ajoutés en général en petite quantité, ils ciblent plus les propriétés électrochimiques : corrosion et émission de gaz d'hydrolyse. Ils ont en un fait un effet couplé avec les composants de l'alliage proprement dit. L'approche est différente selon le type de batterie.

Pour les batteries ouvertes classiques, l'usage courant est de garder un faible taux d'antimoine qui fait que les émissions de gaz ne peuvent descendre à une valeur très faible. Il n'y a pas de ce fait d'exigence de raffinage sévère du plomb. Il peut y avoir des effets croisés entre additifs et composants de l'alliage. D'après [4] on peut faire un bilan qualitatif des effets d'additifs les plus courants (tableau 3.3). On peut trouver dans [7] des exemples type de composition standard de matière active pour batteries ouvertes.

	Diminue le dégagement	Augmente le dégagement
Emission oxygène (Électrode positive)	Étain	Argent, Arsenic
Emission hydrogène (Électrode négative)	Étain, Bismuth	Antimoine, Arsenic, Nickel

Tableau 3.3 : Exemple d'additifs utilisés avec les batteries ouvertes

Pour les batteries étanches, les exigences en matière d'émission de gaz sont très strictes : l'antimoine est proscrit et on utilise pour les grilles l'alliage au calcium (ou du plomb pur). D'une façon qualitative générale, la présence d'impuretés provoque une augmentation d'émission par rapport au plomb pur. Certains composants sont de véritables « poisons » (antimoine) alors que d'autres ont un effet acceptable (comme le calcium). Il y a aussi des effets croisés bénéfiques : certains additifs utilisés seuls n'ont pas d'effet notable, mais ont indirectement une action en réduisant l'effet des éléments néfastes. Une analyse détaillée est d'autant plus nécessaire que l'assèchement de l'électrolyte lié à l'hydrolyse apparaît comme la première cause spécifique de défaillance des batteries étanches.

On peut citer comme référence une étude approfondie [7], qui analyse les effets croisés de 17 éléments importants de façon à déterminer les pourcentages maximaux d'éléments nuisibles compatibles avec un cahier des charges assurant une durée de vie acceptable pour les batteries étanches. Cette base de données est rendue encore plus nécessaire que la part importante du recyclage amène à travailler avec des alliages de départ très variés. Parmi les éléments « nuisibles » on retrouve Ni, Sb, As, Ag mais aussi Co, Cr, Fe, Mn, Se, Te. Parmi les éléments « favorables », on retrouve Sn, Bi mais aussi Ge, Sn, Cd.

Les expandeurs

D'un point de vue purement mécanique, la matière active se comporte comme un « béton armé », dans lequel la grille tient lieu d'armature ; on a indiqué que des fibres de polypropylène sont incorporées à la pâte pour lui donner une plasticité et une meilleure résistance.

De façon plus précise, lors des processus complexes de charge et de décharge on observe un comportement différent pour les deux électrodes. Pour la matière active positive, le vieillissement se manifeste par une perte de cohésion mécanique et électrique entre les macro-particules, qui aboutit à une fissuration et un effritement du matériau (phénomène de « shedding »). Au contraire, l'électrode négative a tendance à se compacter en gros îlots isolants de sulfate de plomb. Le rôle des matériaux expandeurs est de préserver la porosité de la matière active lors des cycles successifs de charge et de décharge. Comme expandeurs ayant été effectivement utilisés, on peut citer les ligno-sulfates, le sulfate de baryum et le carbone [16].

Historiquement, l'effet positif des ligno-sulfates, présents dans les anciens séparateurs en bois, s'est révélé quand on a remplacé ceux-ci par des séparateurs en matériaux polymères : il est apparu que, lors de la décharge, les ligno-sulfates favorisaient la formation de $PbSO_4$ poreux plutôt qu'une couche superficielle de passivation isolante. Les études ultérieures ont montré que, par contre, ils retardaient les réactions de charge et décharge, conduisant à préférer d'autres solutions notamment pour les batteries soumises à des micro-cyclages à fort courant.

Le sulfate de baryum est actuellement utilisé de façon quasi-systématique pour les plaques négatives. Du fait de son isomorphisme avec les cristaux de sulfate de plomb, on considère que les particules de sulfate de Baryum dispersées dans la matière active servent de noyaux pour la cristallisation de $PbSO_4$, favorisant la création d'un matériau poreux homogène.

L'ajout de carbone (particules de noir de carbone) à la matière active négative a été préconisé récemment, en particulier dans les batteries étanches pour véhicules micro-hybrides, soumis à des cycles partiels à fort courant. On observe dans cette situation une sulfatation irréversible des plaques conduisant à une réduction importante de durée de vie. Le carbone, incorporé sous forme de microparticules aurait pour effets d'une part d'améliorer la conductivité de la matière active (évitant la formation d'îlots isolants de $PbSO_4$), d'autre part de catalyser la transformation entre Pb et $PbSO_4$. Certaines impuretés du carbone pourraient aussi agir comme additifs pour réduire l'émission d'hydrogène.

Pour les plaques positives, il a été préconisé, en combinaison avec les expandeurs, d'exercer une pression modérée sur la matière active pour maintenir la cohésion. Cette pression doit être dosée pour ne pas écraser la matière poreuse [5].

3.1.2.4 Les types de plaques

En fonction de l'application visée, la géométrie des plaques peut être différente. Par exemple, pour les plaques positives, trois possibilités sont utilisées classiquement :

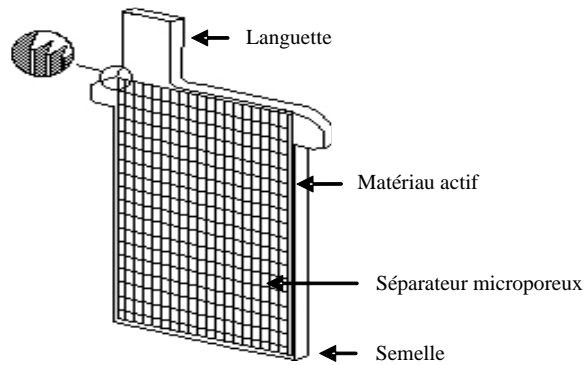


Figure 3.6 Plaque du type Planté

- Les plaques « Planté » : les plaques plantées entièrement en plomb sont striées afin d'augmenter la surface d'échange avec l'électrolyte. La matière active est obtenue en surface de la plaque. Ce type de plaque présente un coût relativement élevé avec une faible énergie massique, d'où leur rare utilisation.
- Les plaques planes : les plaques planes sont constituées par une grille en alliage de plomb qui assure la tenue mécanique de la plaque et la collecte du courant sur laquelle est déposée la matière active. Ce type de grille de moindre épaisseur que la plaque tubulaire permet d'accroître le nombre de plaques pour une même capacité mais la surface d'échange est augmentée et la résistance interne diminuée. Contrairement aux plaques tubulaires, la structure métallographique du plomb est moins fine et est obtenue par coulée.

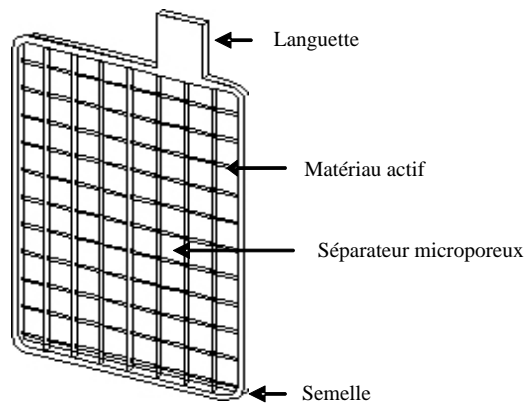


Figure 3.7 Plaque du type plane

- Les plaques tubulaires : les plaques tubulaires se composent d'une série de tubes. Chaque tube comporte axialement une tige en alliage de plomb, dite « épinée ». Les épines sont enfilées dans une gaine tubulaire textile qui reçoit, dans l'espace libre entre l'épïne et la gaine, la matière active. Ce type de plaque privilégie la durée de vie en raison de la structure métallographique très fine du plomb qui est injecté sous pression.

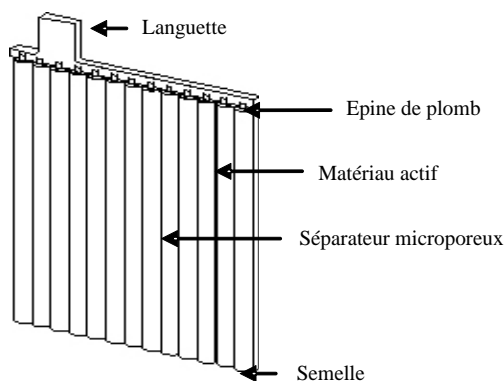


Figure 3.8 Plaque du type tubulaire

Parmi les trois types de plaques présentées, l'électrode négative est toujours réalisée selon le principe de la technologie plaque plane. La plaque plane peut être élaborée soit par coulée ou soit par étirage « en métal déployé » qui favorise l'obtention d'une structure métallographique fine où la corrosion se développe de façon homogène.

Les plaques spirales

Il existe sur le marché des batteries répondant à un nouveau concept dit « spirale », rendues possibles par la technique d'électrolyte « immobilisé » (voir 3.1.2.5). Elles ne sont pas formées de plaques planes mais découlent d'une technique d'enroulement « Spiral Cell » de trois couches : électrode positive, électrode négative et matelas de fibre de verre imprégné de l'électrolyte. Cette disposition apporte une plus grande surface active, une distance réduite et uniforme entre les plaques et une construction compacte. Cette conception minimise la résistance et assure une pression uniforme sur toute la surface du plomb, ce qui se traduit par un allongement de la durée de vie et une possibilité de recharge plus rapide.

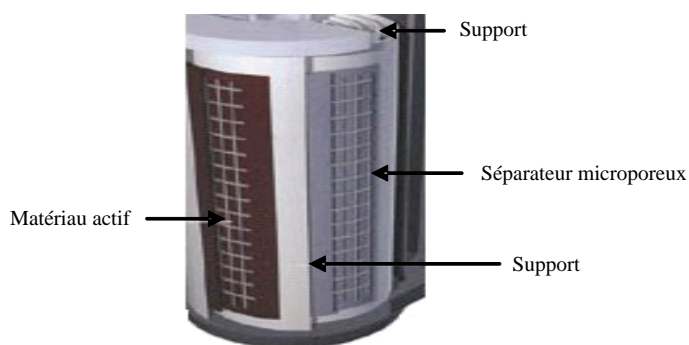


Figure 3.9 Structure de type spirale

3.1.2.5 Exemples de combinaisons et applications

Batteries ouvertes

L'association des technologies des différents constituants donne une grande souplesse permettant d'obtenir le meilleur compromis entre les critères de qualité pour chaque application de la batterie au Pb-Acide [6].

Les batteries ouvertes (Tableau 3.4) avec les plaques planes ou Plantées sont utilisées pour les applications de démarrage automobile. Leurs avantages sont basés sur la disponibilité des matériaux et leur faible prix. Mais, elles sont aussi utilisées pour les applications stationnaires et de traction. Dans ces deux derniers cas, ces types de batteries sont limités en durée de vie et elles sont le siège des phénomènes de corrosion. La technologie plaque tubulaire offre une bonne durée de vie en maintien de charge et permet d'accéder à une décharge profonde.

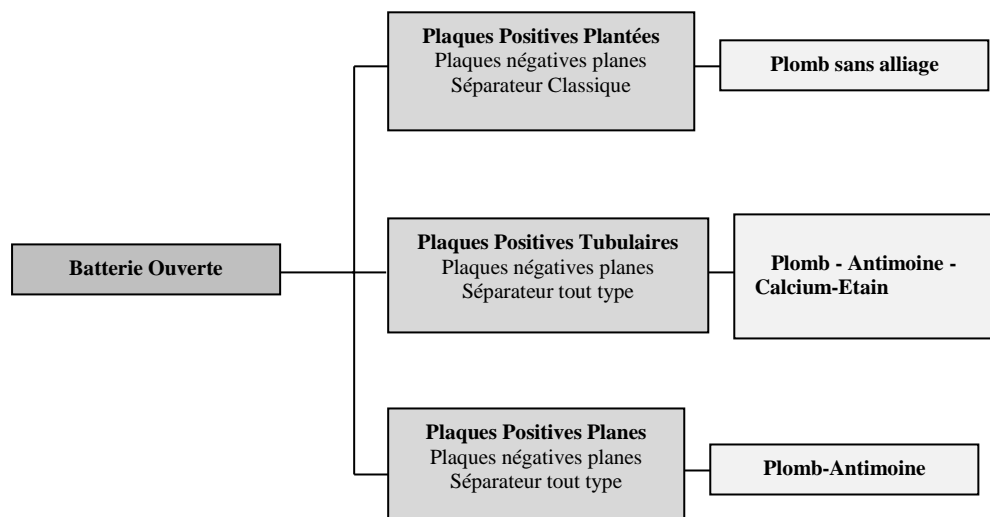


Tableau 3.4 Association des technologies - Cas de la batterie ouverte

Elle est donc utilisée pour les applications stationnaires, notamment pour le stockage des énergies solaires. Leurs principaux inconvénients sont les phénomènes d'autodécharge et de stratification.

Batteries à électrolyte immobilisé

Les batteries VRLA (Tableau 3.5) ou étanches se déclinent en deux catégories selon que l'électrolyte soit gélifié ou absorbant. Les batteries VRLA AGM ont l'avantage de résister au froid et nécessitent de peu d'entretien, mais offrent surtout une énergie volumique élevée et une recharge rapide, ce qui permet de diminuer la taille de la batterie. Leurs principaux inconvénients restent leur prix plus élevé. En ce qui concerne la technologie VRLA GEL du type plaque plane, elles sont généralement utilisées dans les équipements portatifs avec peu d'entretien car ont une faible capacité. La technologie avec la plaque tubulaire qui présente une

bonne durée de vie est très utilisée pour les applications de transport. On les retrouve notamment dans les véhicules hybrides, mais leur coût reste aussi élevé.

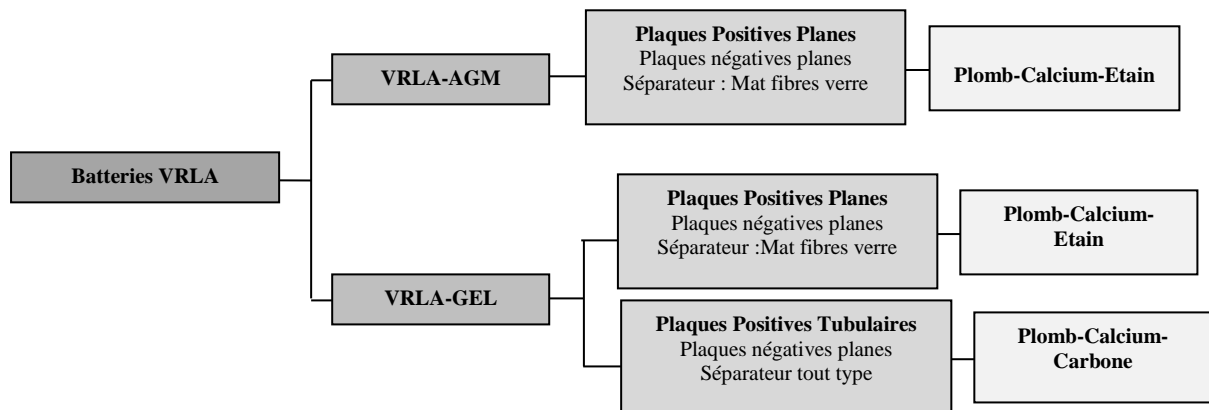


Tableau 3.5 Association des technologies - Cas de la batterie VRLA

Architectures spécifiques aux batteries étanches

Le passage de la batterie ouverte à la batterie étanche peut se faire en gardant la même géométrie, mais aussi avec des variantes spécifiques. La structure spirale a tendance à être beaucoup plus utilisée : en effet, elle permet notamment d'utiliser un container cylindrique plus apte à supporter des pressions élevées (pressions utilisées jusqu'à 2 bars [2]) permettant d'augmenter la tension limite de gazage. La batterie étanche peut en principe fonctionner dans toutes les positions. Il a été observé pour les batteries AGM qu'une disposition horizontale des plaques pouvait résoudre les problèmes résiduels de stratification et conduire à une amélioration notable de durée de vie [10].

On a vu que la structure étanche ouvrait la voie à des applications dans le domaine de l'électroportatif : petit outillage, jouets électriques. Une structure spécifique particulièrement compacte est obtenue avec la réalisation en cellules minces plates. Elles peuvent notamment être conçues pour l'intégration sur circuit imprimé [2].

Ce dernier type de cellules plates ouvre la voie à une structure particulièrement prometteuse, celle des batteries à électrodes bipolaires. Elle équivaut à une réalisation monobloc d'un empilement en série de cellules plates, en un ensemble compact dont on peut espérer des performances optimales en densité de puissance et d'énergie [5]. La réalisation commerciale semble se heurter au choix de matériau pour les collecteurs de courant offrant une résistance suffisante à la corrosion à un coût acceptable (graphite ou polymère conducteur) [2].

3.2 Les verrous technologiques et voies de recherche

Outre les travaux de routine d'amélioration des performances, les recherches ont été stimulées d'un côté par les exigences de réussite d'un pari un peu rapide des constructeurs sur la technologie étanche, de l'autre par la nécessité de répondre à la demande émergente dans deux gros marchés potentiels liés à la « transition énergétique » : les véhicules électriques et le lissage énergétique de la production en Energies Renouvelables.

Pour les véhicules électriques, c'est dans le domaine des hybrides et surtout micro-hybrides que les batteries au plomb ont le plus de chance de se faire une place de choix, dans la continuité du marché des batteries de démarrage. Ce domaine d'application a révélé des faiblesses, en particulier des batteries étanches, dans le régime de micro-cyclage à fort courant, qui ont motivé des recherches actives sur les mécanismes de transformation de la matière active, ayant conduit à des progrès remarquables.

Le lissage énergétique implique un stockage de masse pour lequel l'argument coût donne un avantage décisif aux batteries au plomb. Pour le lissage énergétique à court terme (de l'ordre du quart d'heure), les batteries étanches constituent une bonne solution du fait de leurs meilleures performances en puissance (en particulier en charge). Des défaillances spécifiques liées à l'assèchement de l'électrolyte, ou à un déséquilibre de sulfatation des plaques ont motivé des études approfondies sur les mécanismes de recombinaison et le contrôle strict des niveaux d'émission de gaz d'hydrolyse. La maîtrise des phénomènes de corrosion de l'électrode positive reste également un enjeu important.

Pour le lissage à moyen terme, impliquant d'énormes volumes de stockages, la batterie ouverte reste la meilleure solution du fait de son bas coût et sa robustesse. La bonne compréhension des mécanismes de déplacement de l'électrolyte et des ions entre les électrodes est essentielle pour limiter les effets de sulfatation différentielle liés à la stratification ou la présence d'électrolyte déporté.

Dans tous les cas, l'élaboration d'un modèle dynamique de description de la batterie est fondamentale pour son intégration dans le système de gestion des différentes applications citées : c'est le sujet essentiel de cette thèse, développé dans les prochains chapitres. Pour les autres thèmes de recherche évoqués ci-dessus, nous allons les reprendre brièvement un par un dans les paragraphes qui suivent.

3.2.1 Transformations de la matière active et des collecteurs de courant

3.2.1.1 Structure de la matière active et comportement général des électrodes

Les réactions de base ont été présentées au paragraphe 2.2.1.1. Lors de la décharge, l'électrolyte fournit les ions sulfates qui vont s'intégrer à la matière active poreuse des deux électrodes (oxydation de Pb à l'électrode négative, réduction de PbO₂ à l'électrode positive). Nous avons indiqué que ces réactions se font par un processus complexe de dissolution du matériau des électrodes et recristallisation en PbSO₄ : au niveau microscopique, la géométrie de l'interface est ainsi en évolution permanente et sensible à de nombreux facteurs

Structure de la matière active

La matière active est poreuse, avec une hiérarchie de structures de plus en plus fines. Le procédé de malaxage conditionne la taille des granules, agglomérés en amas soudés au moment du murissage. La structure microscopique résulte du processus de corrosion associé à la formation électrolytique, qui pénètre le matériau jusqu'à l'échelle atomique.

Une bonne présentation est faite dans [5]. Les auteurs cités s'entendent pour distinguer microstructure, échelle à laquelle se déroulent la réaction électrochimique et macrostructure, déterminante pour les mécanismes de conduction : ionique dans l'électrolyte, électronique dans la phase solide. La transition d'échelle se situe dans une fourchette assez floue entre 0.1 et 1 micron. Le mécanisme de dissolution / cristallisation associé à la réaction joue à l'échelle microscopique, sans modification importante de la macrostructure. Il aide cependant à résorber les contraintes liées par exemple à l'expansion des zones de corrosion des grilles. Parallèlement, une batterie partiellement déchargée est soumise également à un lent mécanisme purement chimique de dissolution/cristallisation de $PbSO_4$. Contrairement au processus électrochimique qui régénère une structure microporeuse, le processus chimique conduit à un « lissage » du matériau qui diminue la surface spécifique et augmente à la longue le risque de sulfatation irréversible par la création d'îlots compacts isolants.

Notons que les ions sulfates ne peuvent pas pénétrer dans les pores les plus fins. Il y a localement diminution de concentration et diminution du pH, conduisant à la formation d'autres variétés d'oxyde dans l'électrode positive. Ceci intervient dans les mécanismes de transformation de la matière active (étape de formation d'hydroxyde de plomb) et de corrosion de la grille (formation éventuelle d'une couche de PbO).

Continuité électrique des phases solide et liquide – Inhomogénéités de sulfatation

Dans la matière active poreuse, phase solide et phase liquide sont étroitement imbriquées. A partir d'un point d'interface au sein de l'électrode, on va être relié d'une part au collecteur de courant (la grille) par l'intermédiaire de la phase solide, d'autre part à la surface libre de l'électrolyte par la phase liquide, comme indiqué figure 3.10. L'interface elle-même peut être vue comme un vaste feuillet chiffonné et déformé pour occuper tout le volume de la matière active.

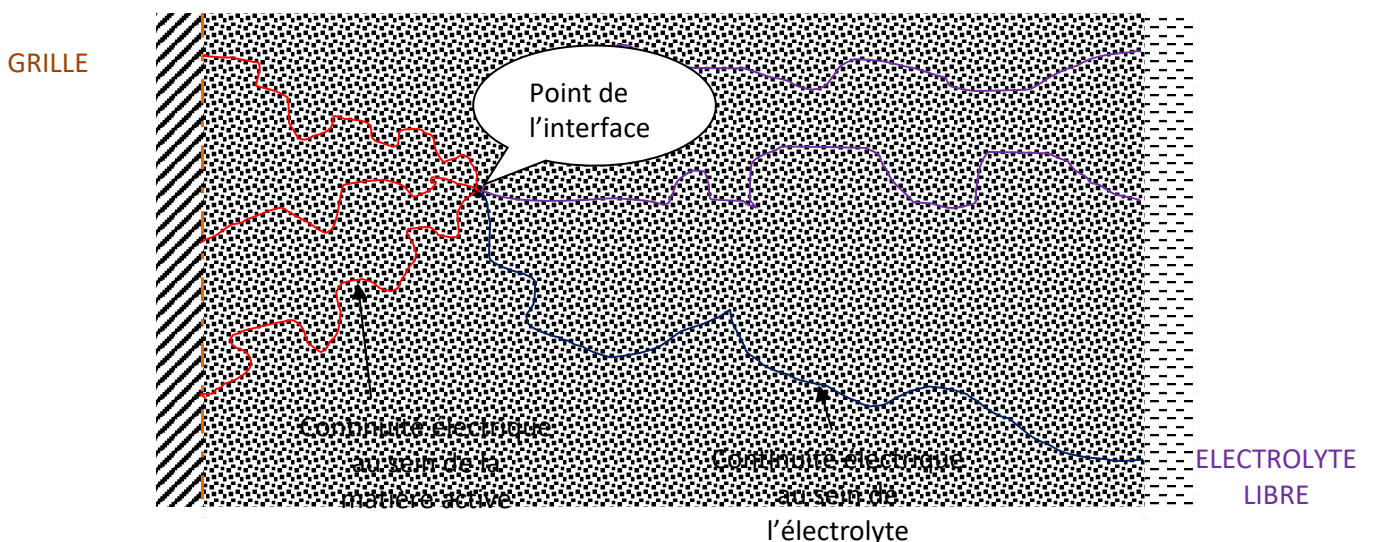


Figure 3.10 : Continuité électrique au sein d'une électrode poreuse à partir d'un point d'interface

Sachant que l'interface est le siège de la réaction électrochimique, on peut donner un schéma équivalent simpliste d'une électrode indiqué figure 3.11, en prenant comme paramètre horizontal la position du point considéré entre collecteur et surface libre de l'électrolyte. De façon imagée, on imagine l'interface divisé en surfaces élémentaires, représentées par un schéma électrique équivalent comprenant la capacité de double couche en parallèle avec un dipôle traduisant la relation courant tension de la cellule électrochimique correspondante (Fem et relation de Butler-Volmer).

Une discussion plus détaillée sera faite plus loin en distinguant électrode positive et négative. A partir d'un tel schéma on peut cependant tirer quelques remarques importantes communes.

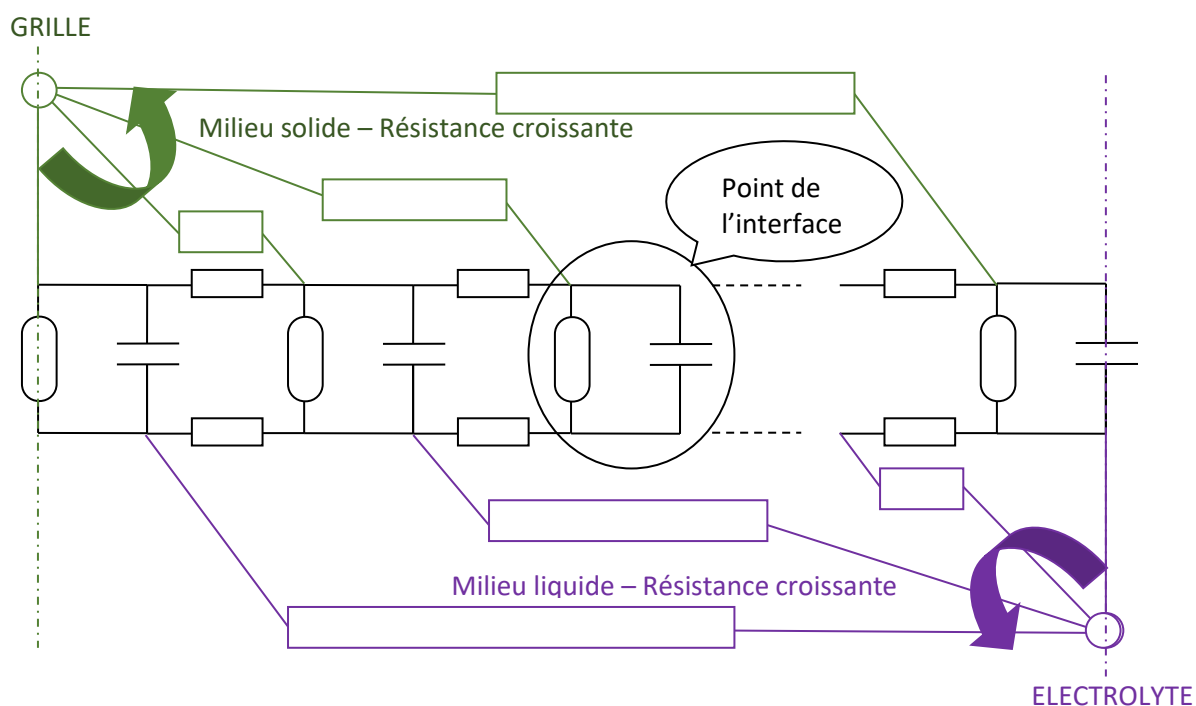


Figure 3.11 : Schéma équivalent simplifié pour une électrode

Pour une batterie chargée, on a une bonne conduction de la phase solide : c'est au niveau de l'électrolyte que les chutes de tension résistives seront prédominantes. On voit immédiatement que le courant de décharge sera plus important vers la surface des plaques (résistance de l'électrolyte plus faible). Cet effet sera accentué en fonction du courant et de la consommation des ions sulfate, qui va occasionner une augmentation de la résistivité de l'électrolyte quand on s'éloigne de la surface. Par contre, quand la sulfatation devient importante, la résistivité électronique de la phase solide en surface va augmenter et le maximum d'activité va progresser vers l'intérieur.

Lors de la recharge, la dé-sulfatation donne un apport immédiat d'ions qui va assurer une bonne conductivité de l'électrolyte. C'est la résistivité de la phase solide qui va jouer un rôle prédominant sur la répartition du courant : la dé-sulfatation aura tendance à progresser de l'intérieur vers l'extérieur.

La sulfatation par autodécharge mérite une mention particulière : il y a un couplage local entre hydrolyse et sulfatation sans circulation de courant. Il en résulte une sulfatation uniforme du volume de la matière active, de façon indépendante sur les deux électrodes.

On conçoit ainsi que le régime de courant en charge et décharge a une influence importante sur la répartition du taux de sulfatation. En régime dynamique rapide, on aura aussi une influence des capacités de double couche. Ceci est un des mécanismes d'action des systèmes de dé-sulfatation (pour lesquels on invoque aussi les courants de Foucault).

Le contact entre collecteur de courant (grille) et matière active

Idéalement, le contact électrode/électrolyte au niveau des collecteurs de courant se ferait respectivement par du plomb ou du PbO_2 massifs. Il y aurait alors consommation très lente des collecteurs par participation aux réactions électrochimiques normales de décharge : lentes parce que la surface active est réduite pour des solides massifs et que, comme on l'a vu, la réaction démarre plutôt en surface d'électrode pour s'accélérer seulement en fin de décharge au niveau profond, au contact des grilles.

En réalité, pour les grilles positives, le plomb va se trouver au contact direct de l'électrolyte infiltré à travers la structure microporeuse du PbO_2 , donnant lieu à des phénomènes complexes de corrosion particulièrement actifs lorsque la batterie est à pleine charge (voir 3.2.1.4 ci-dessous).

Contrôle des régimes de charge et décharge – Désulfatation

Plusieurs études se sont intéressées à l'influence du courant de charge sur la structure de la matière active. Elles montrent notamment que la porosité du matériau est améliorée par des courants de charge élevés [5]. Les études montrent qu'une forte densité de courant favorise la multiplication des germes de cristallisation, alors qu'à densité faible ce sont les cristaux existants qui tendent à grossir.

On peut remarquer, par ailleurs, que quand une batterie partiellement déchargée reste longtemps au repos, l'équilibre dynamique entre les formes solide et dissoute de PbSO_4 fait que le cristal tend à se « lisser », avec évolution lente de la structure microporeuse vers une forme compacte, « résiliente » à la dé-sulfatation.

La sulfatation résiliente, qui tend à évoluer vers une sulfatation irréversible, est le principal mécanisme de perte de capacité de la batterie. Outre le mécanisme lent de lissage évoqué ci-dessus, elle trouve son origine dans la création d'îlots fortement sulfatés quand le taux de décharge est trop important. Les inégalités de sulfatation (stratification, influence de la distance à la surface, ...) font que l'on peut avoir localement de fort taux de sulfatation même si la batterie n'est que partiellement déchargée. Du fait de la résistivité accrue du matériau, les îlots résilients sont plus longs à recharger et exigent une période de surcharge prolongée, ou des techniques spécifiques de recharge par impulsion.

Taux d'utilisation des réactifs (électrolyte et matière active)

Idéalement la pleine charge correspond à la consommation totale de PbSO_4 simultanément sur les deux électrodes. La concentration est alors à son maximum. Cette concentration maximale est en fait limitée par les contraintes sur les réactions secondaires d'hydrolyse.

En liaison avec la discussion ci-dessus sur la sulfatation résiliente, il est essentiel pour la durée de vie de la batterie de pouvoir procéder périodiquement à une « réinitialisation » de

la batterie par une recharge complète. Comme discuté par exemple dans [Dill], cette notion de « charge complète » est toute théorique et va se trouver limitée en pratique par deux processus concomitants.

- Aux deux électrodes, le courant d'hydrolyse est fonction croissante de la tension, elle-même fonction croissante d'une part de la concentration, mais surtout de la surtension d'activation
- Dès que l'on approche à environ 20% de la pleine charge, la diminution de la quantité de PbSO₄ et de la surface active correspondante (voir modèle empirique développé en 4.1.4.3) entraîne une divergence rapide de la surtension d'activation.

Pour la batterie en fin de charge, il y a partage du courant total entre courant de charge proprement dit et courant d'hydrolyse : du fait des effets conjoints des deux processus cités, plus on s'approche de la pleine charge, plus le partage va évoluer vers un bénéfice exclusif à l'hydrolyse. Des tests effectués par [Dill] sur des batteries en début de vie semblent montrer qu'on n'approche pas à moins de 10% de la charge totale théorique.

Côté décharge, la décharge complète théorique correspondrait à l'épuisement de l'électrolyte (concentration nulle). Pour garder notamment une valeur raisonnable de la conductivité, on ne peut guère descendre en dessous de 10% de la concentration maximale (une valeur accidentelle trop basse peut entraîner une concentration élevée d'ions Pb⁺⁺ avec risque ultérieur de cristallisation de plomb dans les séparateurs). Dans ces conditions, on constate [Dill] sur une batterie « jeune » un taux d'utilisation de la matière active qui ne dépasse pas 50%. Ceci permet un « glissement » du taux d'utilisation quand la batterie vieillit, avec apparition de sulfatation « dure » (25% résiduel à pleine charge) et conservation apparente de la capacité (entre 25% de départ et 75% à l'état déchargé).

3.2.1.2 Evolution de la matière active à l'électrode négative

A l'électrode négative, lors de la décharge, la matière active tend à se compacter par la formation de zones à fort taux de PbSO₄. Le risque est une évolution en îlots très peu conducteurs, conduisant à une sulfatation dite « dure » ou irréversible : c'est la cause majeure de défaillance des électrodes négatives et constitue un thème important de recherche.

Mécanisme de réaction

Comme on l'a déjà indiqué, lors de la décharge, l'oxydation du plomb se fait en deux étapes. La réaction d'oxydation proprement dite est une dissolution du plomb métallique avec ionisation en ion Pb⁺⁺ :



En présence d'ions²² SO₄⁻, le plomb ionisé se recristallise immédiatement en PbSO₄. La réaction étant très rapide on a en fait équilibre entre les formes cristallisée et dissoute du sulfate de plomb, avec un très faible produit de solubilité :



A la décharge on a donc dissolution des cristaux de plomb poreux et recristallisation de PbSO₄ soit par croissance des cristaux existants, soit à partir de nouveaux germes à la surface du Plomb. Lors de la charge, c'est le processus inverse avec dissolution de PbSO₄ et

² A forte concentration d'acide on sait qu'en réalité les ions sulfite HSO₄⁻ ne sont que partiellement dissociés selon la relation HSO₄⁻ ↔ SO₄²⁻ + H⁺

recristallisation du plomb. La création de nouveaux germes favorise la porosité de la structure ; les études montrent [17] que ceci est favorisé par les fortes densités de courant.

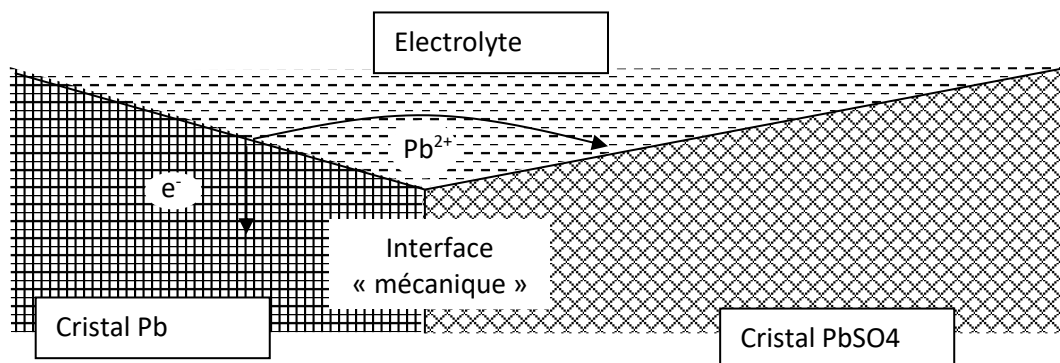


Figure 3.12 Représentation imagée de la réaction à l'électrode négative (sens décharge)

C'est par l'interface cristal/cristal que se fait la cohésion mécanique, mais il est chimiquement inactif : l'interface électrochimique se fait par l'électrolyte, à très courte portée du fait de la faible durée de vie des ions Pb^{2+} . Ceci est symbolisé figure 3.12. Le plomb et le sulfate de plomb constituent en réalité deux structures poreuses étroitement imbriquées au sein de la matière active. Le sulfate de plomb étant isolant, la continuité de la conduction électronique est assurée par le plomb.

A mesure de la décharge, la structure « plomb » s'allège aux dépens de la structure « $PbSO_4$ » et la résistance électrique tend à augmenter. A courant de décharge donné (et en présence d'un excès d'électrolyte), lorsque la quasi-totalité du plomb poreux a disparu, le potentiel augmente jusqu'à atteindre le seuil d'oxydation de $PbSO_4$ en PbO_2 : c'est le phénomène « d'inversion de polarité », l'électrode se comportant alors comme une électrode positive (en utilisation normale on doit impérativement éviter d'atteindre ce niveau de décharge !).

Au paragraphe 2.2.1.3 nous avons discuté la relation de Nernst et la zone de fonctionnement de l'électrode négative dans le plan pH/potentiel par rapport à la zone de stabilité de l'eau, illustrée figure 2.18. On retient que pour l'électrode négative, le potentiel d'électrode est constant, situé dans la zone de recombinaison pour l'oxygène (avec une forte surtension : régime limité par l'apport d'oxygène par diffusion), dans la zone métastable de production d'hydrogène. La surtension d'hydrogène augmente quand la concentration d'ions augmente, ou quand l'accumulateur est en charge ... a fortiori quand on passe en surcharge.

Expandeurs de conduction et de porosité

Sans être spécifique pour ce type de batterie, les défaillances par sulfatation irréversible de la plaque négative ont particulièrement retenu l'attention pour les batteries VRLA, du fait que l'on n'a plus la possibilité d'égalisation de sulfatation par gazage. Une perte de capacité de la plaque négative entraîne qu'elle va se trouver chargée au maximum avant la plaque positive, d'où émission d'hydrogène, pour lequel le processus de recombinaison est inefficace, d'où assèchement de l'électrolyte.

Parmi les travaux visant à résoudre ce problème, on peut citer l'addition de $BaSO_4$, qui semble constituer un semis de germes diffus pour une cristallisation de $PbSO_4$ préservant la porosité [17]. Une autre voie est l'addition de carbone, sous forme de micro-granules de noir de carbone, dont le rôle principal serait de préserver la conductivité en présence d'un fort taux de sulfatation

[18]. Il est recommandé également de faire la recharge à fort courant, ou mieux, sous forme d'impulsions à forte intensité.

Remarque : Equilibrage éventuel des capacités de double couche

La présence des capacités de double couche peut être un élément important dans les performances de la batterie, en particulier en cas de cyclage rapide entre charge et décharge : du fait de l'hystérésis liée à l'impédance d'activation de Butler-Volmer, une bonne partie du micro-cyclage peut être supporté par la super-capacité de double couche, sans solliciter la matière active. Cette influence favorable est limitée par le fait que la capacitance de l'électrode négative est beaucoup plus faible (environ dix fois) que celle de l'électrode positive : l'électrode positive est protégée mais la matière active négative subit à peu près intégralement la contrainte du cyclage.

L'ultra batterie [19] peut être considérée comme une réponse à ce défaut : l'électrode négative est divisée en deux parties, dont l'une, en carbone poreux a simplement le rôle d'une super capacité en parallèle avec l'électrode négative.

Une alternative permettant une meilleure répartition du courant serait de modifier l'électrode négative non par addition d'un petit pourcentage de carbone, mais en l'utilisant comme constituant principal, privilégiant ainsi la fonction super-capacité, dimensionnée pour obtenir une capacitance voisine de celle de l'électrode positive, et en ajoutant la quantité suffisante de Plomb pour atteindre la capacité nominale (Ah) de la batterie.

3.2.1.3 Evolution de la matière active à l'électrode positive

Les électrodes positives ont pu être identifiées comme l'élément fragile des batteries [5]. Contrairement à l'électrode négative qui a tendance à se compacter, la porosité de la matière active positive a tendance à augmenter, au point de perdre sa cohésion mécanique et électrique. Les points délicats sur lesquels se focalisent les recherches sont les phénomènes de désagrégation de la matière active et les problèmes de corrosion de la grille (voir paragraphe 3.2.1.4). Les mécanismes électrochimiques sont plus complexes par la présence, à côté de la réaction d'oxydoréduction, de plusieurs étapes intermédiaires. De ce fait les composés formés transitoirement (en particulier polymères hydratés ou colloïdes) sont présents en quantité appréciable et influent notablement sur les propriétés électriques et mécaniques. D'autre part, les mécanismes proposés sont différents lors de l'oxydation (charge) ou la réduction (décharge). Les auteurs [20] considèrent enfin que la diffusion des ions lourds (SO_4^- , HSO_4^-) est bloquée au niveau des structures microporeuses les plus fines, et y trouvent notamment la justification d'une alcalinisation de l'électrolyte.

Mécanismes de réaction

Globalement, il y a lors de la décharge réduction de PbO_2 en PbSO_4 . Les mécanismes couramment acceptés correspondent aux travaux publiés par l'équipe de Lang [21] associés au modèle dit Gel/Cristal de Pavlov. Dans ce modèle, on considère en particulier que l'on a, au contact de l'électrolyte, un équilibre entre la forme cristallisée de PbO_2 et une forme hydratée sous forme de gel polymère $\text{PbO}(\text{OH})_2$:



Il se forme ainsi en surface du cristal une couche de « gel » formé par ce polymère hydraté. Les chaînes polymères laissent circuler l'eau et ont une double conductivité ionique (ions H^+) et électronique. C'est à l'interface entre gel et électrolyte que se produisent les réactions d'oxydo-réduction, qui vont aboutir à la formation d'ions Pb^{++} . Comme à l'électrode négative, les ions Pb^{++} en solution sont fournis par l'équilibre de dissolution des cristaux de PbSO_4 :



Le schéma imagé de la réaction est donné figure 3.13. Comme on l'a indiqué, le mécanisme d'oxydo-réduction proposé est différent pour la charge et la décharge, comme nous allons le détailler.

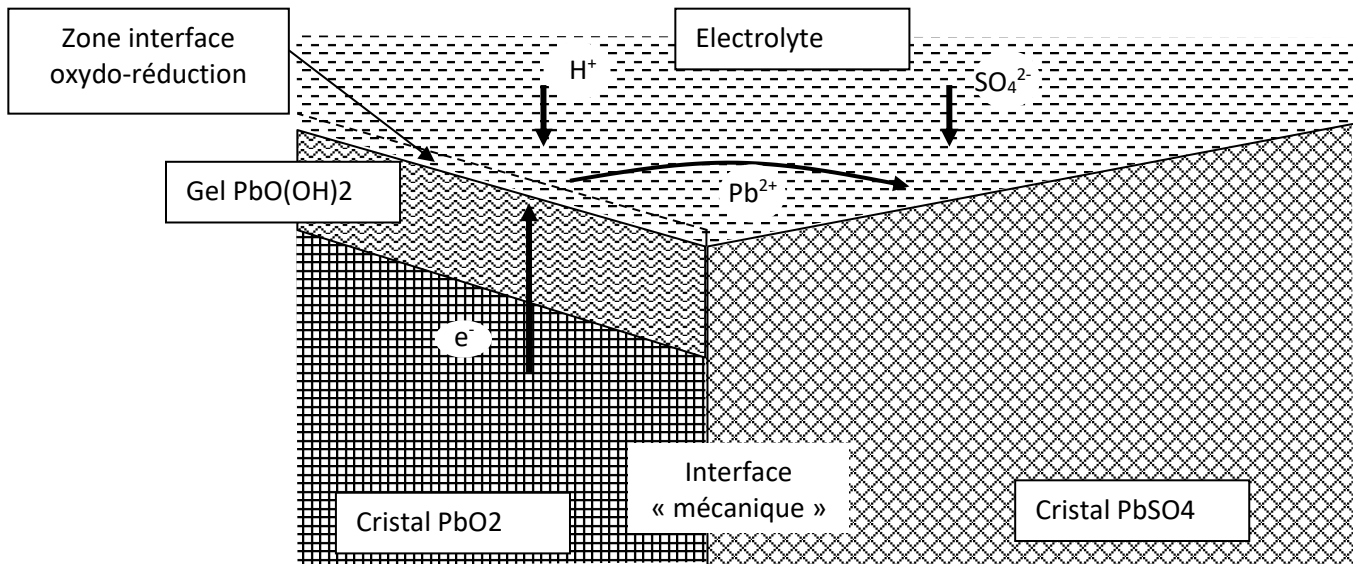


Figure 3.13 Représentation imagée de la réaction à l'électrode positive (sens décharge)

Mécanisme de décharge

La réduction se fait au niveau du gel $\text{PbO}(\text{OH})_2$, par transformation en $\text{Pb}(\text{OH})_2$:



Les électrons sont amenés par le dioxyde de plomb et les chaînes polymères du gel. Les ions H^+ viennent de l'électrolyte. En principe, l'hydroxyde solide $\text{Pb}(\text{OH})_2$ se dissous rapidement en ions Pb^{++} selon la réaction :



Les ions Pb^{++} recristallisent en PbSO_4 en présence de l'acide sulfurique (réaction (3.4) ci-dessus).

Remarque : mécanisme de passivation par l'hydroxyde Pb(OH)₂. La réaction de dissolution du composé transitoire Pb(OH)₂ peut être perturbée dans les zones microporeuses où l'apport d'ions SO₄⁻ depuis l'électrolyte est difficile : il y a augmentation de la concentration en ions Pb⁺⁺, ralentissement de la dissolution avec accumulation de l'hydroxyde Pb(OH)₂, très mauvais conducteur, qui a un effet de passivation transitoire de la surface du gel PbO(OH)₂.

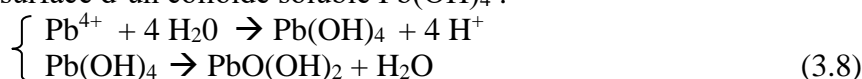
Cet effet de passivation se manifeste sur la réaction principale de réduction du dioxyde de plomb mais aussi sur la réaction d'hydrolyse de l'eau qui se produit également à la surface du gel : voir ci-dessous « couplage avec la réaction d'hydrolyse ».

Mécanisme de charge

L'oxydation se fait par transformation des ions Pb⁺⁺ issus de la dissolution de PbSO₄ en ions Pb⁴⁺. La réaction se fait à la surface du gel PbO(OH)₂ qui draine les électrons produits :



Les ions Pb⁴⁺ vont s'hydrater pour s'intégrer au gel, avec transitoirement la formation au voisinage de la surface d'un colloïde soluble Pb(OH)₄ :



Conclusion

On a résumé dans le diagramme ci-dessous les étapes proposées pour la charge et la décharge à l'électrode positive.

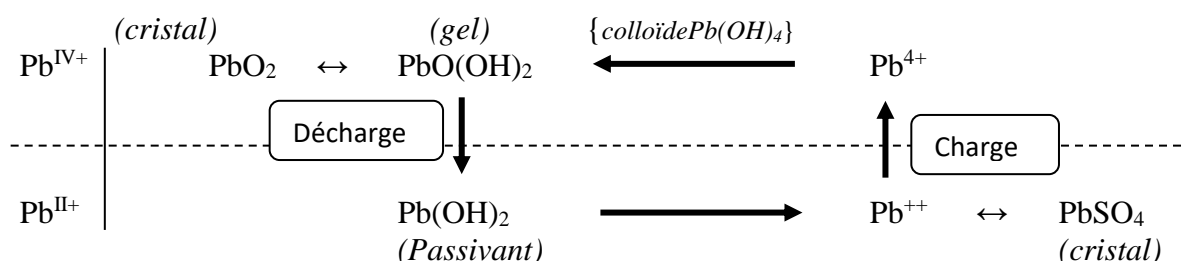


Figure 3.14 : Mécanisme proposé pour la réaction globale à l'électrode positive

Question ouverte : comportement de la « phase gel » PbO(OH)₂.

La plus-part des composés intermédiaires dans le mécanisme proposé n'ont qu'une existence transitoire, sauf le gel PbO(OH)₂ : la présence en quantité notable et le rôle dans les propriétés mécaniques de la matière active positive ont été soulignés par Pavlov (voir ci-dessous). Dans [18] la couche de gel est intégrée comme constitutive de l'électrode, avec éventuellement des capacités diélectriques particulières, mais aucun élément n'est fourni concernant l'évolution de la quantité de gel : ni évaluation expérimental et ni analyse de lois d'évolution. A notre avis l'importance électrochimique de cette couche est sous-estimée et pourrait expliquer notamment les bizarreries de la capacité de double couche citées dans le même travail. Une modélisation possible sera ébauchée au ch4, en liaison également avec le comportement électrochimique anormal observé expérimentalement au moment des changements de sens du courant, ce travail restant cantonné à des pistes de réflexion.

Structure de la matière active positive

On considère que, pour la batterie chargée, la matière active est constituée de particules (sphères) microporeuses juxtaposées de façon aléatoire, agrégées par des zones de contact conductrices, ayant simplement une structure cristalline légèrement différente les rendant moins réactives (modèle de Kugelhaufen [22]). La continuité électrique solide est assurée de proche en proche par le contact entre sphères, la continuité électrique de la phase liquide est assurée par l'espace libre entre les sphères.

Pour la matière active en cours de réduction, conformément au mécanisme évoqué de formation d'hydroxyde de Plomb, suite à des observations au microscope à balayage par transmission, Pavlov propose un modèle dit « gel-cristal » [23] pour l'intérieur des sphères microporeuses : une partie constituée de PbO_2 sous forme cristal, une partie hydratée amorphe constituée de chaînes de polymère $\text{PbO}(\text{OH})_2$. Selon un mécanisme proposé par Pavlov, ces chaînes seraient capables de conduire au sein de la structure microporeuse aussi bien les électrons que les ions H^+ nécessaires à la réaction (3.8) : mécanisme de conduction des électrons comparable à celui du cristal PbO_2 ; mécanisme de transmission par saut des ions H^+ entre radicaux OH (formation de radicaux OH_2^+) analogue à celui de transmission dans l'eau le long des chaînes de liaison hydrogène entre molécules d'eau (formation de molécules ionisées H_3O^+).

Expandeurs et mise en pression - Formes cristallines de PbO_2

La transformation globale de PbO_2 en PbSO_4 s'accompagne d'une augmentation de volume, introduisant des contraintes que l'on rend en partie responsables d'une désagrégation progressive au cours des cycles successifs. Le vieillissement se manifeste également par une tendance des microsphères à grossir, avec rupture progressive des liaisons inter-sphères [5], d'où une perte de cohésion mécanique et électrique.

De nombreux travaux ont été menés pour essayer de remédier à cette cause spécifique de défaillance, en particulier par l'utilisation de matériaux expandeurs visant à améliorer la porosité, la pénétration de l'électrolyte ou la conductivité de la phase solide. Une bonne synthèse est faite dans [5]. L'accent est mis sur l'importance de la phase de murissage de la pâte, qui a une grande importance sur les propriétés initiales du matériau. La température et la durée de l'opération permettent notamment d'influer sur la proportion entre les formes cristalline a et b de PbO_2 . Un fort taux de la variété a donné une meilleure activité électrochimique initiale. Un fort taux de la variété b donne une meilleure stabilité à long terme et une plus grande durée de vie. D'une façon générale il est relativement aisé de trouver des matériaux permettant d'améliorer les propriétés initiales, notamment de porosité, mais souvent au détriment de la durée de vie, par désagrégation de la matière active. La mise en pression des plaques est également explorée. Seule, elle a tendance à limiter la porosité par écrasement. La solution mise en évidence consiste en l'utilisation conjointe de matériau expandeurs augmentant la porosité et la pression. Des essais avec un bon équilibre des deux permettent de tripler le nombre de cycles obtenu. La difficulté réside dans la mise en œuvre dans un produit commercial (pressions de l'ordre du bar).

3.2.1.4 Contact matière active/électrode : Corrosion

Idéalement, l'électrode positive serait constituée de PbO_2 massif, avec d'un côté l'interface « électrochimique » avec la matière active positive, de l'autre un contact purement ohmique (conduction électronique) avec la grille en alliage de plomb. A température ambiante, il n'y a pas de réaction à l'état solide entre plomb et dioxyde de plomb (diffusion solide inexistante) et pas de différence de potentiel de contact.

En réalité, il n'y a pas de couche de PbO_2 préexistante entre grille et matière active : au moment de la réalisation de l'électrode, la pâte (formée d'un mélange conducteur de différents oxydes bivalents du Plomb (voir diagramme de Pourbaix figure 3.15) est enduite directement sur la grille. L'électrode en PbO_2 se construit par voie électrolytique, elle dépend de la grille, au moment de la formation de l'électrode positive : *ce n'est pas un matériau massif, mais microporeux, infiltré par une petite quantité d'électrolyte*. De ce fait, l'interface électrode/grille va rester en permanence électro-chimiquement active et soumise à la corrosion.

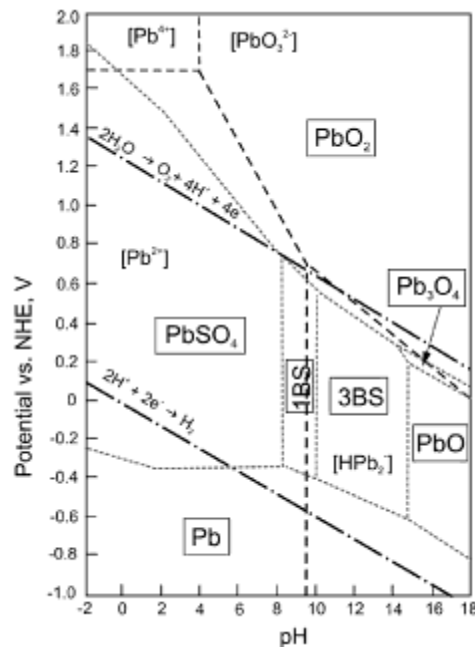


Figure 3.15 : Diagramme de Pourbaix du plomb (en présence de H_2SO_4)

Nous distinguerons donc la corrosion au contact matière active/électrode (côtés positif et négatif) et la corrosion au contact électrode /grille, du côté positif uniquement.

Corrosion à l'interface matière active / électrode

Par rapport à la surface effective offerte par la matière active poreuse, l'électrode massive offre une toute petite surface au contact de l'électrolyte qui va être attaquée par l'acide et participer à la réaction de sulfatation. Lors de la recharge le métal va recristalliser, mais sous une forme poreuse analogue à celle de la matière active. Au fil des cycles successifs, il y a donc une transformation lente du métal massif de l'électrode en matière active poreuse : c'était le mode de formation de l'accumulateur observé par Planté lors de ses toutes premières expériences.

Ce phénomène est présent aux deux électrodes, plus rapide à l'électrode positive du fait de la structure initiale microporeuse du PbO_2 . Les conséquences en sont une lente consommation du métal des grilles, et une augmentation de volume due au passage de l'état

massif à l'état poreux « expansé ». Le phénomène étant très lent (voir négligeable à l'électrode négative), il suffit de prévoir, sur la durée de vie de la batterie, un surdimensionnement initial des grilles, et les dispositions en vue de l'augmentation de volume des électrodes. Une réalisation exemplaire est celle de batteries de maintien de la compagnie General Electric, planifiées sur une durée test initiale de 20 ans à partir d'un modèle de croissance de la matière active, reprogrammées au bout de cette durée pour une durée de vie escomptée de 60 ans [2].

Corrosion à l'interface grille / électrode positive

L'évolution globale se fait sur quatre couches superposées :

- 1) Grille en plomb,
- 2) Zone transitoire de corrosion formée d'un mélange d'oxydes de plomb bivalent Pb^{II+} ,
- 3) Électrode en PbO_2 ,
- 4) Matière active poreuse (proportion variable PbO_2 , $PbSO_4$ selon état de charge)

Cette évolution est représentée de façon qualitative figure 3.16 par la position des interfaces (axe horizontal) en fonction du temps (axe vertical).

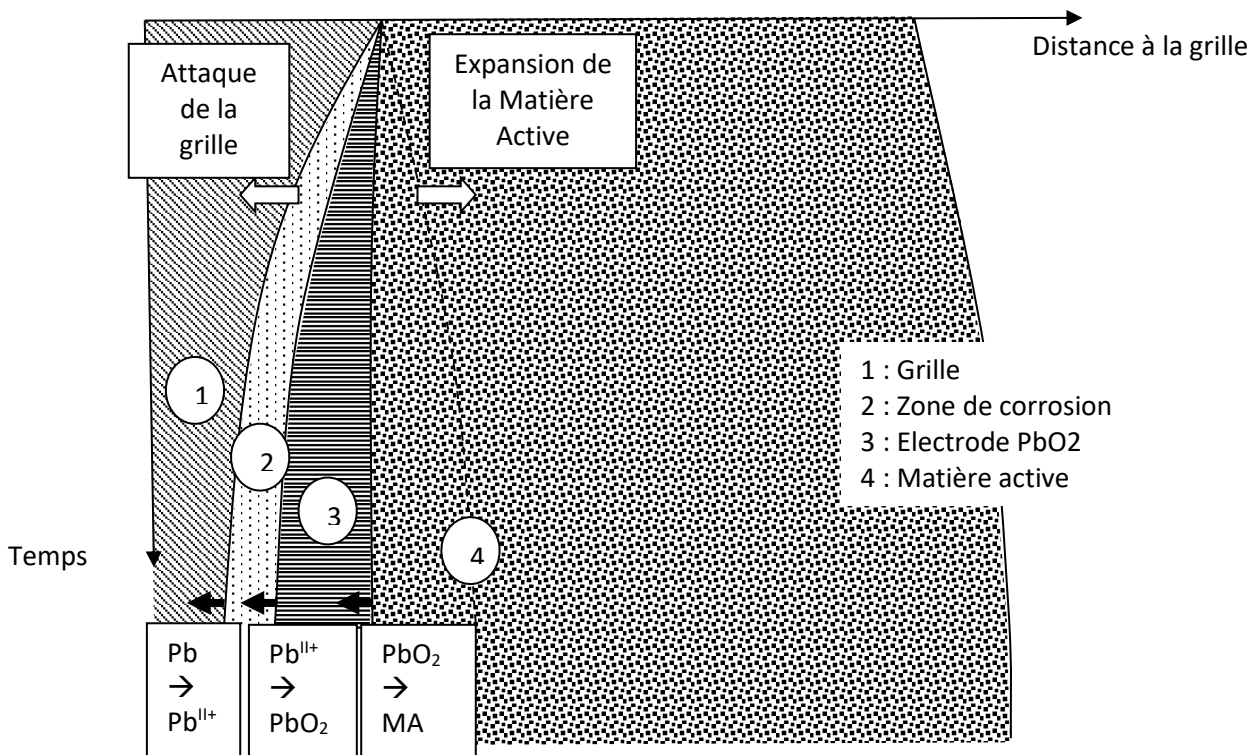


Figure 3.16 Structure de la couche de corrosion de l'électrode positive

Les zones 1, 2, 3, présentent une forte conductivité électronique : elles sont au même potentiel électrique. Les électrodes étant ainsi « court-circuitées », les (importantes) différences entre potentiels électrochimiques se reportent sur l'électrolyte infiltré dans les zones microporeuses 2 et 3. Elles sont en fort déséquilibre, d'où évolution des réactions et apparition de courants, à

la fois *sous forme de boucle locale*, mais aussi *éventuellement*³ sous forme de courant externe entre la grille et l'électrolyte libre, correspondant aux apports extérieurs d'ions et d'électrons nécessaires à l'avancement. La forte résistance des micro-canaux où circulent les ions explique la très faible vitesse de ces réactions. Etant donnée la dimension de ces micro-canaux, les seules circulations possibles sont celle de l'eau, des ions H^+ (et des électrons). En particulier, les ions sulfate sont bloqués : comme oxydes bivalents de Plomb dans la zone 2 on ne trouve en principe pas de $PbSO_4$ (sauf résidus de la pâte initiale), mais éventuellement l'hydroxyde $Pb(OH)_2$ [5], PbO , Pb_3O_4 , 3BS (sulfate tribasique : $3PbO$, $PbSO_4$, H_2O), 4BS (sulfate tétrabasique : $4PbO$, $PbSO_4$).

Depuis des années, des études sont menées pour mesurer et comprendre les concepts du processus de corrosion. Il en résulte que selon le potentiel appliqué à l'électrode, les alliages des grilles (cf. 3.1.2.3) et la qualité de la matière active [5], la structure de la couche de corrosion et sa vitesse de développement peuvent varier notablement. Les paramètres pratiques sensibles sont :

- La vitesse globale de la réaction qui va conditionner l'épaisseur restante de plomb sur la grille au bout d'un temps donné et le risque de défaillance par rupture. L'augmentation de volume risque également de créer des contraintes au sein de la matière active et favoriser sa désagrégation
- La composition de la couche d'interface Pb^{II+} et sa teneur en oxydes isolants ou pulvérulents (en particulier PbO) qui induit un risque de défaillance lié à une résistance de contact trop élevée ou une désagrégation de la grille.

Un débat important concerne l'utilisation d'Antimoine, avec son remplacement éventuel par un mélange calcium/étain. Malgré son influence néfaste sur l'émission d'hydrogène à l'électrode négative, l'antimoine garde des partisans inconditionnels pour l'aspect corrosion, dans la mesure où il offre une protection inégalée contre la formation d'une couche de corrosion en PbO . Cet aspect est analysé par exemple dans [24], ainsi que l'influence du courant de charge dans la structure de cette couche.

Une caractéristique fréquemment évoquée et faisant l'objet de nombreux travaux est la variation du « courant de corrosion » en fonction de la tension de batterie. En fait, on ne peut accéder qu'indirectement à ce courant, soit en essayant de le séparer des courants d'hydrolyse, soit en le déduisant de bilan de réaction et de conversion Faradique à partir d'analyses chimiques de la zone d'interface. Les résultats sont délicats à interpréter et les évaluations correspondantes imprécises, d'autant plus que l'évolution prend un caractère non stationnaire dans la zone de surcharge. Une bonne revue bibliographique est faite dans [4]. Les auteurs s'accordent sur une variation globalement croissante, avec une allure exponentielle dans la zone de surcharge, avec cependant un pic local au voisinage de la tension correspondant à la pleine charge, suivi d'un minimum local pour une surtension d'une cinquantaine de millivolts [4]. Ces considérations sont particulièrement critiques pour les batteries de secours, qui restent en permanence au voisinage de la pleine charge.

³ L'idée que la corrosion doit se manifester nécessairement et exclusivement par un tel courant externe de corrosion paraît injustifiée, indépendamment des difficultés pour mettre en évidence un tel courant [4].

3.2.2 Complément sur les mécanismes réactionnels d'hydrolyse

3.2.2.1 Importance des réactions d'hydrolyse dans la conception de la batterie

Rôle déterminant dans le choix de la concentration à pleine charge. Ces réactions sont dites « secondaires » dans la mesure où, en fonctionnement normal, elles ne représentent qu'une faible fraction du courant total de la batterie. Les courants d'hydrolyse augmentent avec la concentration de l'électrolyte, donc avec le niveau de charge et la tension de repos de la batterie. Pour la même raison ils sont plus élevés pendant la charge (à cause de la surtension). Nous avons insisté au paragraphe précédent sur l'importance de charges complètes de la batterie, avec surcharge, pendant lesquels on est automatiquement confronté, et en général limité en performance, par le gazage. De fait, ce sont eux qui limitent la concentration admissible à pleine charge (et donc la capacité volumique de l'électrolyte).

Élément central dans le débat entre batterie étanche et batterie ouverte. C'est l'existence de mécanismes de diffusion accélérés avec l'électrolyte immobilisé qui autorise le fonctionnement étanche et améliore les performances en recharge. Ces mécanismes se trouvent en même temps à l'origine de nouvelles causes de défaillance possible :

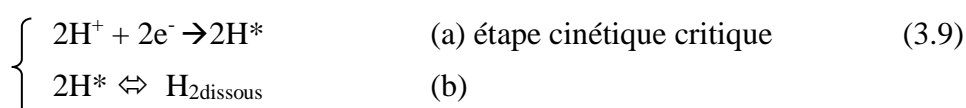
- Assèchement du support de l'électrolyte suite à des gazages accidentels
- Échauffement, voir emballement thermique du fait de la dissipation thermique associée à la recombinaison
- Impossibilité d'égalisation de sulfatation par gazage (hors échappement occasionnel de la soupape)

Les problèmes spécifiques associés aux batteries étanches ont remis en cause les modèles de fonctionnement et suscité un regain d'activité pour affiner la compréhension des phénomènes. Dans les paragraphes suivants, on est ainsi conduit à faire une mise à jour sur les mécanismes réactionnels associés aux réactions globales d'hydrolyse et leur couplage éventuel avec la réaction principale de sulfatation.

- Au paragraphe 3.2.2.2, on fait un rappel sur le détail des mécanismes réactionnels « normaux » habituellement admis.
- Au paragraphe 3.2.2.3, l'accent a été mis sur le couplage mis assez récemment en évidence [25] entre émission d'hydrogène et recombinaison d'oxygène au niveau de l'électrode négative. On verra au chapitre 4 comment ce mécanisme s'intègre dans le modèle global d'hydrolyse (Ceci permettra notamment d'expliquer pourquoi c'est le « cycle de l'oxygène » qui joue le rôle central, les auteurs admettant en général sans justification convaincante que la recombinaison de l'hydrogène est négligeable).
- Au paragraphe 3.2.2.4 nous citons quelques travaux récents portant sur le couplage entre hydrolyse et réaction principale.

3.2.2.2 Détails réactionnels sur les mécanismes « normaux » émission/recombinaison

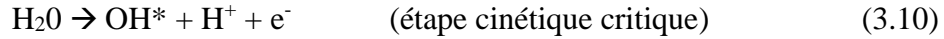
Emission H₂ (électrode négative). Au-delà de la réaction globale ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$), le mécanisme réactionnel habituel proposé [26] est le suivant :



Comme on va le voir, il va y avoir couplage, à l'électrode négative, entre l'équation (3.9a) et l'équation de recombinaison de l'Oxygène⁴.

Recombinaison H₂ (électrode positive). Réaction inverse de (3.9)

Emission O₂ (électrode positive). Le mécanisme proposé usuellement [8], correspondant à la réaction globale $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ peut être décomposée en deux étapes :



Cette réaction d'oxydation est associée aux équilibres suivants :



L'auteur cité considère que ces réactions peuvent être couplées aux réactions de sulfatation (voir paragraphe 3.2.2.4) ce qui pourrait expliquer des phénomènes d'accélération ou au contraire de passivation pour la batterie au voisinage de la pleine charge.

Recombinaison normale de O₂ à l'électrode négative. Notons que le mécanisme de recombinaison « normale » proposé ne correspond pas à la simple inversion des réactions (3.10, 3.11) pour l'émission à l'électrode positive. Le schéma retenu comprend deux étapes, avec formation intermédiaire d'eau oxygénée H₂O₂ :



Remarque. Il est important de rappeler que le flux total d'oxygène qui se recombine à l'électrode négative comprend le flux provenant de l'électrode positive, mais aussi le flux provenant, par diffusion, de l'oxygène atmosphérique.

3.2.2.3 Recombinaison directe O₂/H₂ à l'électrode négative

Equation de recombinaison

L'introduction de ce processus de recombinaison directe est importante et va modifier de façon significative le schéma dipolaire introduit au paragraphe 2.1.4.3. Les réactions correspondantes sont exposées par [27]

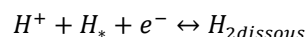
A l'électrode négative, l'hydrogène monoatomique formé à l'étape intermédiaire (3.9a) de réduction des ions H⁺ et l'eau oxygénée H₂O₂ formée à l'étape intermédiaire (3.12) de réduction de l'oxygène sont très réactifs et vont réagir directement selon la réaction (purement chimique)



On considèrera que cette réaction est totale, jusqu'à épuisement de l'un des réactants.

Bilan des flux gazeux

⁴ Pour mémoire la réaction (3.9b) est en concurrence avec la réaction :



Le bilan des flux gazeux (nombre de molécules par seconde) peut se déduire du diagramme de la figure 3.17. Le bilan des courants sera discuté de même au sous paragraphe suivant.

Côté Hydrogène :

- On désigne par ϕ_H le flux de couples de radicaux $2H^*$ produit par la réaction 3.9a. Il correspond au **flux potentiel** de dihydrogène H_2 qui serait émis si **la totalité** était transformée selon la réaction 3.9b.
- En réalité la part $\delta\phi$ des couples $2H^*$ est prélevé par la réaction de recombinaison (3.14). Il ne reste que le flux

$$\phi'_H = \phi_H - \delta\phi < \phi_H \quad (3.15)$$

Le flux ϕ'_H va correspondre au dihydrogène H_2 **effectivement émis** à l'électrode négative, par transformation des couples $2H^*$ restant selon la relation 3.9b.

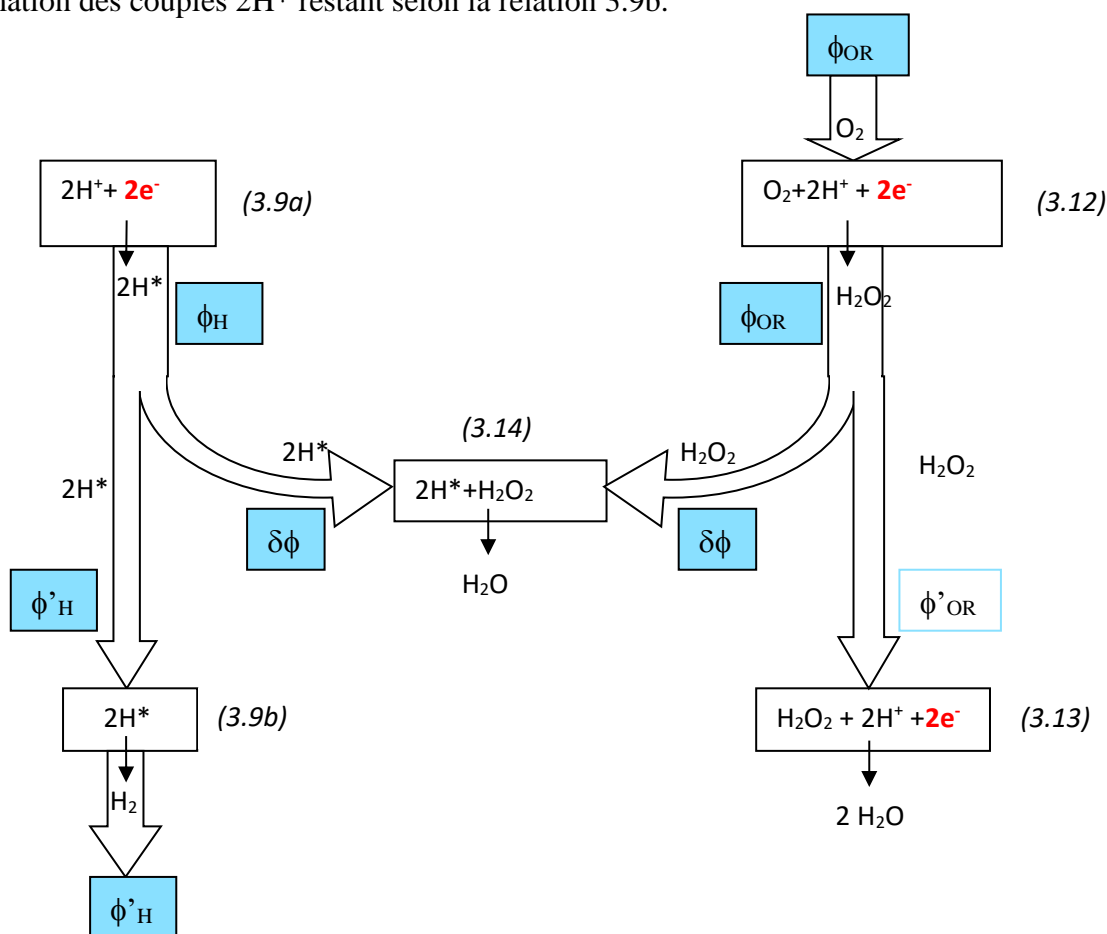


Figure 3.17 : Diagramme illustrant la recombinaison directe O_2/H_2

Côté Oxygène :

- On désigne par ϕ_{OR} le flux total d'Oxygène diffusant vers l'électrode négative⁵ qui est transformé par la relation 3.12 en un flux égal de molécules H_2O_2 .
- Une partie des molécules est transformé par la réaction 3.14. En accord avec cette relation, le flux de molécules H_2O_2 ainsi détourné est exactement égal au flux $\delta\phi$ de couples $2xH^*$. Il reste donc un flux d'eau oxygénée :

$$\phi'_{OR} = \phi_{OR} - \delta\phi \quad (3.16)$$

Flux qui subira la suite (3.13) du processus normal de recombinaison de l'Oxygène.

Dans ce bilan, on peut souligner les points suivants :

- La totalité du flux d'oxygène ϕ_{OR} arrivant à l'électrode négative est effectivement recombinaison, soit par la réaction normale 3.9 soit par recombinaison avec une partie de l'hydrogène émis selon 3.14.
- Par rapport au flux potentiel⁶ ϕ_H associé à la réaction 3.9a, le flux net d'hydrogène quittant l'électrode négative est diminué (et peut devenir nul) :

$$\phi'_H = \phi_H - \delta\phi \leq \phi_H \quad (3.17)$$

- Dans l'hypothèse d'une réaction 3.14 « totale », la réaction se poursuit jusqu'à épuisement du réactant le moins abondant, d'où l'on déduit immédiatement :

$$\delta\phi = \min(\phi_{OR}, \phi_H) \quad (3.18)$$

Bilan faradique pour l'électrode négative

On se propose, toujours à partir du diagramme de la figure 3.17, de faire un bilan faradique complet pour l'électrode négative (avec des notations pour les courants cohérentes avec celles du chapitre 4).

Pour l'Hydrogène, la relation de réduction (3.9a) fait apparaître le courant de décharge i_{EHy} associé au flux ϕ_H :

$$i_{EHy} = 2Q_e\phi_H \quad (3.19)$$

Pour l'Oxygène, les relations de réduction (3.12) et (3.13) font apparaître le courant total de décharge \tilde{i}_{OR} associé aux flux ϕ_{OR} et ϕ'_{OR} (réduction de H_2O_2):

$$\tilde{i}_{ROx} = 2Q_e\phi_{OR} + 2Q_e\phi'_{OR} \quad (3.20)$$

Ou, de façon équivalente compte tenu de (3.16) :

$$\tilde{i}_{ROx} = 4Q_e\phi_{OR} - 2Q_e\delta\phi \quad (3.21)$$

⇒ *Notons que ce courant est diminué par rapport au courant \tilde{i}_{ROx} que l'on aurait si la totalité de l'oxygène était recombinaison selon le processus normal, enchaînant les relations (3.12) et (3.13), avec un rendement faradique global de $4Q_e$ par mole de dioxygène :*

⁵ Depuis l'électrode positive ou depuis l'atmosphère.

⁶ Flux qui serait calculé à partir de la relation standard de cinétique d'émission.

$$i_{ROx} = 4Q_e\phi_{OR} \quad (3.22)$$

Le flux $\delta\phi$ peut lui-même être converti en courant selon la relation :

$$\delta i = 2Q_e\delta\phi \quad (3.23)$$

Ceci permet de récrire la relation (3.19) sous la forme :

$$\tilde{i}_{ROx} = i_{ROx} - \delta i < I_{OR} \quad (3.24)$$

Courant d'hydrolyse total pour l'électrode négative. En combinant les relations (3.19) et (3.21), on obtient le courant total I_{hyd-} :

$$i_{hyd-} = i_{EHy} + \tilde{i}_{ROx} \text{ soit :} \quad (3.25)$$

$$i_{hyd-} = 2Q_e\phi_H + 4Q_e\phi_{OR} - 2Q_e\delta\phi \quad (3.26)$$

En fonction des courants, (3.25) peut s'écrire d'après (3.24):

$$i_{hyd-} = i_{EHy} + i_{ROx} - \delta i \quad (3.27)$$

où la relation (3.18) peut être transposée en courant, en multipliant par $2Q_e$ (en étant attentif à la différence des rendements faradiques pour O_2 et H_2) :

$$\delta i = \min(i_{ROx}/2, i_{EHy}) \quad (3.28)$$

Réinterprétation du bilan faradique et schéma « fictif » correspondant

Le bilan faradique, sous la forme (3.26) ou (3.27) peut être réinterprété sous une forme trompeuse, qui explique que le phénomène de recombinaison directe soit longtemps passé inaperçu. La relation (3.26) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} i_{hyd-} &= 2Q_e(\phi_H - \delta\phi) + 4Q_e\phi_{OR} \\ &= 2Q_e\phi'_H + 4Q_e\phi_{OR} \end{aligned} \quad (3.29)$$

On peut introduire, parallèlement à i_{EHy} , le courant i'_{EHy} , qui serait associé au flux ϕ'_H dans la première relation (3.9a) du processus d'émission de l'hydrogène :

$$\begin{cases} i'_{EHy} = 2Q_e\phi'_H \\ i'_{EHy} = i_{EHy} - \delta i \end{cases} \text{ ou encore :} \quad (3.30)$$

La relation (3.29) peut ainsi être transposée sous forme courants :

$$i_{hyd-} = i'_{EHy} + i_{ROx} \quad (3.31)$$

Cette relation prête à une interprétation évidente dans le cadre des processus normaux d'émission et recombinaison à l'électrode négative :

- Emission du flux ϕ'_H hydrogène conformément aux seul processus « normal » (3.9a)/(3.9b), avec le courant associé i'_{EHy}
- Recombinaison du flux d'oxygène selon le processus « normal » (3.12)/(3.13), avec le courant associé i_{ROx}

Conclusion et application de ces résultats

Au chapitre 4 dans une synthèse concernant les phénomènes d'hydrolyse dans la batterie au plomb, nous serons amenés à introduire ces résultats en mettant en évidence leur importance pour une interprétation correcte des résultats expérimentaux sur la cinétique d'émission [7]. Nous mènerons une étude expérimentale spécifique pour valider le processus et l'intégrer au modèle global de simulation de la batterie.

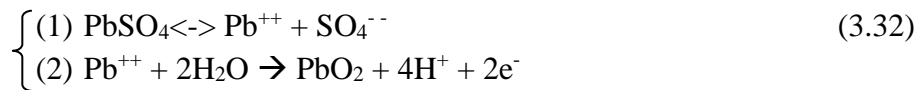
3.2.2.4 Couplage entre réaction principale et hydrolyse (électrode positive)

Nous avons souligné la fragilité particulière de la matière active, d'où l'intérêt pour l'incidence des phénomènes d'hydrolyse sur son comportement. Nous nous contentons ci-dessous de citer un certain nombre de voies de recherche qui nous ont paru intéressantes.

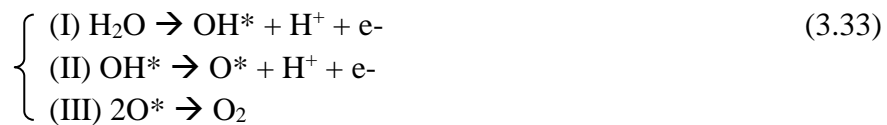
- Lorsque l'on est en surcharge, le courant de la batterie est véhiculé uniquement par le courant d'hydrolyse, avec dégagement sous forme de bulles. Un gazage trop intense peut contribuer à la désagrégation de la matière active positive [24].
- Dans [8], parallèlement à la présence du gel $\text{PbO}(\text{OH})_2$, il est montré qu'en surcharge prolongée, ce composé agissant comme catalyseur de l'émission d'oxygène. Il cite ce phénomène comme contribuant au risque d'emballement thermique dans les batteries étanches. Il peut aussi jouer un rôle important dans la corrosion.
- Au contraire, toujours lors de la recharge, l'oxydation de Pb^{++} en dioxyde de Plomb peut entrer en concurrence avec la formation d'oxygène, en consommant les radicaux OH^* produit dans l'étape d'oxydation de l'eau, selon le mécanisme décrit ci-dessous [28] :

Réactions normales

Oxydation de PbSO_4

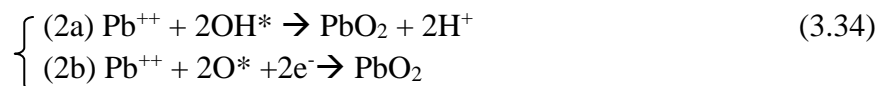


Oxydation de l'eau



Réaction concurrente de (3.33.III)

En alternative à (2), l'oxydation des ions Pb^{++} peut se faire en consommant les radicaux produits par la réaction (I), en déduction directe du débit de production d'oxygène :



- D'une façon générale, la diffusion des gaz dissous à l'intérieur de la matière active est un phénomène complexe. A partir du moment où la concentration atteint la valeur de saturation, la présence de bulles accélère le processus de diffusion par création progressive d'une phase gazeuse continue, mais dégrade les propriétés électriques.

3.2.3 Mécanismes spécifiques de transport parallèlement aux plaques

3.2.3.1 Points spécifiques abordés

La diffusion est le mécanisme fondamental de transport dans l'électrolyte, mais avec des constantes de temps très longues, proportionnelles au carré de la distance (voir annexe B III.2). Pour la diffusion entre électrodes ($d > 1\text{cm}$) on a déjà des échelles de temps de plusieurs heures pour la diffusion parallèlement aux électrodes ($d > 20\text{cm}$) on aurait des durées dépassant la semaine. Nous évoquons dans ce paragraphe deux modes de transports plus rapides, qui concernent essentiellement les batteries à électrolyte libre, auxquels nous avons donné une importance particulière et originale dans cette thèse.

Au paragraphe 3.2.3.2 nous parlons de la convection naturelle, sous ses deux manifestations principales qui sont la stratification de l'électrolyte et le gazage.

Au paragraphe 3.2.3.3 nous parlons de la convection forcée. Nous insisterons sur cet aspect que nous avons voulu promouvoir dans cette thèse, de façon très argumentée en liaison avec le modèle développé au chapitre 4, comme moyen d'améliorer notablement les performances de la batterie (au-delà de l'avantage évident d'éviter la stratification).

Au paragraphe 3.2.3.4 nous analysons un phénomène associé au gradient de concentration dans la direction parallèle aux électrodes (mis en œuvre notamment lors de la mobilisation des réserves d'électrolyte en dehors des plaques). Nous l'identifierons comme un mode spécifique de transport, par « sulfatation différentielle ». Ce point est original est important : la conséquence, sous forme de sulfatation du bord des plaque est souvent évoquée, sans faire le lien avec l'aspect transport et le rôle dans une uniformisation « rapide⁷ » de la concentration de l'électrolyte sur toute la surface des plaques.

3.2.3.2 Convection spontanée de l'électrolyte (convection naturelle)

Les différences de concentration, donc de densité sont le moteur de la convection naturelle par les forces différentielles d'Archimède qu'elles engendrent. Pour la batterie au plomb, on observe une forme « perverse » de convection, non turbulente, conduisant au phénomène bien connu et abondamment décrit⁸ [29] de « *stratification de l'électrolyte* », avec instauration d'un gradient vertical de concentration décroissant du bas vers le haut.

⁷ Echelle de l'heure au lieu de la semaine, comme évoqué pour la diffusion

⁸Pour mémoire, lors de la charge, il y a libération d'acide sulfurique aux deux électrodes, qui va diffuser à partir d'une surconcentration à la surface des électrodes. La forte augmentation de densité qui en résulte va créer une poussée d'Archimède et donc un courant de convection vers le bas à la surface des deux électrodes. Ce courant entraîne vers le bas la couche superficielle d'électrolyte, elle-même sur-concentrée en acide. Compte tenu des paramètres physiques du milieu, ce qu'on observe est un écoulement quasi-laminaire de l'acide concentré le long des plaques. Plus lourd, il glisse au fond sous forme d'une couche dense. Au cours de la charge, c'est de l'acide de plus en plus concentré qui s'écoule, constituant à partir du bas des « strates » successives d'acide, en repoussant les précédentes moins denses vers le haut. Lors de la décharge, effet inverse : baisse de concentration au niveau des plaques. L'électrolyte à ce niveau est plus léger : création d'un flux laminaire d'électrolyte à faible concentration, qui va s'accumuler en haut de la batterie. Les deux phénomènes concourent à la stratification : électrolyte concentré au fond, électrolyte dilué en surface.

La variation de concentration entraîne une variation de la tension de Nernst, au regard de plaques équipotentielles. D'où inhomogénéité du courant et de la sulfatation : on observe un phénomène de sulfatation systématique et cumulative du bas des plaques (c'est le phénomène de « sulfatation différentielle » qui est décrit ci-dessous en 3.2.3.3).

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

La stratification constitue un réel problème pour les batteries à électrolyte libre. Il devient quasi impossible de modéliser et suivre précisément l'évolution d'une part de la concentration, d'autre part du niveau de sulfatation du bas des plaques, pouvant conduire à la défaillance de la batterie. La seule solution pratique est de procéder périodiquement à une « réinitialisation » par une surcharge prolongée de la batterie [29] ; simultanément la convection par gazage pendant la surcharge permet d'uniformiser la concentration de l'électrolyte.

Vraies et fausses vérités sur la stratification

Ce phénomène de stratification a le don d'exciter l'imagination et fait l'objet de nombreuses affirmations, vraies ou fausses.

Faux : *l'électrolyte laissé à lui-même a une tendance normale à se stratifier, l'acide, plus lourd, s'accumulant vers le bas* (C'est la circulation de forts courants qui est à l'origine de la stratification)

Vrai : *du point de vue convectif, l'acide stratifié constitue une configuration hyperstable qui bloque l'établissement de turbulence spontanée*

A moitié Faux : *La diffusion est tellement lente que l'état stratifié, une fois établi, peut perdurer inchangé pendant des mois* (entre les plaques elles-mêmes, le gradient disparaît rapidement par le phénomène de « sulfatation différentielle ». Par contre il subsiste dans le bac un fond d'électrolyte concentré)

Vrai : *la sulfatation du bas des plaques constitue un phénomène cumulatif irréversible* (sauf surcharge prolongée)

A moitié Vrai : *le gazage permet de faire disparaître les inconvénients de la stratification* (le gazage, avec convection, peut permettre de faire disparaître rapidement la stratification. Les inégalités de sulfatation ne peuvent être atténuées que par un gazage avec surcharge prolongée)

Pour les batteries « sans entretien », l'immobilisation de l'électrolyte par matelas de fibre de verre, ou mieux encore par gel de silice supprime de façon quasi-totale le problème de stratification de concentration. On a pu citer [30] des problèmes de stratification en taux d'humidité, le haut de l'électrolyte ayant tendance à s'assécher plus vite pour des plaques de grande dimension. Une solution apparemment efficace [2] aux effets résiduels de stratification est d'utiliser une disposition horizontale des plaques, dite « en pancake ».

3.2.3.3 Convection forcée de l'électrolyte

Historique de notre introduction d'une circulation forcée (par pompe)

L'objectif initial de la thèse était une modélisation sommaire en vue d'un suivi de charge à partir des seules observations $i(t)$ et $V(t)$. Au moment de l'exploitation du travail théorique et expérimental, le constat a été que les résultats étaient *inutilisables du fait de l'absence de reproductibilité*, attribuée à la stratification.

- Le travail a dut être repris totalement avec une circulation, par pompe, suffisante pour éviter la stratification.
- Notons que la circulation par pompe est une partie intégrante des dispositifs à réactifs externes (type Redox Flow ou pile à combustible).
- Notons également que l'agitation est utilisée de façon quasi-systématique en expérimentation électrochimique pour accélérer la vitesse de réaction. Elle est en général obtenue en mettant en circulation le fluide par une turbine. On cherche dans ce cas à favoriser l'apparition de turbulence, qui contribue à l'homogénéité de l'électrolyte.

Paradoxalement, l'utilisation de circulation forcée est assez marginale pour les batteries au plomb à électrolyte liquide (exemple de batteries de traction pour petit véhicules [2]). Pour de petites batteries, on conçoit qu'un tel dispositif puisse être pénalisant. Par contre, pour de grosses batteries stationnaires, nous estimons que le surcoût peut être négligeable, pour une amélioration radicale des performances, telles qu'observées lors de nos expérimentations.

Dispositif utilisé expérimentalement et préconisation générale

Les expérimentations sont faites sur une batterie à électrolyte libre, avec une forte proportion (50%) de l'électrolyte déporté hors des électrodes (type de batterie largement utilisé comme stockage pour les installations photovoltaïques de taille moyenne). L'électrolyte est aspiré au fond du bac et refoulé au-dessus des plaques. L'ensemble des plaques est disposé dans un bac parallélépipédique avec un espace latéral résiduel très faible : on peut considérer que le flux de retour se fait intégralement entre les plaques, avec une répartition à peu près uniforme compte tenu des pertes de charge associées à la circulation entre les plaques.

Le premier effet attendu est d'éviter la stratification et d'assurer une bonne utilisation de la réserve d'électrolyte hors des plaques. En fait, parallèlement, même pour une vitesse de circulation faible, on atteint rapidement un mode d'écoulement turbulent, pour lequel on peut utiliser le modèle simplifié de Nernst :

- une couche d'écoulement laminaire d'épaisseur δ le long des plaques (couche de Nernst) régie par les lois habituelles de diffusion
- le reste de l'intervalle siège de turbulences assurant une dispersion de la concentration moyenne négligeable (négligeable : par rapport à celle supportée par la couche de Nernst)

Conformément à l'analyse présentée au chapitre 2, on peut introduire une analogie électrique aux phénomènes de diffusion régissant le stockage, sous forme de tronçon de ligne capacitive. Sans agitation, la longueur de diffusion est voisine de 10mm (distance inter-électrode) ; avec agitation, elle se réduit à l'épaisseur δ , typiquement quelques dixièmes de mm. Or la résistance de diffusion R est proportionnelle à la longueur de la ligne et se trouvera divisée environ par dix. La constante de temps associée est proportionnelle au carré et serait divisée par

cent ; de ce fait ce sont les capacités de double couche qui deviendront la limite pratique aux performances dynamiques (permettant d'échapper à la « malédiction » de la loi de Peucker).

L'étude expérimentale du chapitre 4 permettra de valider l'amélioration obtenue avec notre dispositif. Sachant que la mise en circulation de l'électrolyte peut être faite par une pompe centrifuge de façon fiable à un coût dérisoire, *nous préconisons la généralisation de ce dispositif au niveau de l'exploitation commerciale* pour améliorer les performances de batteries à électrolyte libre utilisées en stockage stationnaire.

3.2.3.4 Gradient de concentration parallèle aux plaques : « sulfatation différentielle »

En présence d'un gradient de concentration selon une direction non plus perpendiculaire, mais parallèle aux électrodes, on peut penser transposer le modèle de diffusion 1D comme mécanisme de transport. D'une part les transferts seraient tellement lents qu'ils conduiraient à des constantes de temps irréalistes (plusieurs jours). D'autre part l'analyse des conditions de ce transfert montre que la présence d'électrodes chimiquement actives, à potentiel imposé dans la direction du gradient, modifie complètement le phénomène. Dans ce paragraphe nous avons tenu à identifier, au moins de façon intuitive et concrète, un mécanisme spécifique que nous désignerons comme « transport équivalent d'acide par sulfatation différentielle »

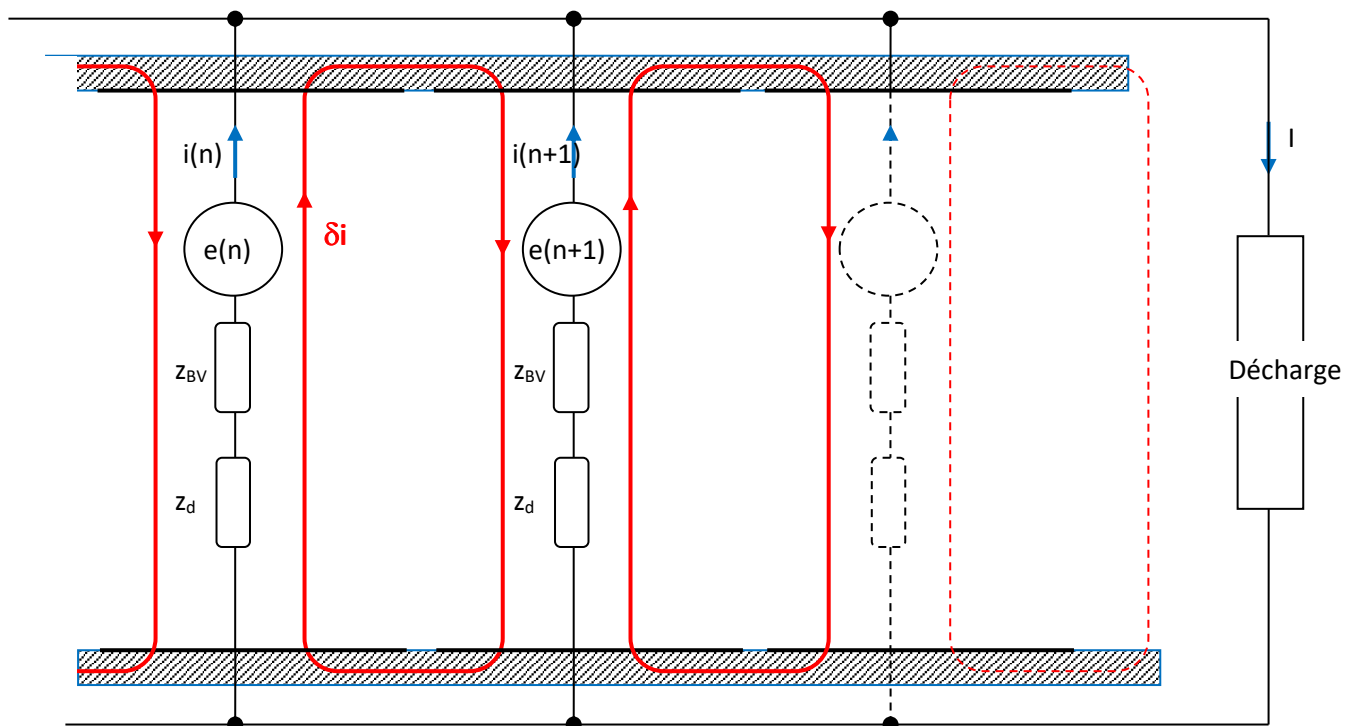


Figure 3.18 : Inhomogénéité des courants en présence d'un gradient de concentration (boucles de courant différentiel)

En présence d'une variation de concentration selon une direction parallèle aux plaques, on peut imaginer un partage de la cellule électrochimique en petites surfaces, correspondant à

autant de cellules élémentaires en parallèle, comportant chacune sa fem, son impédance interne et le courant de décharge correspondant. Si la concentration est plus forte, la fem de cellule est plus élevée et le courant élémentaire de décharge plus important (et inversement si la concentration est inférieure à la moyenne), comme représenté de façon imagée figure 3.18. La figure correspondrait au cas de la batterie en décharge, avec une « fem » des cellules supérieures à la tension commune de la batterie. La figure est représentative du cas où les plaques seraient reliées à une réserve d'électrolyte, avec apport d'électrolyte concentré du côté gauche. Dans cette configuration on aurait, de gauche à droite : Une concentration décroissante ; les tensions de Nernst décroissantes ; les courants des cellules décroissants.

La figure 3.19 indique, corrélativement les flux d'électrolyte et les variations des concentrations et de sulfatation (PbSO_4) associées à ces boucles de courant.

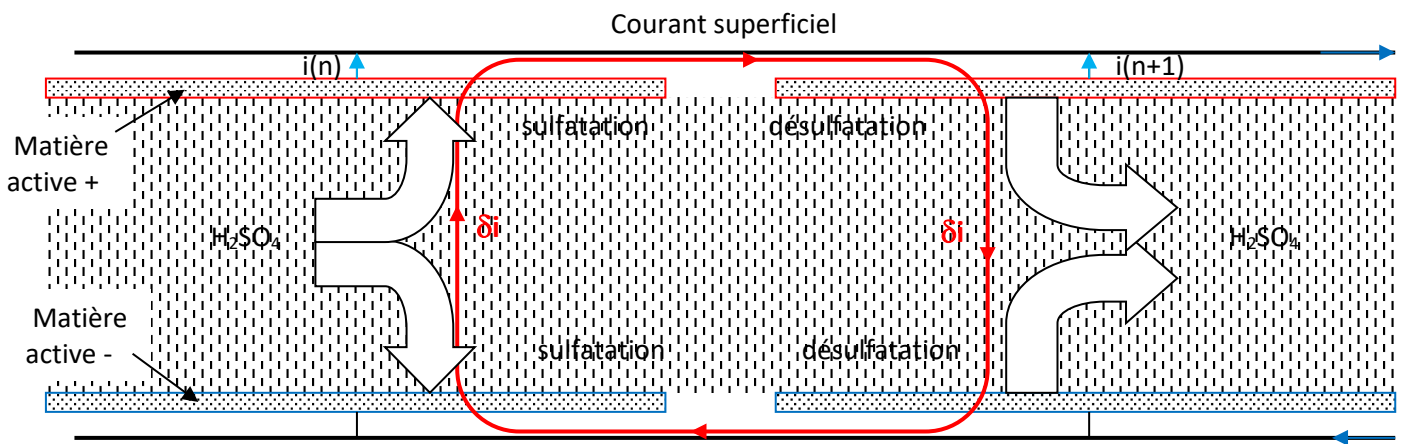


Figure 3.19 Transport équivalent d'acide par sulfatation/désulfatation lié au courant différentiel de surface sur les plaques

Ce mécanisme de « transport apparent » peu ainsi apparaître très avantageux du point de vue de la rapidité pour mobiliser les réserves d'électrolyte en dehors des plaques et homogénéiser les concentrations. La contrepartie est que le processus de sulfatation / désulfatation conduit à une très mauvaise utilisation de la matière active, singulièrement en périphérie des électrodes :

- D'une part il entraîne une profondeur de cyclage plus importante du bord des plaques lors des échanges avec les réserves d'acide en dehors de l'espace inter-électrode,
- D'autre part il entraîne une sulfatation systématique du bas des plaques (en particulier les plaques positives) en liaison avec le phénomène de stratification. Ce phénomène, cumulatif, ne peut être corrigé que par des charges complètes (avec surcharge) suffisamment fréquentes.

3.3 Point sur la durée de vie des batteries d'accumulateurs

La prédiction de la durée de vie des systèmes électrochimiques nécessite une compréhension détaillée des processus de vieillissement et de leurs causes [31]. Dans cette partie, nous nous intéressons principalement à l'étude des batteries plomb-acide ouvertes particulièrement à la technologie plaque tubulaire utilisée dans la plupart des applications stationnaires (installations photovoltaïques ou éoliennes). Cette technologie semble la plus adaptée pour répondre aux contraintes fortes et multiples imposées par ce type d'applications, c'est-à-dire :

- Les contraintes liées aux cycles de charge/décharge dues au cycle journalier en relation avec la puissance demandée par l'utilisateur et les conditions météorologiques.
- Les contraintes liées aux décharges profondes et prolongées pouvant atteindre jusqu'à 60% de la capacité de la batterie.
- Les contraintes liées aux surcharges dues à des périodes de surproduction.
- Les contraintes liées à l'immobilisation qui se traduisent par une concentration plus élevée en acide au fond des bacs.
- Les contraintes liées à la maintenance, notamment la remise à niveau de l'électrolyte, qui peut affecter de manière significative la fiabilité du système.

3.3.1 Processus de dégradation et de vieillissement des accumulateurs plomb-acide

Le vieillissement se manifeste par rapport à la capacité de la batterie mis à la disposition des utilisateurs qui diffère souvent de la valeur nominale. La dégradation des batteries est due aux constituants de la batterie elle-même faisant intervenir les phénomènes de gazage, de corrosion et d'autodécharge que nous avons définis précédemment. Mais la dégradation est aussi due aux conditions d'utilisation de la batterie lors des périodes de cyclage. Notons que ces conditions d'utilisation peuvent accélérer les processus de corrosion, d'autodécharge et de gazage.

Le cyclage d'une batterie est décrite par une décharge suivie d'une recharge. Les courbes caractéristiques de charge et de décharge sont présentées sur la figure 3.20. Elles représentent la tension en fonction du temps, car la tension de l'accumulateur varie généralement avec la capacité au cours du temps.

Lors du cyclage, deux zones peuvent être atteintes. Il s'agit de la zone de sous charge et de la zone de surcharge. La surcharge est obtenue lorsque la tension aux bornes de la batterie dépasse un certain seuil d'environ 2.35V. La décharge profonde peut être grossièrement caractérisée par une tension batterie faible, proche ou inférieure au seuil de limitation de la décharge d'environ 1.6 V.

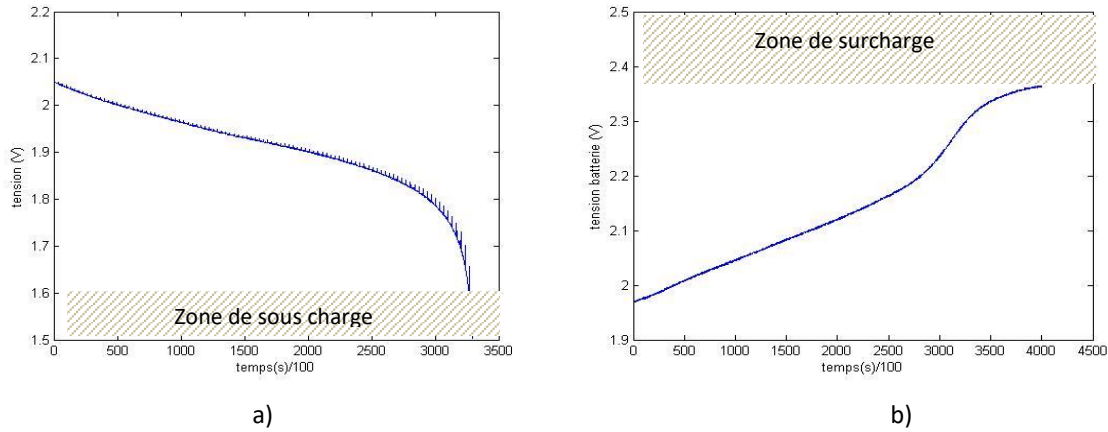


Figure 3.20 courbe caractéristique
 (a) Cas de surcharge (b) cas de sous charge

Dans le cas de surcharge de la batterie, la diminution du volume d'eau caractérisée par le gazage entraîne une augmentation de la densité de l'électrolyte qui provoque une accélération de la corrosion de l'électrode positive.

Durant la décharge profonde, des cristaux de sulfate de plomb se forment sur les électrodes positives et négatives [32]. En effet, il y a création d'une faible couche d'ions sulfates qui sont dissous en partie en fin de décharge et pendant la phase de recharge. Si l'état de charge bas est maintenu, les ions ne peuvent plus être dissous et les cristaux formés augmentent, créant un isolement progressif de la matière active des plaques de moins en moins en contact avec l'électrolyte. On parle alors de sulfatation irréversible [30]. Des études expérimentales [20] ont démontré l'importance de la taille des cristaux de sulfate sur la performance électrique de la batterie. Par conséquent, une réduction de la capacité effective et une augmentation de la résistance interne de la batterie sont mises en évidence. Un deuxième phénomène peut intervenir en cas de décharge profonde, il s'agit de l'inversion de polarité. Il apparaît le plus souvent sur les éléments les plus faibles d'une association série d'accumulateurs de 2 V. La polarité est inversée le plus souvent sur la plaque négative où se forme une concentration plus importante de matière active. La tension de l'élément chute brutalement et se stabilise à un premier palier situé entre 0.5 V et 1 V. Si la décharge est maintenue, la tension devient alors négative.

La stratification et la chute de matière active plus connue sous le nom de « shedding » sont les deux autres dégradations qui sont liées au cyclage :

La stratification propre aux batteries ouvertes est le mélange non homogène de l'électrolyte. L'acide a tendance à se concentrer en bas, laissant de l'eau ayant une densité plus faible en haut. La stratification n'est pas un effet du vieillissement en lui-même, mais elle accélère le processus de vieillissement de l'accumulateur par des risques de congélation, d'oxydation et de corrosion de part et d'autre du plan de séparation. Pour remédier à ce problème, le gazage trouve ici son importance car il a pour effet de brasser l'électrolyte liquide.

Lors d'un cyclage brutal de la batterie, le volume de matière active subit des transformations dont l'importance est proportionnelle à la profondeur du cyclage et à l'amplitude des courants intervenant dans le processus. Ces brusques variations entraînent une dislocation de la matière active qui s'accumule en bas des plaques, on parle alors de chute de matière active ou shedding. Cette chute a pour conséquence une diminution de la capacité utile de la batterie ou un court-circuit dans les cas les plus défavorables.

3.3.2 Etat de l'art des modèles de vieillissement

Le processus de vieillissement de la batterie dépend de plusieurs paramètres. La prédiction de la durée de vie d'une batterie devient possible dans le cas où un seul paramètre agit à la fois sur le vieillissement. Il est donc très difficile de mettre en œuvre des tests de vieillissement en laboratoire pour analyser l'interaction entre les paramètres de vieillissement et de les relier à la durée de vie des accumulateurs.

Dans le projet Qualibat [33], des procédures d'essais ont été mises au point et ont rendu possible la prédiction de la durée de vie d'une batterie dans une application où un seul paramètre pouvait intervenir. Cette approche connaît ces limites car on a bien vu qu'un certain nombre de paramètres liés à la dégradation pouvaient se manifester dans la batterie. Pour parvenir à une prédiction crédible de la durée de vie, il est nécessaire de prendre en compte correctement tous les effets du vieillissement et de leurs interactions. Pour cela, il est important de comprendre la liaison entre les conditions d'exploitation, les causes du vieillissement et les paramètres influençant le vieillissement de la batterie.

Le tableau 3.6 présenté ci-dessous décrit et simplifie la compréhension des interactions entre causes et effets de vieillissement. Il met en évidence que certaines causes de vieillissement peuvent à la fois réduire d'un côté le processus de vieillissement et augmenter d'un autre côté le processus de vieillissement. Par exemple à température élevée, la vitesse de corrosion est accélérée et l'évaporation de l'eau est aussi accélérée bien que ce phénomène permet la dissolution des cristaux de sulfate. Par conséquent, le vieillissement dû à la sulfatation est nettement plus faible à forte température.

Il est clair que la difficulté des tests en laboratoire et les interactions des effets de vieillissement impliquent que l'élaboration d'un modèle de vieillissement passe par de nombreuses simplifications, en ignorant les effets mineurs agissant sur la batterie comme la perte d'eau, le shedding et l'autodécharge.

Causes et effets	Effet positif	Effet négatif	Pas d'effet
Décharge profonde		Accélération de la sulfatation, de la corrosion et de la stratification	Pas d'effet sur le shedding, a perte d'eau et l'autodécharge
Charge brutale		Shedding	
Surcharge	Lutte contre la stratification (homogénéisation électrolyte)	Faible durée augmente la corrosion et longue durée influe : le shedding, la perte d'eau et l'autodécharge	
Température	Réduit une forte sulfatation	Accélère la corrosion, la perte d'eau et l'autodécharge	

Tableau 3.6 Interactions entre causes et effets de vieillissements

Dans [34][35], des paramètres associés à la batterie sont utilisés pour généraliser l'étude du vieillissement en vue d'être appliqués pour tout type de batteries à savoir : la tension, le courant, la température et l'état de charge. En fonction de ses paramètres, différentes méthodes sont proposées afin d'établir un modèle qui prédit la durée de vie de la batterie.

Actuellement, trois méthodes sont utilisées dans la littérature. La première regroupe toutes les méthodes basées sur les aspects physico-chimiques des effets de vieillissement de la batterie. La seconde consiste à faire l'étude de la moyenne pondérée de la capacité de la batterie. Enfin, la dernière propose d'étudier les événements responsables de la perte progressive de la durée de vie de la batterie.

3.3.2.1 Modélisation physico-chimique

La modélisation physico-chimique est basée sur une approche en deux étapes. La première étape consiste à regrouper les équations fondamentales de la chimie et des réactions électrochimiques, la loi d'ohm et les processus de diffusion des réactifs afin d'exprimer des conditions locales (température, tension, courant, état de charge, concentration de l'électrolyte) valables en tout point de la batterie et à n'importe quel moment. Dans la deuxième étape, les informations collectées sont utilisées pour évaluer les processus de vieillissement et de leur impact sur les performances de la batterie (figure 3.21).

Afin de modéliser ces conditions locales, différentes techniques sont utilisées. Parmi elles, on peut citer premièrement, la technique dite du premier principe électrochimique : Elle intègre de nombreux facteurs dont la cinétique et les propriétés de transport de masse, les

propriétés thermodynamiques et les propriétés électriques et thermiques des matériaux. Les processus de vieillissement sont donc représentés par tout changement de propriétés ou de dimensionnement par des équations différentielles, par exemple les modèles de Caselitz [36], de Liaw [37], ou encore de Gu [38].

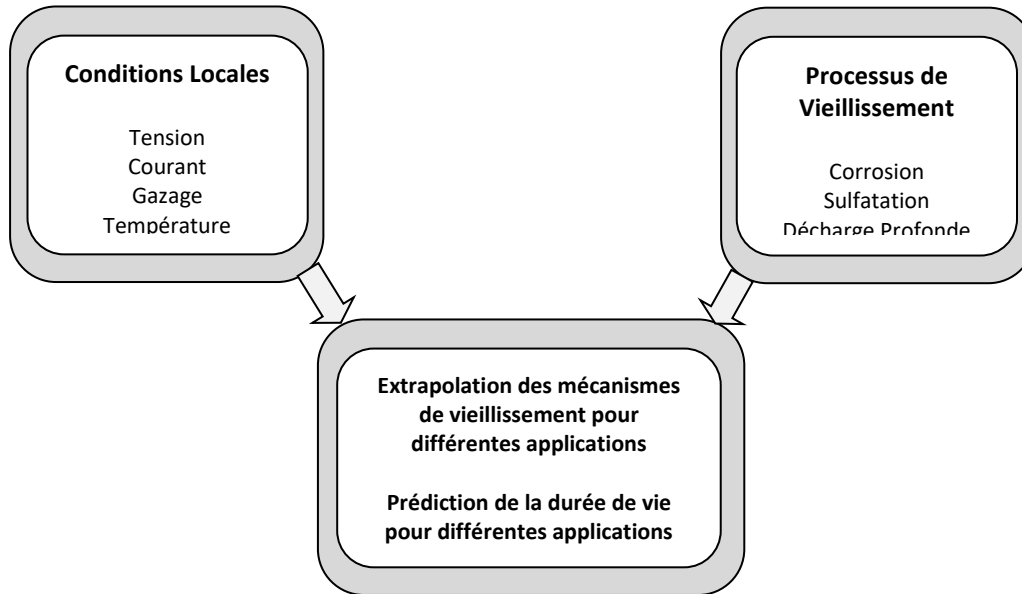


Figure 3.21 Principe de la modélisation physico-chimique

Une deuxième technique utilisée, est celle de la modélisation par circuit équivalent. Chaque élément de la batterie qui contribue au transport des porteurs de charge ou à la chute de tension est représenté par un élément qui constitue un circuit électrique par exemple des sources de tension ou de courant, des résistances, des condensateurs ou des inductances. Le processus de vieillissement dans ce cas est défini par tout changement de valeur des composants du circuit équivalent [39].

L'interpolation et l'extrapolation des résultats d'essais et des données issues des tests sur le terrain peuvent être utilisés pour mesurer la durée de vie des batteries. L'un des premiers modèles construits sur ces principes a été établi par Shepherd [40] mais n'a pas connu de succès car il n'a pas été complètement validé expérimentalement. Cette technique qui relève de données empiriques semble ne pas permettre un aboutissement d'un modèle fiable.

Enfin, une autre méthode : Réseaux de Neurones Artificiels. Cette méthode, basée sur l'apprentissage, consiste à découvrir les relations existant entre les conditions de fonctionnement et les causes de vieillissement, appelées « les entrées », et le processus de vieillissement et la performance de la batterie, appelées « les sorties » [41]. Pour la prédiction de la durée de vie, cette méthode n'est utilisée que lorsqu'il s'agit d'une part de prédiction à court terme et d'autre part lorsqu'il existe des données suffisantes pour former et vérifier les Réseaux Neurones Artificiels.

3.3.2.2 Modélisation par moyenne pondérée de la capacité

Cette méthode est basée sur l'hypothèse suivante à savoir que la quantité d'énergie débitée dépend de la durée de vie et les conditions d'utilisation de la batterie. Il est supposé qu'à des conditions standard, une batterie peut débiter une quantité d'énergie jusqu'à ce que sa durée de vie soit atteinte. Lors d'une application, les écarts obtenus par rapport au résultat dans des conditions standard permettent d'évaluer la durée de vie de la batterie par rapport à des facteurs de pondération propres à l'application. Par exemple, Drouilhet et Johnson [42] ont utilisé cette approche en choisissant comme facteur de pondération la profondeur de décharge et la quantité d'énergie débitée en faisant des essais à fort courant pendant une certaine durée. Pour sélectionner un type de batterie pour un système d'énergie renouvelable où la batterie devrait être exploitée à des courants assez élevés pendant une certaine durée. Un autre exemple d'utilisation de cette méthode a été présenté dans [43] pour une application à un système photovoltaïque avec la température, la tension et l'état de charge comme facteurs de pondération. Actuellement, des études sont en cours afin d'incorporer des facteurs de pondération comme la concentration de l'électrolyte, la densité de courant et la tension en fin de charge.

3.3.2.3 Modélisation par évènements

Cette approche est souvent utilisée à des fins de planification, de conception et d'estimation de la durée de vie des composants. Dans de nombreux domaines de la mécanique, les évènements axés sur un modèle de vieillissement sont utilisés en se basant sur les courbes de Wöhler [44]. Ces courbes sont associées à une accumulation d'énergie qui est dissipée à l'intérieur du matériau et conduit à des changements progressifs de la structure. Aujourd'hui deux types de courbes de Wöhler sont utilisés pour estimer la durée de vie de la batterie :

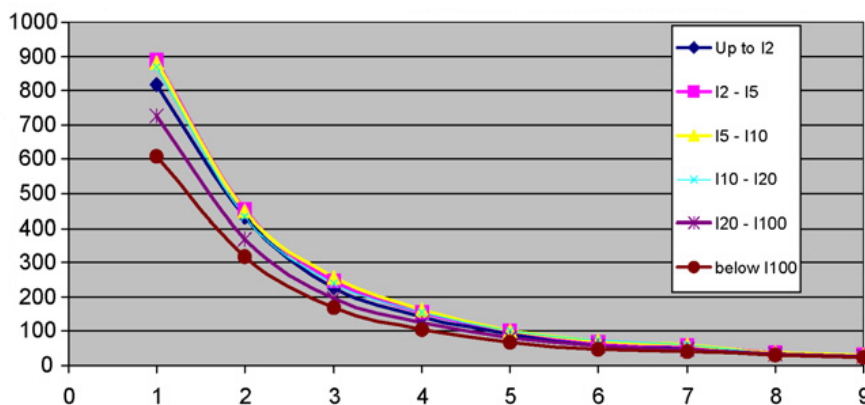


Figure 3.22 exemple de courbe de Wöhler

- La courbe indiquant le nombre de cycles d'une batterie en fonction de la profondeur de décharge jusqu'à la fin de sa durée de vie pour différents régimes de courant. Cette courbe est donnée par la plupart des fabricants de batteries (figure 3.22).
- La courbe illustrant la durée de vie de la batterie en fonction de la tension ou de la température.

Néanmoins, ces deux courbes ainsi que toutes celles de Wöhler sont qualifiées de courbes à une dimension car un seul paramètre est utilisé comme événement ou cause de vieillissement, laissant les autres à des conditions de fonctionnement constantes. Dans le cas de la batterie, pour des applications réelles, les études sur une dimension ne permettent pas une description correcte des processus de dégradation de la batterie. Des hypothèses sont faites pour améliorer cette méthode, et en utilisant des équations mathématiques complexes afin de prendre en considération un certains nombres d'évènements.

3.3.2.4 Comparaison des différentes méthodes

La vérification d'un modèle qui prédit la durée de vie d'une batterie est très difficile et demande beaucoup de temps [45]. Cette vérification ne devient possible que si la batterie est bien caractérisée lorsqu'elle est neuve. C'est-à-dire lorsque les données comme la tension, le courant et la température de fonctionnement sont disponibles. Les techniques utilisées pour vérifier et valider ces trois catégories de modèle différent considérablement (Tableau 3.7).

La méthode physico-chimique exige une connaissance de l'interaction entre les mesures électrochimiques et physiques (variables d'état : résistance, tension, état de charge, température, ...) et les processus de vieillissement (difficiles d'accès). Cette approche repose sur une modélisation détaillée qui permet la séparation des effets de vieillissements contrairement aux autres méthodes. Ce modèle nécessite un calibrage. Une fois calibré, le modèle décrit parfaitement l'évolution de la performance de la batterie au cours du temps et peut prédire la durée de vie de la batterie. L'application de la méthode physico-chimique à d'autres types de batteries est très simple mais requiert des paramètres de conception appropriés et de résultats sur leurs processus de vieillissement.

Concernant la méthode par moyenne pondérée de la capacité, l'approche est totalement différente. Les facteurs de pondération ne peuvent être obtenus par des équations de base mais doivent être acquis différemment. Les données issues des mesures de courant, tension, température sont analysées et mises en corrélation avec les processus de vieillissement. Malheureusement, cette méthode trouve ses limites pour l'adaptation vers d'autres types de batteries car les processus de vieillissement n'agissent pas forcément de la même manière, comme par exemple le processus de stratification.

Actuellement, le modèle axé sur les événements est utilisé pour prédire la durée de vie d'un système mais il est confronté à des conditions d'exploitation qui ne sont pas maîtrisées totalement. Par conséquent, il nécessite une classification des événements qui interviennent tout au long d'une durée de vie. Dans le cas de la batterie, des mesures ne sont disponibles que pour certains évènements. Pour les autres, il est possible de les déterminer en laboratoire, mais ces études sont très coûteuses et durent très longtemps. En collectant toutes ces informations, cette méthode peut prédire la durée de vie de la batterie et peut être appliquée pour d'autres types de batteries.

Méthodes	Identification des paramètres	Précision et qualité	Complexité et vitesse de résolution	Application vers d'autres batteries
Physico-chimique	Expériences en laboratoires et littérature	Maximum Information détaillée	Très élevée Vitesse lente	Nécessité d'avoir des paramètres appropriés
Moyenne pondérée	Données issues de tests et d'expertises	Moyenne Optimisation des conditions d'exploitation	Moyenne Moyenne	D'autres effets de vieillissements doivent être étudiés
Événements	Données issues d'expertises	Faible Manque de corrélation	Faible Très élevée	Possible avec d'autres analyses

Tableau 3.7 comparaison de différentes méthodes de vieillissement

3.4 Conclusion du chapitre

Nous avons essayé dans ce chapitre de donner un aperçu de la variété des solutions technologiques permettant d'optimiser les batteries en vue du domaine d'application visé. Cet éventail a été élargi avec la mise sur le marché des batteries étanches à recombinaison accélérée : gain en souplesse d'utilisation et en densité de puissance, en particulier pour une plus grande vitesse de charge.

Nous avons listé un certain nombre de voies ouvertes à des recherches pouvant amener des progrès sur des aspects de fonctionnement non parfaitement élucidés, aspects auxquels on sera amenés éventuellement à s'intéresser dans l'étude expérimentale du chapitre 4.

- Présentation d'un mécanisme peu exploré de recombinaison directe hydrogène oxygène. En parallèle nous avons présenté une analyse synthétique des phénomènes d'hydrolyse directement applicable à des modèles de simulation.
- L'analyse détaillée de la diffusion des porteurs HSO_4^- et les conséquences sur les caractéristiques électrochimiques de la batterie (y compris en fort signal)
- L'importance et la mauvaise connaissance du mode d'évolution de la phase gel $\text{PbO}(\text{OH})_2$ à l'électrode positive. Notre intuition est que la capacité dite de double couche de l'électrode positive pourrait être associée à une charge stockée dans cette phase.
- Nous argumentons l'utilisation systématique de circulation interne d'électrolyte dans les batteries à électrolyte libre stationnaires pour améliorer significativement les performances en puissance.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] Gabriel Plassat, « Tomes 1. Les technologies des moteurs de véhicules lourds et leurs carburants », in *Chapitre 9. Les véhicules hybrides*, ADEME Edition 2012
- [2] T. B. Reddy et D. Linden, *Handbook of Batteries, 4th Ed.* 2011.
- [3] L. A. Yolshina, V. B. Malkov, et A. N. Yolshin, « The influence of formation conditions on the electrochemical behavior of lead oxide in sulfuric acid solution », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 1, p. 36-41, 2009.
- [4] Guillaume DILLENSEGER, « Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2004.
- [5] F. Storck, « Effet de la compression et de l'ajout d'additifs sur l'amélioration des performances d'un accumulateur au plomb », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [6] IEA Task 3, www.task3.pvps.iea.org, « Evaluation of energy storage devices in SAPV ».
- [7] L. T. Lam, H. Ceylan, N. P. Haigh, T. Lwin, et D. A. J. Rand, « Influence of residual elements in lead on oxygen- and hydrogen-gassing rates of lead-acid batteries », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 14, p. 4494-4512, juill. 2010.
- [8] D. Pavlov, B. Monahov, A. Kirchev, et D. Valkovska, « Thermal runaway in VRLAB—Phenomena, reaction mechanisms and monitoring », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 1, p. 689-704, juill. 2006.
- [9] J. K. Whear, « Separator profile selection for optimal battery performance », *J. Power Sources*, vol. 177, n° 1, p. 226–230, février 2008.
- [10] E. M. L. Valeriote, A. Heim, et M. S. Ho, « Variables affecting the deep-cycling characteristics of expanded-grid lead/acid battery plates », *J. Power Sources*, vol. 33, n° 1, p. 187-212, juill. 1991.
- [11] P. T. Moseley, « High rate partial-state-of-charge operation of VRLA batteries », *J. Power Sources*, vol. 127, n° 1-2, p. 27–32, mars 2004.
- [12] D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear, C. T. J. Low, F. C. Walsh, et R. G. A. Wills, « A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode », *J. Power Sources*, vol. 180, n° 1, p. 630-634, 2008.
- [13] H. Wang *et al.*, « Study on the microstructure and electrochemical properties of lead-calcium-tin-aluminum alloys », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 1, p. 111-118, 2009.
- [14] H. Li *et al.*, « Study on the microstructure and electrochemical properties of lead-calcium-tin-aluminum alloys », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 1, p. 111-118, juin 2009.
- [15] N. Bui, P. Mattesco, P. Simon, et N. Pébère, « Fundamental research on the role of alloying tin as a means to eliminate the passivation phenomena in lead/acid batteries. », *J. Power Sources*, vol. 73, n° 1, p. 30-35, mai 1998.
- [16] D. P. Boden, « Comparison of methods for adding expander to lead-acid battery plates—advantages and disadvantages », *J. Power Sources*, vol. 133, n° 1, p. 47-51, mai 2004.
- [17] Z. Takehara, « Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery », *J. Power Sources*, vol. 85, n° 1, p. 29-37, janv. 2000.
- [18] A. Kirchev, A. Delaille, M. Perrin, E. Lemaire, et F. Mattera, « Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications: Part II. Impedance of the positive plate revisited », *J. Power Sources*, vol. 170, n° 2, p. 495-512, juill. 2007.

- [19] L. T. Lam et R. Louey, « Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 1140-1148, août 2006.
- [20] D. Pavlov, A. Kirchev, M. Stoycheva, et B. Monahov, « Influence of H₂SO₄ concentration on the mechanism of the processes and on the electrochemical activity of the Pb/PbO₂/PbSO₄ electrode », *J. Power Sources*, vol. 137, n° 2, p. 288–308, 2004.
- [21] L. T. Lam, H. Ozgun, L. M. D. Cranswick, et D. A. J. Rand, « Pulsed-current formation of tetrabasic lead sulfate in cured lead/acid battery plates », *J. Power Sources*, vol. 42, n° 1, p. 55-70, janv. 1993.
- [22] A. Winsel, E. Voss, et U. Hullmeine, « The aggregate-of-spheres ('Kugelhaufen') model of the PbO₂/PbSO₄ Electrode », *J. Power Sources*, vol. 30, n° 1, p. 209-226, mars 1990.
- [23] D. Pavlov, « Suppression of premature capacity loss by methods based on the gel—crystal concept of the PbO₂ electrode », *J. Power Sources*, vol. 46, n° 2, p. 171-190, oct. 1993.
- [24] L. T. Lam *et al.*, « Pulsed-current charging of lead/acid batteries — a possible means for overcoming premature capacity loss? », *J. Power Sources*, vol. 53, n° 2, p. 215-228, févr. 1995.
- [25] M. Thele, E. Karden, E. Surewaard, et D. U. Sauer, « Impedance-based overcharging and gassing model for VRLA/AGM batteries », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 953–963, août 2006.
- [26] F. Miomandre, S. Sadki, et P. Audebert, *Électrochimie : Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés Ed. 3*. Dunod.
- [27] D. Pavlov, « Thermal phenomena during operation of the oxygen cycle in VRLAB and processes that cause them », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 964-976, août 2006.
- [28] A. Kirchev, M. Perrin, E. Lemaire, F. Karoui, et F. Mattera, « Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications: Part I. Factors influencing the mechanism of the pulse charge of the positive plate », *J. Power Sources*, vol. 177, n° 1, p. 217-225, févr. 2008.
- [29] « Stratification Batteries Expert ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.batteriesexpert.com/fr/conseils-eclairs/stratification>. [Consulté le: 19-oct-2016].
- [30] F. Mattera, D. Desmettre, J. L. Martin, et P. Malbranche, « Characterisation of photovoltaic batteries using radio element detection: the influence and consequences of the electrolyte stratification », *J. Power Sources*, vol. 113, n° 2, p. 400-407, janv. 2003.
- [31] J. Schiffer, D. U. Sauer, H. Bindner, T. Cronin, P. Lundsager, et R. Kaiser, « Model prediction for ranking lead-acid batteries according to expected lifetime in renewable energy systems and autonomous power-supply systems », *J. Power Sources*, vol. 168, n° 1 SPEC. ISS., p. 66–78, 2007.
- [32] A. Jossen, J. Garche, et D. U. Sauer, « Operation conditions of batteries in PV applications », *Sol. Energy*, vol. 76, n° 6, p. 759–769, 2004.
- [33] S. M. D. Demette G.Mattera, P.Malbrahance, *Qualibat : investigations for a quicker assessment of lifetime and other key characteristics of photovoltaic batteries*. Publishable final report, 2000.
- [34] Y.-H. Sun, H.-L. Jou, et J.-C. Wu, « Auxiliary diagnosis method for lead-acid battery health based on sample entropy », *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, n° 9, p. 2250-2256, sept. 2009.
- [35] D. U. Sauer et H. Wenzl, « Comparaison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems. Using lead-acid batteries as example », *J. Power Sources*, vol. 176, p. 534-546, 2008.
- [36] P. Caselitz, « Physikalisches modell fur starterbatterien zur bordnetzsimulation von kraftfahrzeugen », *VDI-Berichte*, n° 1287, p. 219–228, 1996.

- [37] B. Y. Liaw, K. P. Bethune, et X. G. Yang, « Advanced integrated battery testing and simulation », *J. Power Sources*, vol. 110, n° 2, p. 330-340, Août 2002.
- [38] et al. W.B. Gu, « Numerical modelling of coupled electrochemical and transport process in lead-acid batteries », *J. Electrochem Soc.*, vol. 144, p. 203–205, 1997.
- [39] et al. P. Lundsager, « Development of battery lifetime models for energy storage systems in renewable energy systems », *Proc. Store Conf. Aix-En-Provence*, oct. 2003.
- [40] C. . Shepherd, « Design of primary and secondary cells II. an equation describing battery discharge. », *J Electrochem Soc*, vol. 112, p. 57, 1965.
- [41] C. C. Chan, E. W. C. Lo, et S. Weixiang, « The available capacity computation model based on artificial neural network for lead-acid batteries in electric vehicles », *J. Power Sources*, vol. 87, n° 1-2, p. 201–204, avril 2000.
- [42] S. Drouilhet, B. L. Johnson, S. D. P. E, et L. Johnson, *A Battery Life Prediction Method for Hybrid Power Applications*. .
- [43] G. B. H. Puls D.Sauer, « Least cost planning for autonomous energy supply systems », *Proc. 10th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, oct. 2001.
- [44] K. Seidel, « Eine theorie der Wohlerkurve », *Forschtr-Berichte VDI-Z*, n° 39, 1978.
- [45] J. Schiffer, D. U. Sauer, H. Bindner, T. Cronin, P. Lundsager, et R. Kaiser, « Model prediction for ranking lead-acid batteries according to expected lifetime in renewable energy systems and autonomous power-supply systems », *J. Power Sources*, vol. 168, n° 1, p. 66–78, mai 2007.

Chapitre 4 - Modélisation et Expérimentation

Ce chapitre constitue la synthèse et l'aboutissement du travail d'analyse théorique du fonctionnement de la batterie et sa traduction sous forme de modèle opérationnel (paragraphe 4.1.3).

Des compléments spécifiques en termes de modélisation sont apportés, en particulier la simulation en éléments discrets des équations de diffusion (paragraphe 4.1.2), et un modèle semi-empirique de variation du courant d'activation (paragraphe 4.1.4.3).

Globalement, on peut identifier trois « fonctions » principales : diffusion, activation, hydrolyse. Ces fonctions sont interconnectées, mais nous nous sommes efforcés de les introduire successivement sous forme approximativement découplée.

Pour obtenir des valeurs réalistes des paramètres du modèle, nous nous sommes appuyés, si possible, sur des valeurs disponibles de constantes physique, le plus souvent complétées à partir des expériences préliminaires (paragraphe 4.1.4).

Ceci nous a permis de finaliser (paragraphe 4.2) et de simuler (paragraphe 4.3 et 4.4) un modèle complet de la batterie, outil à la fois de synthèse et d'investigation permettant de mettre l'accent, comme on avait commencé à le faire au chapitre 3, sur un certain nombre de points importants à approfondir.

D'un point de vue pratique, nous avons insisté sur les avantages indéniables que peut apporter un dispositif de circulation de l'électrolyte pour les performances de la batterie (outre le caractère indispensable pour un suivi fiable de son état). C'est d'autant plus vrai pour le modèle étudié, bien adapté au stockage pour les énergies renouvelables, si on veut tirer tout les bénéfices d'une réserve d'électrolyte hors de l'espace inter-électrodes.

La définition précise des différents types de surtension ouvrirait la voie à une présentation approchée simple des pertes de la batterie, à laquelle nous avons renoncé pour raisons de volume du manuscrit. Soulignons au moins que les pertes ohmiques ne jouent qu'un rôle très accessoire dans un tel bilan. C'est un des domaines où l'agitation de l'électrolyte apporte une amélioration importante.

Chapitre 4 - Modélisation et Expérimentation	4-1
4.1 Dispositif expérimental et étude préliminaire.....	4-4
4.1.1 Dispositif expérimental	4-4
4.1.1.1 Batterie étudiée.....	4-4
4.1.1.2 Alimentation commandable numériquement.....	4-5
4.1.1.3 Carte d'acquisition et interface programmable	4-6
4.1.1.4 Dispositifs annexes : pompe de circulation, batterie de référence.....	4-8
4.1.1.5 Schéma global du montage expérimental.....	4-10
4.1.2 Structuration de base du modèle électrochimique	4-12
4.1.2.1 Tensions d'équilibre et surtensions de diffusion (réactions principales).....	4-12
4.1.2.2 Structure de base du modèle et conventions utilisées	4-15
4.1.3 Paramètres initiaux prédéterminés.....	4-18
4.1.3.1 Paramètres de conduction	4-18
4.1.3.2 Paramètres de diffusion des porteurs majoritaires.....	4-19
4.1.3.3 Hydrolyse hors échanges atmosphériques – Paramètres de diffusion des gaz	4-25
4.1.3.4 Echanges avec l'atmosphère - Compléments Hydrolyse.....	4-27
4.1.3.5 Paramètres d'activation (en émission) - Hydrolyse en présence de surcharge	4-34
4.1.4 Expériences préliminaires	4-44
4.1.4.1 Tensions de référence (Nernst et pont) : Analyse essai de charge	4-44
4.1.4.2 Paramètres de la surtension d'activation et double couche.....	4-48
4.1.4.3 Mesures des courants d'hydrolyse en surcharge	4-54
4.2 Modélisation.....	4-57
4.2.1 Modèles de simulation de la diffusion.....	4-57
4.2.1.1 Approximation de la ligne par réseau R, C	4-57
4.2.1.2 Modèle pour la diffusion des porteurs majoritaires	4-60
4.2.1.3 Modèle simplifié pour la diffusion des gaz d'hydrolyse	4-65
4.2.2 Schéma équivalent électrochimique global	4-69
4.2.2.1 Simplifications du schéma électrochimique.....	4-69
4.2.2.2 Schéma équivalent final de simulation.....	4-73
4.3 Simulations.....	4-80
4.3.1 Diffusion seule (calcul hors hydrolyse et i_{F1}).....	4-80
4.3.1.1 Profil de concentration	4-80
4.3.1.2 Pseudo-tension de diffusion.....	4-83
4.3.1.3 Tensions de diffusion en décharge.....	4-86
4.3.1.4 Tensions de diffusion en charge	4-91
4.3.2 Simulations diffusion et activation (hors hydrolyse).....	4-95
4.3.2.1 Etude des transitoires de commutation.....	4-95

4.3.2.2 Comparaison de différents types de surtensions.....	4-95
4.3.3 Simulations avec hydrolyse.....	4-99
4.3.3.1 Modes de simulation.....	4-99
4.3.3.2 Simulations avec hydrolyse comme « réaction secondaire ».....	4-99
4.5 Conclusion du chapitre.....	4-101
Bibliographie du chapitre 4.....	4-102

4.1 Dispositif expérimental et étude préliminaire

4.1.1 Dispositif expérimental

4.1.1.1 Batterie étudiée

Le dispositif étudié est une batterie plomb-acide de type tubulaire à plaques planes de 500 Ah.

C'est une batterie ouverte avec une importante réserve d'électrolyte, appréciée pour sa robustesse et sa longévité dans des conditions d'utilisation souvent difficile (maintenance aléatoire), à un coût très avantageux.

Disposition et dimensions des plaques

L'accumulateur est formé d'un empilement de plaques positives et négatives : 6 positives, 7 négatives (plaques négatives aux deux extrémités de la pile) :

Il y a ainsi 12 espaces inter-plaques.

L'épaisseur des plaques est de 2mm, l'espace inter-électrodes de :

$$\ell = 6 \text{ mm.}$$

Les dimensions des plaques sont : haut =30cm larg.=18cm soit une surface $s = 540\text{cm}^2$. La surface totale d'échange est ainsi (pour 12 espaces inter-électrodes) :

$$S = 12.s = 6480\text{cm}^2$$

Le volume inter-électrode est donc (longueurs en dm) :

$$\mathcal{V}_\ell = S.\ell = 64,8*0,06 = 3,9 \text{ litres (dm}^3\text{)}$$

Electrolyte – Capacité des plaques et de l'électrolyte

Le volume total d'électrolyte (au niveau moyen) est de :

$$\mathcal{V} = 7.5 \text{ litres.}$$

On remarque que c'est pratiquement le double du volume inter-électrodes \mathcal{V}_ℓ .

La capacité nominale de la batterie, donnée par le constructeur est de :

$$Q_{\text{Nh}} = 500\text{Ah.}$$

Capacité de l'électrolyte à pleine charge. La densité de l'électrolyte à pleine charge donnée par le constructeur est en standard $d = 1,25$, correspondant à une concentration $c_{\text{N0}} = 4.4$ mole/litre. Concernant le rendement faradique on obtient, à chaque électrode, 1 ion HSO_4^- pour 2 électrons, donc globalement 1 ion pour un électron, donc une mole par Faraday (96500 coulomb, ou 26.8 Ah). La capacité théorique correspondant à la totalité de l'électrolyte serait :

$$Q_{\text{hel0}} = \mathcal{V}_\ell c_{\text{Nc}}.26.8 = 7,5*4,4*26,8 = 885 \text{ Ah}^1.$$

¹ Notons que pour le seul volume inter-électrodes \mathcal{V}_ℓ , on obtient 460 Ah

En pratique, la concentration observée à pleine charge sur la batterie testée est de $c_N \approx 3$ mole/litre, ce qui conduirait à :

$$c_N \approx 3 \quad Q_{hel} \approx 600 \text{ Ah.}$$

Capacité des plaques. Pour les plaques avec une valeur typique de densité de 0.08 Ah/cm^2 , on obtiendrait l'ordre de grandeur de capacité

$$Q_{hp} \approx 0.08 * 6500 = 520 \text{ Ah.}$$

Remarques :

- avec les données du constructeur, on trouve que la capacité totale de l'électrolyte est largement excédentaire. Ceci est cohérent avec le fait que, sans agitation, l'électrolyte « déporté » hors des plaques est difficile à mobiliser (grande constante de temps, en accord avec la loi de Peucker : la capacité nominale est définie pour une durée de cycle de 10h). La limite de capacité en décharge lente est alors fixée par les plaques².
- Sur la batterie testée la concentration est plus faible (éventuellement pour limiter l'hydrolyse dans la perspective d'utilisation à température plus élevée). La capacité nominale de 500Ah correspondrait à une décharge de l'électrolyte à 80%, qui ne pourrait être obtenue en 10h sans agitation.

4.1.1.2 Alimentation commandable numériquement

Caractéristiques de l'alimentation

C'est un générateur de courant/tension continu de la marque LAMBDA la série Gen8-90 pouvant délivrer jusqu'à 90 A sous 8 volts.

La source est flottante, avec une masse électrique séparée pour la commande. Elle peut fonctionner en mode tension ou en mode courant.

L'utilisation est possible avec un signal de forme arbitraire, moyennant une interface convenable de programmation: voir 4.1.1.3.

Remarque : artifice pratique pour la mesure en décharge.

L'alimentation utilisée **ne fonctionne que dans le premier quadrant** (courant et tension positifs), ce qui convient pour les mesures en charge, par connexion directe sur la batterie.

Pour les essais à courant imposé en décharge, on croise les connexions de l'alimentation pour autoriser un courant négatif, mais l'alimentation devant nécessairement débiter sur une tension négative, on doit recourir à un dispositif ad'hoc. Ceci est obtenu en branchant en série avec la batterie de +2 volts une « contre-tension » de -4 volts, conduisant à une tension vue par l'alimentation de l'ordre de -2 volts³.

² En décharge lente, avec agitation, on a effectivement observé une inversion de polarité à l'électrode négative, correspondant à l'épuisement de la matière active.

³ La contre-tension est obtenue par quatre batteries identiques à la batterie étudiée, branchées en série/parallèle : branchement série par deux pour atteindre 4 volts, branchement parallèle par paire de 2 batteries pour tenir un essai de décharge complète sans variation excessive de tension. Les contre-batteries sont en charge pendant l'essai et doivent donc être préalablement déchargées.

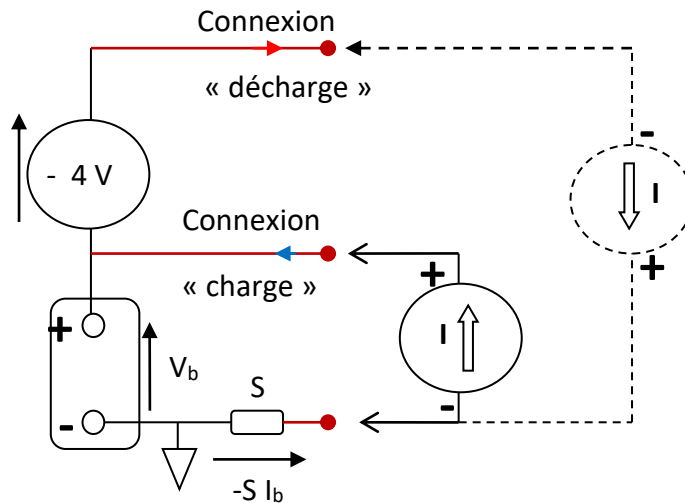


Figure 4.1 : *Artifice de connexion de l'alimentation en décharge*

Pour des essais à polarité variable, on peut utiliser simultanément l'alimentation programmable, en charge par exemple, et une alimentation à courant fixe en décharge qui assure un *décalage d'échelle*. Une souplesse supplémentaire peut être obtenue par un relais permettant de programmer la déconnexion de l'alimentation auxiliaire.

4.1.1.3 Carte d'acquisition et interface programmable

Carte d'acquisition entrée/sortie

Le banc de mesure est entièrement contrôlé par un PC via une interface de commande qui assure le pilotage de l'alimentation et le stockage des données numérisées sur le disque dur de l'ordinateur.

Cet interfaçage est assuré par une carte d'acquisition National Instrument nouvelle génération de la série M, NI-PCI-6289, enfichable dans le PC. On lui a associé :

- Au point de vue matériel, un circuit externe pré-cablé avec prises BNC standard pour les entrées et sorties analogiques et switches de configurations, avec une « masse interface » commune (reliée au PC). Les entrées peuvent être configurées par les switches en di-symétrique (reliée à la masse interface) ou en flottant.
- Une interface logicielle Labview implanté sur le PC, qui donne accès à la configuration de la fréquence d'échantillonnage, au gain du préamplificateur, au volume de stockage des données et à la pré-configuration du filtre passe bas anti-repliement destiné à filtrer le bruit électrique avant échantillonnage.

Interface programmable Labview/MATLAB

Nous avons développé à partir de Labview une interface programmable qui permet de commander les entrées et les sorties du banc de test. Labview est un logiciel de

programmation constitué de deux interfaces. L'interface avant dite « de commande » et l'interface arrière dite « de programmation » à base de schéma bloc prédéfini. L'avantage d'utiliser Labview est qu'il est dans un premier temps compatible avec Matlab ce qui nous facilite la programmation *des signaux de consignes qui peuvent avoir une forme arbitraire*.

La plus-part des mesures concerne les évolutions à long terme des signaux, la fréquence d'échantillonnage étant fixée à un Hertz pour limiter le volume des enregistrements (avec un filtre anti-repliement aux environs de 0.5 Hz). La carte interface autorise des fréquences d'échantillonnage supérieures à 10Khz.

Signaux préprogrammés (exemples):

La plus part des mesures a été faite à partir de variations par échelon : charge à courant constant avec périodes de repos, variation de courant en escalier. La souplesse de programmation offre nombre d'autres possibilités, dont on donne quelques exemples. Etude d'impédance multifréquence, en exploitant le fondamental et les harmoniques d'un courant en créneau (figure 4.2). Utilisation de brefs retours à zéro du courant pour mesurer la résistance (variations instantanées correspondantes de la tension (figure 4.3). Variation lente en dent de scie pour explorer la surtension d'activation (figure 4.4).

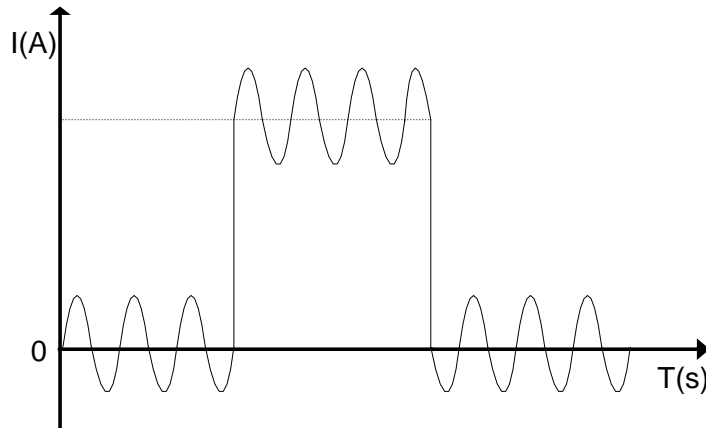


Figure 4.2 : *Forme de consigne du courant pour une étude d'impédance*

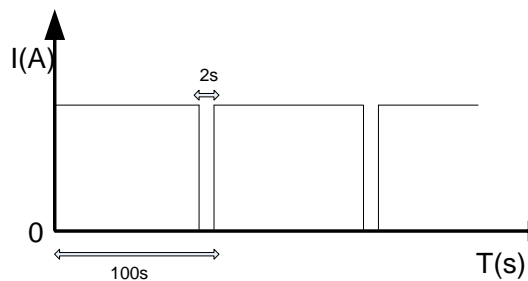


Figure 4.3 : *Discontinuité en courant pour suivre évolution résistance en fonction de l'état de charge*

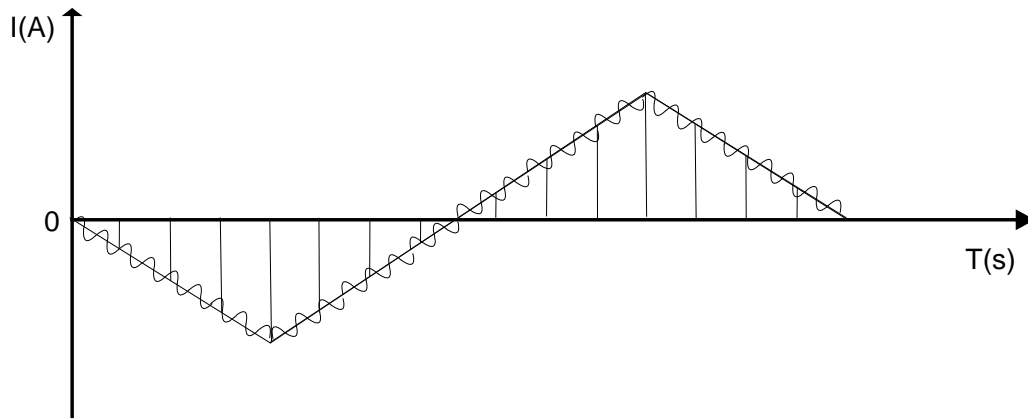


Figure 4.4 : *Courant pour explorer la surtension d'activation*

4.1.1.4 Dispositifs annexes : pompe de circulation, batterie de référence

Dispositif de circulation de l'électrolyte

On dispose d'une pompe volumétrique Jesco de type « Minidos A » à débit réglable manuellement, avec un maximum de 8 litre/heure. Compte tenu du faible espace disponible entre le bac et l'extérieur des plaques, la circulation se fait dans des tubes PVC souples de faible diamètre (diamètre 4mm). Les pertes de charges restent faibles compte tenu du faible débit.

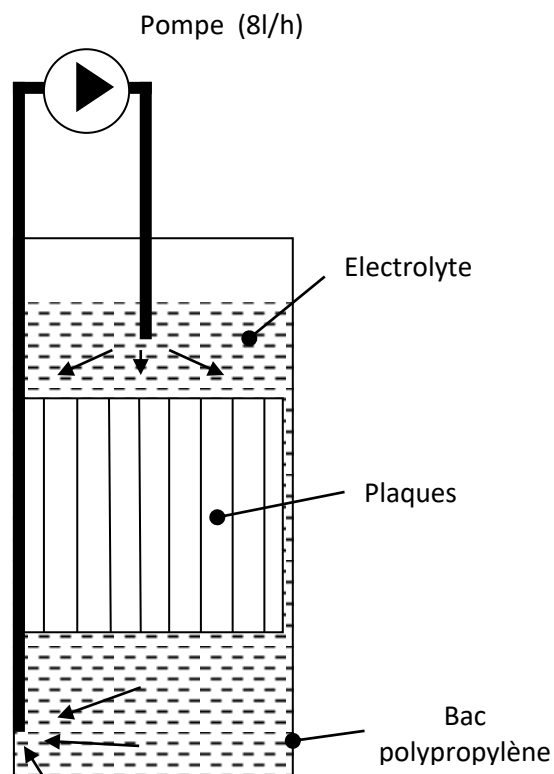


Figure 4.5 : *Dispositif de circulation de l'électrolyte*

Tous les essais avec agitation sont faits au débit maximal, qui correspond au renouvellement de l'électrolyte ($\mathcal{V} = 8$ litres) en 1h. Le volume inter-électrodes (4 litres) est balayé en ½ heure, correspondant à la hauteur $h=30$ cm des plaques, soit une vitesse de déplacement de 1mm/s.

Débit de la pompe (en vitesse maximale) : 8l/heure

Temps de renouvellement complet de l'électrolyte : $T = 1$ heure

Vitesse de circulation entre les plaques : 1mm/s

Remarque. L'objectif principal initial était de remédier à la stratification, en évitant l'accumulation d'acide concentré au fond du bac. Ceci justifie la disposition avec aspiration au fond du bac et rejet en haut des plaques, créant un mouvement du haut vers le bas entre les plaques. Compte tenu de l'importance de la convection naturelle du bas vers le haut en présence de gazage, il serait plus judicieux d'inverser le sens de circulation pour éviter que les deux mécanismes puissent se contrarier.

Utilisation d'une batterie de référence avec pont électrolytique

L'idée d'utilisation d'une batterie de référence identique à la batterie étudiée, avec connexion par un pont électrolytique, a été empruntée à [1], selon le schéma de principe indiqué figure 4.6. Le pont électrolytique « idéal » est censé réaliser l'égalité des « potentiels d'électrolyte » des deux batteries.

Les deux batteries étant placées côte à côte, le pont est réalisé par un tube de verre en U rempli de solution électrolytique, immobilisée par un gel ou un matériau poreux de façon à bloquer la convection.

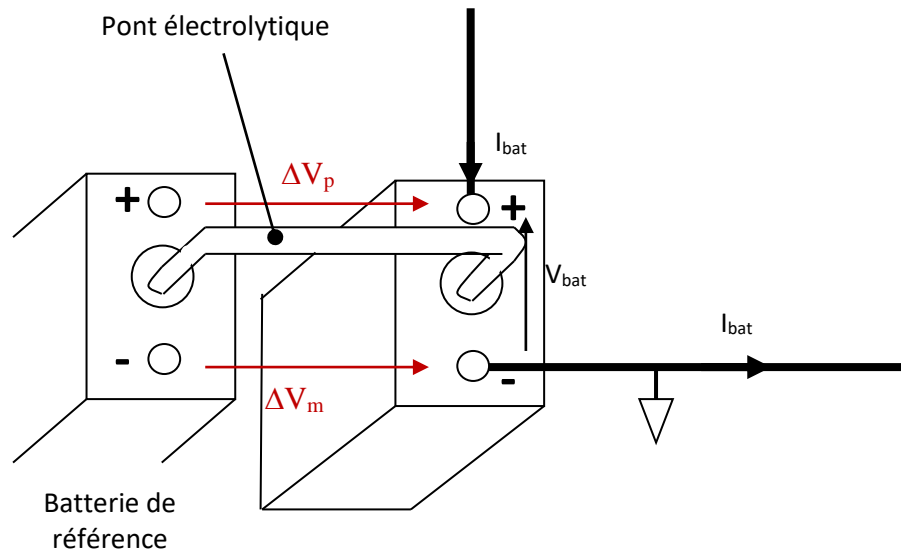


Figure 4.6 : Utilisation d'une batterie de référence avec pont électrolytique pour accéder séparément aux tensions d'électrodes V_m et V_p .

On désigne par V_m et V_p les tensions d'électrode par rapport à l'électrolyte pour la batterie étudiée, par V_{mR} et V_{pR} les tensions correspondantes pour la batterie de référence. Les tensions de l'électrolyte étant fixées au même niveau par le pont supposé idéal, de façon quelque peu simpliste, les tensions ΔV_m et ΔV_p observée entre les bornes homologues des deux batteries sont :

$$\begin{cases} \Delta V_m = V_m - V_{mR} \\ \Delta V_p = V_p - V_{pR} \end{cases} \quad (4.1)$$

Les tensions V_{mR} et V_{pR} étant constantes le montage permet bien d'accéder séparément aux variations des tensions internes d'électrode V_m et V_p .

Ce sont les électrodes de la batterie de référence, associées au pont électrolytique, qui jouent le rôle d'électrodes de référence (une électrode différente pour chacune des bornes plus et moins). C'est le point de la batterie étudiée où plonge l'extrémité du pont qui constitue le point de mesure, commun aux deux sondes.

Le problème est qu'en présence de courant, et donc d'un gradient de concentration, le « potentiel de l'électrolyte » n'est pas constant dans la batterie : du fait des chutes ohmiques (pour une part quasi-négligeable) mais surtout de la tension de diffusion, correspondant grossièrement au potentiel chimique des ions H^+ (converti en électronvolts). C'est ce problème qui est discuté ci-dessous au paragraphe 4.1.2.1, en relation avec les options pour la réalisation du pont électrolytique : nous avons choisi finalement un pont non « idéal », constitué tout simplement d'acide sulfurique, dont le comportement est mieux maîtrisable.

Test sur le pont. L'augmentation de résistance du pont se traduit par l'apparition de tensions de plus en plus bruitées et erratiques. Pour tester le pont on y fait circuler un courant d'une dizaine de microampère en connectant à la borne négative de la batterie de référence une résistance de $1M\Omega$ reliée à une tension d'une dizaine de volts et l'on observe la variation correspondante de tension entre bornes homologues des deux batteries. En état normal, la résistance du pont doit être inférieure au kilo-ohm, soit une variation inférieure à 10mV.

4.1.1.5 Schéma global du montage expérimental

On a représenté figure 4.7 le plan de connexions analogique, pour l'option charge de la batterie, avec commande analogique de la source.

Une attention particulière doit être apportée au mode de connexion, pour préserver l'intégrité du matériel (attention aux connexions de masse) et la qualité des signaux : les signaux sont acheminés par câbles coaxiaux blindés, en exploitant les options de connexion différentielle des entrées sur la carte d'interface. On utilise :

- Une sortie analogique di-symétrique vers l'interface de commande de la source, avec liaison de masses (entre masse analogique de la carte interface et masse isolée de l'entrée commande de l'alimentation)
- Une entrée analogique di-symétrique pour la mesure du courant, avec liaison entre la masse du montage (pôle moins de la batterie étudiée) et la masse analogique de la carte interface.

- Deux entrées flottantes pour la mesure des tensions différentielle plus et moins, en plaçant les connexions haute impédance du côté de la batterie de référence « flottante »

Une attention particulière doit être portée sur la qualité des connexions, qui ont tendance à s'oxyder sous l'effet de l'acide.

La carte dispose de sorties binaires programmables, qui peuvent être utilisées pour des commandes de relais (commande pompe, connexion alim fixe, ...).

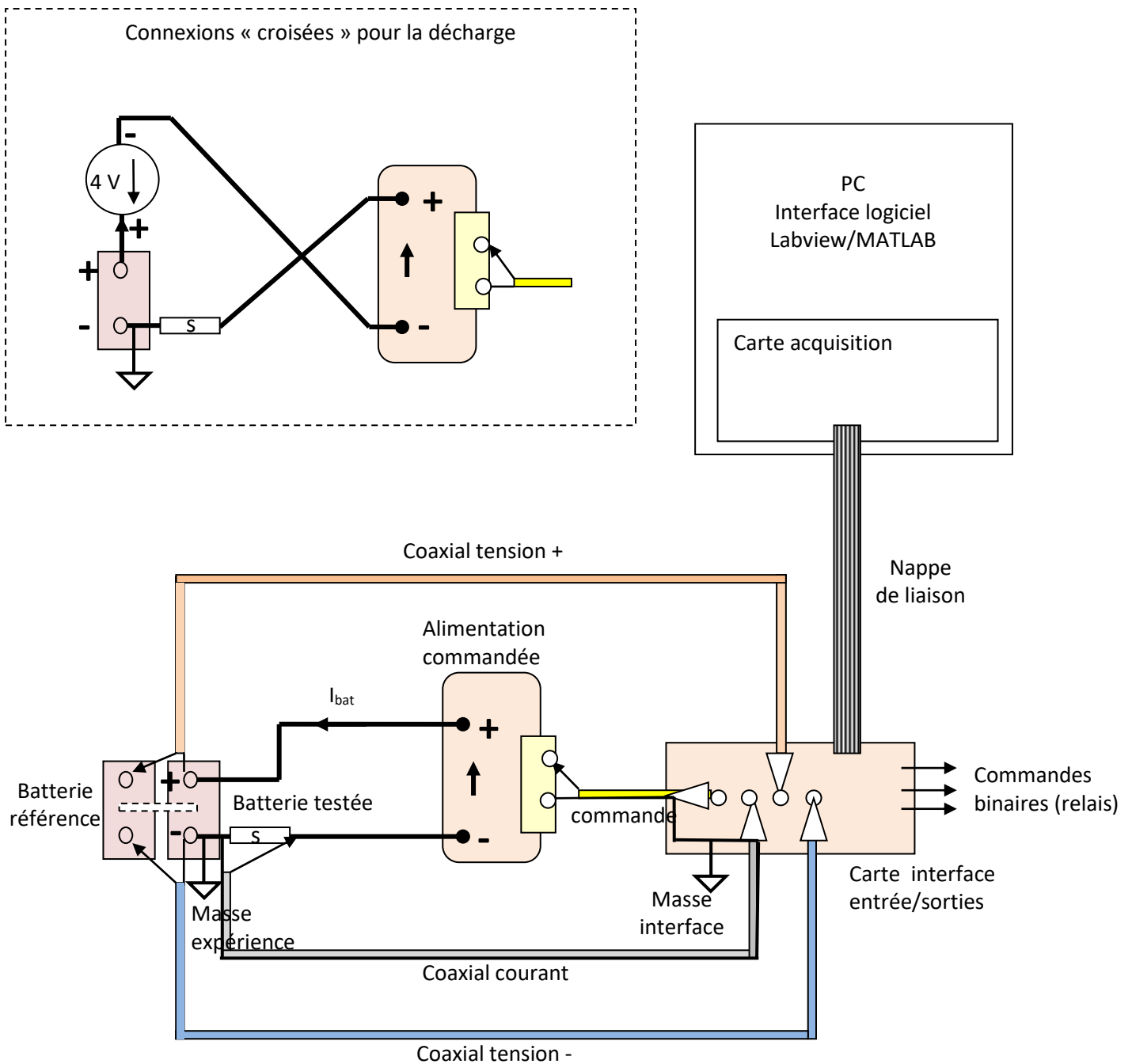


Figure 4.7 : Plan de connexions analogiques

4.1.2 Structuration de base du modèle électrochimique

4.1.2.1 Tensions d'équilibre et surtensions de diffusion (réactions principales)

Champ électrostatique de diffusion et tensions de diffusion dans l'électrolyte

Il y a apparition d'un champ de diffusion dans l'électrolyte quand il y a compétition pour les ions entre le transport par diffusion et migration : c'est le cas dans la batterie au plomb pour les réactions principales aux deux électrodes. Une discussion détaillée sera reprise au paragraphe 4.2.2 de ce chapitre. Nous appliquerons simplement ici les résultats établis dans l'annexe B, paragraphe III.4.

En présence d'un gradient de concentration (pour la concentration commune $c = c_S = c_H$ des ions majoritaire : « S » pour HSO_4^- et « H » pour H^+), on introduit le champ *équivalent* de diffusion, proportionnel au gradient du potentiel chimique. D'après (A328) :

$$\underline{E}_D = 1/Q_e \underline{\text{grad}}(\mu_S) = V_0 \underline{\text{grad}}(\text{Log}(c)), \quad V_0 = RT/Q_e \quad (4.2)$$

Soit, en modèle 1D:

$$\underline{E}_D = 1/Q_e \underline{\text{grad}}(\mu_S) = V_0/c \partial c/\partial z \quad (4.3)$$

On trouve alors que le champ électrostatique s'exprime sous la forme (A247) :

$$\underline{E} = (\sigma_H - \sigma_S)/(\sigma_H + \sigma_S) \underline{E}_D + \rho \underline{j}_b \quad \rho = 1/(\sigma_H + \sigma_S) \quad (4.4)$$

Dans cette relation, σ_H et σ_S désignent les conductivités relatives, séparément, aux deux types de porteurs. Les concentrations et les charges étant les mêmes, elles sont dans le rapport des mobilités, beaucoup plus grande pour les porteurs H, pour lesquels le mode de transfert est plus efficace⁴.

Dans la relation (4.4), le deuxième terme traduit les chutes ohmiques. Le premier correspond à un « champ électrostatique de diffusion » au sein de l'électrolyte soit $\tilde{\underline{E}}$:

$$\tilde{\underline{E}} = k_D \underline{E}_D = k_D V_0 \underline{\text{grad}}(\text{Log}(c)), \quad k_D = (\sigma_H - \sigma_S)/(\sigma_H + \sigma_S) \quad (4.5)$$

Remarquons que k_D serait égal à 1 dans l'hypothèse simplificatrice $\sigma_H \gg \sigma_S$. La forme de la relation permet d'exprimer simplement la différence de potentiel entre deux points A et B de l'électrolyte par circulation du champ $\tilde{\underline{E}}$:

$$V_A - V_B = \int_A^B \tilde{\underline{E}} dM = -k_D V_0 (\text{Log}(c_A/c_B)) \quad (4.6)$$

Concentration d'équilibre de l'électrolyte - Tensions de diffusion au niveau des électrodes

L'état de charge de la cellule, est défini par la charge totale de l'électrolyte $Q = \int idt$ à partir d'une hypothétique décharge complète. Pour un état de charge donné, on définira « l'état d'équilibre de référence » comme l'état à concentration uniforme de l'électrolyte, que l'on obtiendrait en laissant la batterie revenir à l'équilibre, ou par agitation idéale :

$$c_{eq} = n_S/\mathcal{V} \quad n_S = Q/Q_e \quad (4.7)$$

⁴ On utilisera volontiers dans ce chapitre l'approximation simplificatrice $\sigma_H \gg \sigma_S$, qui se révèle exagérément optimiste : l'analyse des expériences du 4.1.4.1 conduirait à $\sigma_H/\sigma_S \approx 5$.

Par référence à (4.6), la tension de diffusion d'un point M « par rapport à l'électrolyte » sera défini par :

$$v^D_M = V_M - V_{eq} = -k_D V_0 (\text{Log}(c_M/c_{eq})) \quad (4.8)$$

En particulier, au niveau des électrodes, en repérant l'électrode positive par l'indice p, l'électrode négative par l'indice n :

$$v^D_p = -k_D V_0 (\text{Log}(c_p/c_{eq})), \quad v^D_n = -k_D V_0 (\text{Log}(c_n/c_{eq})) \quad (4.9)$$

Tension de pont (option pont H₂SO₄) et tension de diffusion par rapport à la référence

Dans l'option retenue finalement où le pont est réalisé avec l'acide sulfurique comme électrolyte, les relations (4.4) et (4.5) s'appliquent également pour le pont (sachant par ailleurs que dans le pont le courant est nul). On désignera par V_{pont} la tension de diffusion qui correspondrait aux différences de concentration entre les deux électrolytes au repos :

$$V_{pont} = V_{eq} - V_R = -k_D V_0 (\text{Log}(c_{eq}/c_R)) \quad (4.10)$$

Comme il y a continuité de l'électrolyte, on peut transposer la relation (4.8) pour exprimer la tension de diffusion entre un point M inter-électrode et la batterie de référence :

$$v^D_{RM} = V_M - V_R = -k_D V_0 (\text{Log}(c_M/c_R)) \quad (4.11)$$

On peut décomposer cette relation sous la forme :

$$v^D_{RM} = -k_D V_0 (\text{Log}(c_M/c_{eq})) - k_D V_0 (\text{Log}(c_{eq}/c_R)) \quad (4.12)$$

Soit, compte tenu de (4.8) et (4.10) :

$$v^D_{RM} = v^D_M + V_{pont} \quad (4.13)$$

Soulignons que cette relation s'applique *indépendamment du point de l'espace inter-électrode* où est reliée l'extrémité du pont.

Tensions d'électrode à l'équilibre et surtensions de diffusion (Nernst)

Parallèlement aux tensions de diffusion *dans l'électrolyte*, les tensions d'électrode (tension de Galvani) *au niveau des interfaces* sont données par les relations de Nernst en fonction des concentrations c_1 et c_2 des porteurs majoritaires au niveau des deux électrodes. L'introduction de la concentration d'équilibre c_{eq} , à état de charge donné, permet d'en déduire la notion de tension d'équilibre des électrodes et de donner une définition précise à la surtension de diffusion en présence de courant et donc de gradients de concentration.

Pour les résultats basiques concernant les relations de Nernst aux deux électrodes, on peut se référer au chapitre 2, paragraphe 2.2.1.

A l'électrode négative, la tension est constante, égale à E_n° indépendamment de la concentration c_2 :

$$E_n = E_n^\circ + V_0/2 \text{Log}([H^+]/[HSO_4^-]) = E_n^\circ \quad (4.14)$$

A l'électrode positive, en fonction de la concentration c_p :

$$E_p(c_p) = E_p^\circ + V_0/2 \text{Log}([HSO_4^-][H^+]^3) = E_p^\circ + 2V_0 \text{Log}(c_p/c_R) \quad (4.15)$$

On peut décomposer en tension d'équilibre et surtension de diffusion :

$$E_p(c_p) = E_{peq} + u_d \quad (4.16)$$

$$\begin{cases} E_{peq} = E_p(c_{eq}) = E_p^\circ + 2V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_R) \\ u_d = 2V_0 \text{Log}(c_p/c_{eq}) \end{cases}$$

Remarque : options pour la réalisation du pont électrolytique

Option pont idéal. En présence de deux types d'ions majoritaires de signe contraire, soit « 1 » et « 2 », le coefficient de diffusion est proportionnel à $k_D = (\sigma_1 - \sigma_2) / (\sigma_1 + \sigma_2)$. Nous avons évoqué le cas des acides où $\sigma_1 \gg \sigma_2$ (du fait de la grande mobilité des ions H^+) conduisant à $k_D \approx 1$. Pour une base ce serait l'inverse (grande mobilité des ions OH^-) Un pont « idéal » est réalisé en utilisant un sel avec des ions de mobilité voisine, conduisant à $k_\mu \approx 0$. Un sel souvent utilisé est le chlorure de potassium KCl, en solution saturée pour que les ions aient des chances de rester majoritaires en présence de l'électrolyte étudié.

Condition usuelles d'utilisation d'une sonde « idéale » en impédancemétrie (par exemple pour l'électrode positive). L'objectif est d'accéder à la tension d'interface en éliminant le mieux possible la tension de diffusion : pour ceci l'extrémité de la sonde est positionnée au plus près de la surface de l'électrode que l'on veut étudier. Ceci est d'autant plus difficile que c'est au voisinage de la surface que le gradient de concentration est le plus élevé : la sonde est sous forme d'une pointe en verre de petite dimension dont seule l'extrémité est poreuse (verre fritté). Des préconisations spécifiques pour l'implantation systématique de sonde dans la batterie au plomb sont données dans [2].

Utilisation avec la batterie de référence. Dans ce cas le « point de mesure » assez grossier correspondant à l'extrémité du pont n'est même pas situé entre deux électrodes mais dans la réserve d'électrolyte externe, au mieux au voisinage d'un point médian entre les électrodes. *Idéalement* on pourrait espérer qu'il est situé en un point dont la concentration est voisine de la concentration moyenne c_{eq} . *Sous cette hypothèse de positionnement idéal*, on pourrait appliquer (4.13), mais en considérant d'après (4.10) que $V_{pont} = 0$ ($k_D \approx 0$ pour l'électrolyte du pont)

Conclusion : avec la batterie de référence et un pont « idéal » on pourrait éliminer le terme V_{pont} dans l'expression (4.13) de la tension de diffusion mesurée. En pratique, on n'a aucun moyen de garantir le positionnement de l'extrémité du pont, d'où une composante largement aléatoire pour la tension de diffusion mesurée. Ceci justifie l'utilisation du pont H_2SO_4 (outre les réserves quand à la justification d'un fonctionnement « idéal »)

Aléas pratiques rencontrés. Le premier pont utilisé se voulait idéal, avec une solution de KCl immobilisée par de l'agar-agar. En fait la solution était sans doute peu concentrée et complètement diluée par l'acide à forte concentration de la batterie : le comportement observé était celui d'un pont H_2SO_4 . Au bout d'un certain temps le comportement s'est dégradé : on a observé qu'il se formait une couche isolante aux extrémités, au contact de l'acide. Depuis, on a appris que l'agar-agar se dégrade en milieu acide.

Nous sommes passés au pont H_2SO_4 . Après une expérience malheureuse de siphonage avec un électrolyte non immobilisé, nous avons utilisés des faisceaux de fibre de verre à usage général glissés dans les parties verticales du tube en U. Ici encore une dégradation du fonctionnement apparaît au bout d'un certain temps : nous avons réalisé que les fibres subissent un enrobage avant commercialisation, qui est probablement attaqué par l'acide, provoquant un bouchon isolant aux extrémités du tube. Faute de trouver des fibres ou un gel évitant ces inconvénients, nous avons poursuivi les essais en renouvelant périodiquement les fibres.

4.1.2.2 Structure de base du modèle et conventions utilisées

Conventions pour les orientations et notations

Pour la cohérence de présentation du modèle global, au lieu des notations standards identiques entre les électrodes plus et moins, on inverse les orientations (courant et tension) pour l'électrode moins, ce qui traduit plus naturellement la mise en série dans la batterie avec le courant commun i_b . Pour éviter les confusions on utilisera des notations différentes avec les nouvelles conventions : (V_1, i_1) à l'électrode plus, (V_2, i_2) à l'électrode moins.

Au lieu de distinguer les paramètres entre oxydation et réduction on distinguera les paramètres en charge et en décharge (en particulier pour les surtensions d'activation).

Une autre simplification avec les nouvelles conventions, concernant l'hydrolyse, est que tous les courants, émission et recombinaison, sont positifs, indépendamment du fait qu'il s'agit d'oxydation ou de réduction.

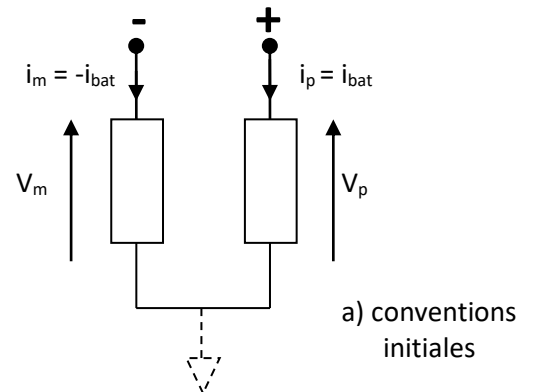
➤ **Conventions standard initiales, identiques pour les deux électrodes**

Conventions récepteur pour les deux électrodes :

$$V_m, \quad i_m = -i_{bat}$$

$$V_p, \quad i_p = i_{bat}$$

$$V_{bat} = V_p - V_m$$



➤ **Conventions courant et tension inversées pour l'électrode moins**

(Conventions récepteur conservées)

Inversion courant et tension à l'électrode moins

(échange des cadrans I et III)

$$V_2 = -V_m, \quad i_2 = -i_m = i_{bat}$$

Pas de changement à l'électrode plus

$$V_1 = V_p, \quad i_1 = i_p = i_{bat}$$

Pour la batterie

Le courant i_{bat} est commun : $i_1 = i_2 = i_{bat}$

La tension totale est maintenant la somme des tensions :

$$V_{bat} = V_1 + V_2$$

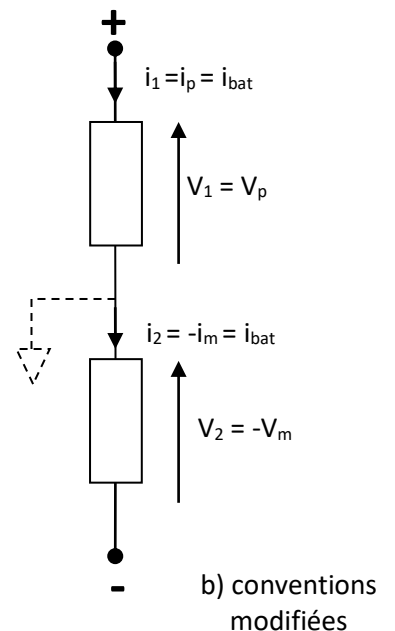


Figure 4. 8: Modification des conventions pour les électrodes

Schéma global hors hydrolyse correspondant (voir aussi Annexe figure A.20)

On a indiqué en pointillés la batterie de référence et les tensions différentielles effectivement mesurées, V_{m1} et V_{m2} .

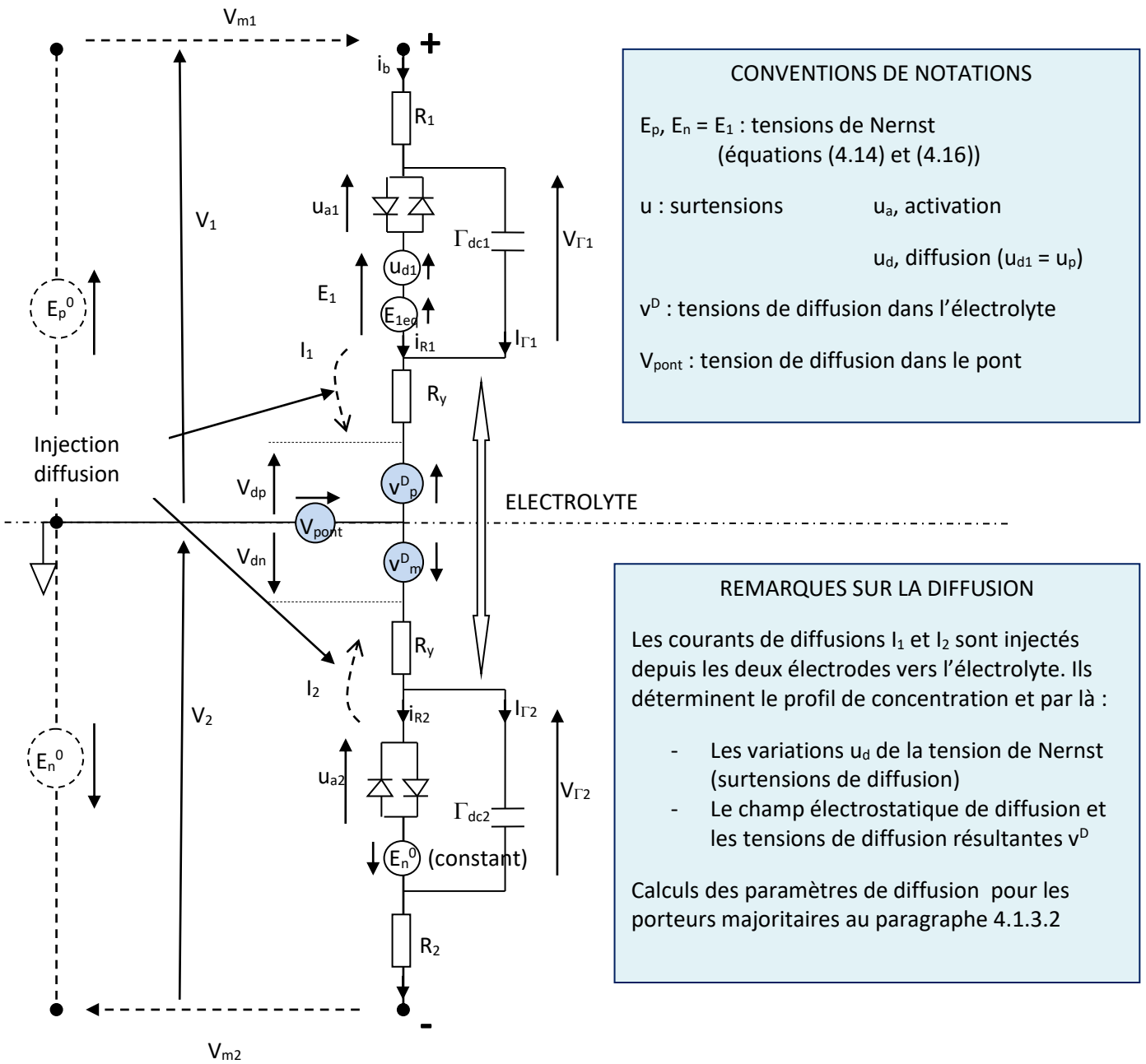


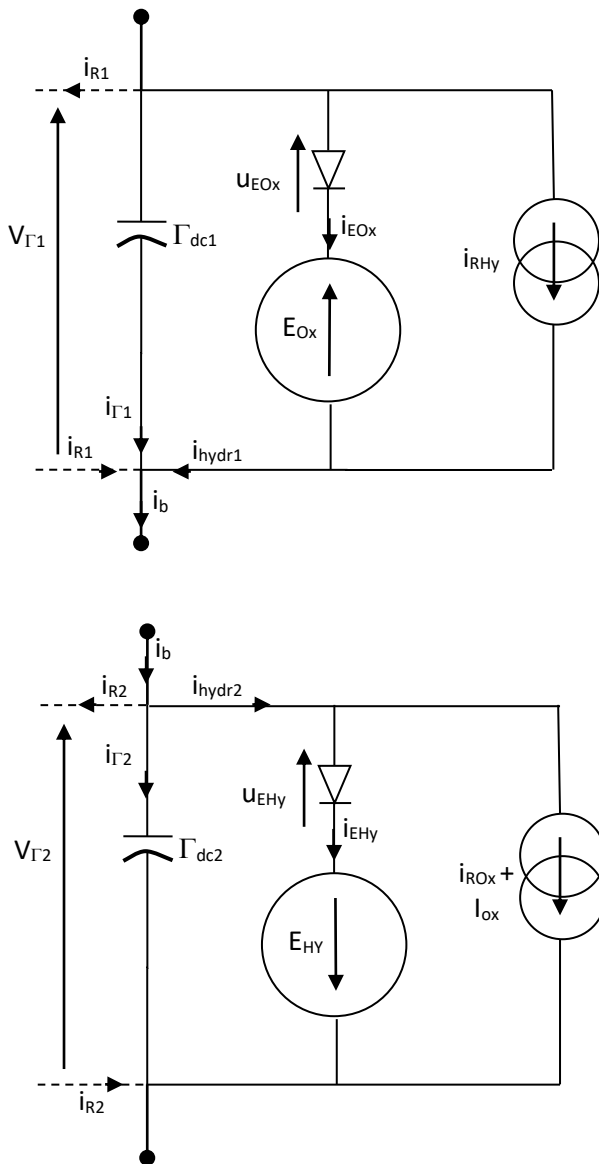
Figure 4. 9 : *Modèle fonctionnel du montage : réactions principales*

Tous les paramètres physiques pour passer du schéma fonctionnel aux simulations seront introduits aux paragraphes 4.1.3 (données disponibles et calculs) et 4.1.4 (expériences complémentaires). Le modèle de simulation complet est présenté au paragraphe 4.2.

Schéma de la partie hydrolyse

Le schéma final doit être complété par la partie hydrolyse dont on présente ici séparément les éléments fondamentaux, correspondant en fait directement au schéma de principe du chapitre 2, figure 2.9. La partie hydrolyse a été présentée séparément pour ne pas surcharger la figure 4.9 : la connexion avec les réactions principales se fait au niveau des tensions communes d'interface, matérialisées par les tensions des capacités de double couche, que l'on fera figurer de façon redondante dans la partie hydrolyse.

Rappelons qu'à chaque électrode les deux réactions d'hydrolyse sont présentes, mais la polarisation imposée par la réaction entraîne des simplifications. A l'électrode positive, pour l'oxygène, on se trouve dans le sens émission et il ne subsiste qu'un bras du modèle de Butler Volmer : $i_{EOx} = J_{Ox} \exp(u_{EOx}/U_{Ox})$. Toujours à l'électrode positive, pour l'hydrogène, il ne subsiste que la recombinaison, avec un courant imposé i_{RH_y} , limité par la diffusion. A l'électrode négative, on trouve les éléments homologues, comme indiqué figure 4.10.



Caractéristiques d'émission (Tafel)

$$i_{EOx} = J_{BOx} \exp(u_{EOx}/U_{Ox}).$$

$$i_{EHy} = J_{BHy} \exp(u_{EHy}/U_{Hy}).$$

Fonctions de transfert diffusion

$$i_{RH_y(p)} / i_{RH_y(p)} = \alpha_{Hy}(p)$$

$$i_{ROx(p)} / i_{ROx(p)} = \alpha_{Ox}(p)$$

Courant de recombinaison Oxygène atmosphère

$$I_{Ox}$$

Figure 4. 10 : Modèle fonctionnel : partie Hydrolyse

Tous les paramètres physiques concernant l'hydrolyse sont introduits aux paragraphes 4.1.3.3 à 4.1.3.5. Des mesures complémentaires sur la batterie en surcharge sont présentées au paragraphe 4.1.4.3. Le modèle final pour simulation est introduit en 4.2.

4.1.3 Paramètres initiaux prédéterminés

Pour commencer des simulations il faut des valeurs sinon précises, du moins réalistes approchées de tous les paramètres du modèle.

- Certains paramètres peuvent être calculés à partir de paramètres physiques extraits de la littérature : c'est le but de ce paragraphe 4.1.3, en complément des données constructeur de la batterie rappelées au paragraphe 4.1.1.
- Sinon, les paramètres (ou modèles paramétriques) seront déduits de l'analyse d'expériences préliminaires, ce qui sera l'objet du paragraphe 4.1.4.

4.1.3.1 Paramètres de conduction

Conductivité de l'électrolyte H_2SO_4 (ions H^+ et HSO_4^-)

Dans la zone de concentration correspondant au fonctionnement de la batterie, on peut considérer l'acide dissocié comme totalement dissocié en ions H^+ et HSO_4^- : la concentration de l'électrolyte en mole par litre est égale à la concentration commune c des ions.

Nous nous référons au diagramme de variation de la résistivité en fonction de la concentration indiqué dans [[3] figure 23.7b], avec plafonnement de la conductivité à une concentration de l'ordre de 4 mole par litre. Nous donnons figure 4.11 une transcription des données de conductivité pour 25°C.

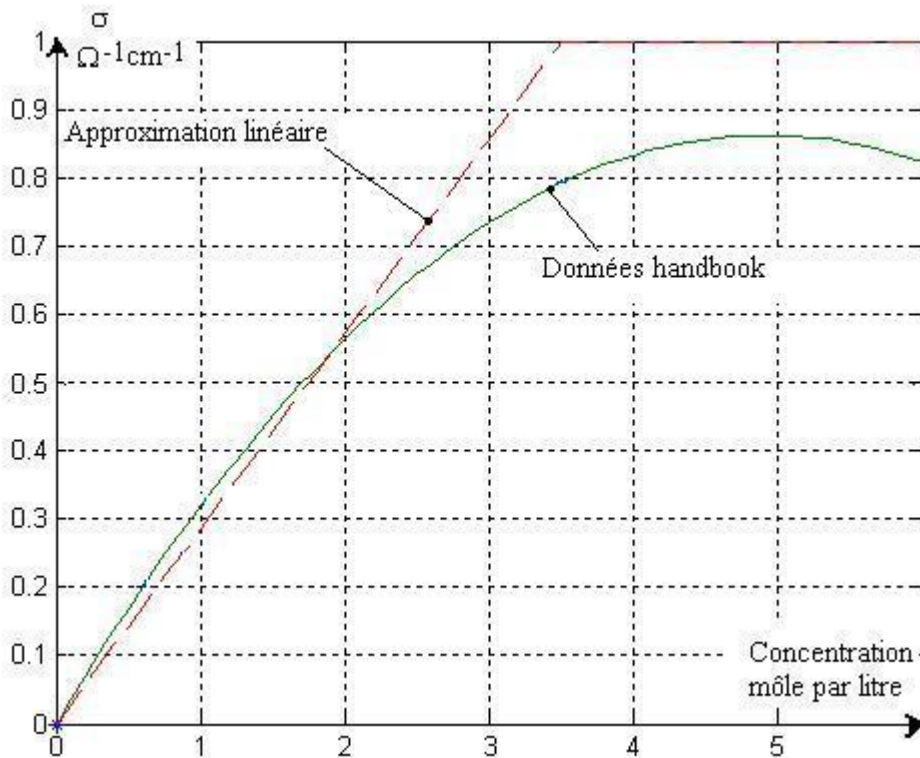


Figure 4.11 : Approximation linéaire de la conductivité de H_2SO_4 fonction de la concentration pour $c \leq 3$ (d'après données [3]).

La conductivité est théoriquement proportionnelle à la concentration (valable à faible concentration). La figure met en évidence une non linéarité, avec un plafonnement aux environ de 5 moles par litre). Pour des concentrations inférieures ou égales à 3, nous proposons une approximation linéaire, correspondant à $\sigma = 0.286$ sous concentration normale.

Pour les simulations nous retiendrons l'expression approchée :

$$\sigma = 0.28 c/c_R \quad \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (4.17)$$

Rapport des conductivités des ions H⁺ et HSO₄⁻

Pour le rapport des conductivités, les expériences du 4.1.4 conduisent à la valeur $\sigma_H/\sigma_S \approx 5$ cohérente avec les données de [4]. Sous concentration normale, on utilisera donc les valeurs :

$\sigma_R = \sigma_{HR} + \sigma_{SR} = 0.28 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \sigma_H/\sigma_S = 5, \quad \text{d'où}$
$\sigma_{HR} = 0.233 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \sigma_{SR} = 0.046 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (4.18)$

Grâce à cette loi, nous préservons une variation de la résistance totale R_y de l'électrolyte en raison inverse de la concentration, $R_y = c_R/c R_{yR}$, en désignant par R_{yR} la résistance correspondant à la concentration normale.

D'où la résistance de l'électrolyte sous concentration normale, d'après (4.17) et les données géométriques du paragraphe 4.1.1.1 :

$R_{yR} = \sigma_R^{-1} \ell/S = 0.28^{-1} .0.3/6480 = 1.65 \cdot 10^{-4} \Omega \quad (4.19)$
$R_y = c_R/c R_{yR}$

4.1.3.2 Paramètres de diffusion des porteurs majoritaires

Rappel : pseudo-tensions et pseudo-impédances

Pour obtenir une analogie électrique *linéaire* de la diffusion, au lieu de raisonner sur la tension vraie (dépendance en $V = V_0 \text{ Log}(c/c_R)$) on a introduit la pseudo-tension, $\mathbf{V} = V_0 (c/c_R)$, proportionnelle à la concentration.

$$\mathbf{V} = V_0 (c/c_R), \quad (4.20)$$

A la relation $\mathbf{V} = \mathbf{Z} i$ du modèle linéarisé, avec la pseudo-impédance \mathbf{Z} , sera associée une relation non linéaire $V = f(i)$, à laquelle correspond une impédance électrochimique incrémentale $Z = dV/di$.

De la relation $V = V_0 \text{ Log}(c/c_R) = V_0 \text{ Log}(\mathbf{V}/V_0)$, on déduit que $dV/d\mathbf{V} = V_0/\mathbf{V} = c_R/c$. Il en résulte que l'impédance électrochimique incrémentale Z peut s'exprimer :

$$\begin{aligned} Z &= dV/di = dV/d\mathbf{V} d\mathbf{V}/di = c_R/c \mathbf{Z} \\ Z &= c_R/c \mathbf{Z} \end{aligned} \quad (4.21)$$

La non-linéarité de la relation $V = f(i)$ entraîne que l'impédance électrochimique incrémentale de diffusion dépend du point de fonctionnement, en l'occurrence de la valeur locale de la concentration, avec la relation simple à la pseudo-impédance traduite par la relation (4.21). On peut souligner le parallèle entre cette relation et la loi de variation (4.19) de la résistance de l'électrolyte. Notons qu'il y a égalité $Z = \mathbf{Z}$ lorsque l'on est à la concentration normale $c = c_R$.

Définition des résistance et capacité globales de diffusion (cas des porteurs majoritaires)

Pour avoir une représentation plus concrète des paramètres de la ligne équivalente, le choix a été fait de raisonner non pas sur les paramètres linéiques, mais sur les valeurs R_ℓ et Γ_ℓ résultantes (en pseudo-impédances) de la résistance et la capacité pour la distance totale ℓ inter-électrode.

Capacité globale de diffusion Γ_ℓ

Dans l'hypothèse d'une agitation idéale la concentration, donc la pseudo-tension sont uniformes ; la charge totale Q_y inter-électrode est proportionnelle à la pseudo-tension :

$$Q_y = \Gamma_\ell \mathbf{V} \quad \text{avec} \quad \mathbf{V} = V_0 c/c_R \quad (4.22)$$

Or, en fonction de la concentration c et du volume $\mathbf{V}_\ell = S \ell$ d'électrolyte entre les plaques

$$Q_y = n_y Q_e, \quad n_y = c \mathbf{V}_\ell \quad (4.23)$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \Gamma_\ell &= c \mathbf{V}_\ell Q_e / V_0 c_R / c & (4.24) \\ \Gamma_\ell &= S \ell Q_e c_R / V_0 & \text{correspondant à : } \gamma = \Gamma_\ell / \ell = S Q_e c_R / V_0 \end{aligned}$$

La relation (4.24) permet de vérifier la cohérence avec le calcul général (Annexe B III.4.d, ou chapitre 2, 2.1.5.3) et l'expression (A261) de γ .

Plus prosaïquement, on peut simplement appliquer la relation (4.22) avec les données du 4.1.1.1, $\mathbf{V}_\ell = 3.9 \text{ l}$ pour $c = c_R = 1 \text{ mole/litre}$, $Q_e = 96500 \text{ coulomb}$, $V_0 = 29 \text{ e-3 volt}$

$\Gamma_\ell = c_R \mathbf{V}_\ell Q_e / V_0 = 13 \cdot 10^6 \text{ Coulomb} \quad (4.25)$
--

Résistance globale de diffusion R_ℓ

D'après la relation (A254) de l'annexe, on peut introduire pour le processus de diffusion une conductivité équivalente :

$$\begin{aligned} \sigma_D &= \sigma \cdot 2\sigma_S \sigma_H / (\sigma_H + \sigma_S)^2 & \text{où} & & \sigma = \sigma_H + \sigma_S & (4.26) \\ \sigma_D &= \sigma / k_\sigma & k_\sigma &= (\sigma_H + \sigma_S)^2 / (2\sigma_S \sigma_H) = 3.6 & \text{pour } \sigma_H / \sigma_S = 5 \end{aligned}$$

La valeur correspondante de la résistance linéique de la ligne, calculée pour $c = c_R$ et une surface unité, serait d'après (A259), (A260) :

$$\rho_{DR} = 1/\sigma_{DR} = k_\sigma \rho_R \quad \rho_R = \sigma_R^{-1} \text{ donné par (4.18)} \quad (4.27)$$

La résistance globale de diffusion R_ℓ se calcule à partir de ρ_{DR} comme la résistance R_{yR} de l'électrolyte à partir de ρ_{DR} :

$$R_\ell = \rho_{DR} \ell / S = \rho_{DR} / \rho_D R_{yR} = k_\sigma R_{yR} \quad (4.28)$$

Soit, compte tenu de (4.19) et (4.26) :

$\begin{aligned} R_\ell &= k_\sigma R_{yR} & k_\sigma &= 3.6 & R_{yR} &= 1.65 \cdot 10^{-4} \Omega \\ R_\ell &= 5.9410^{-4} \Omega & & & & (4.29) \end{aligned}$
--

Conditions aux limites pour le courant de diffusion

Le courant de diffusion i_D injecté au niveau de chaque électrode est constitué de fractions des différentes composantes du courant total de batterie i_b traversant l'électrolyte : courant de réaction principale i_R , courant d'hydrolyse i_{hyd} , et courant de capacité de double couche i_C . Cette fraction est déterminée par le rendement faradique des réactions en présence. On désignera par I_1 et I_2 les courants de diffusion injectés, algébriquement, dans l'électrolyte depuis chacune des électrodes : $I_1 = i_{D1}$, $I_2 = -i_{D2}$.

Une analyse avait été présentée dans [5], reposant sur l'hypothèse simplificatrice $\sigma_H \gg \sigma_S$ et considérant la capacité comme un composant électrique « non faradique », n'interférant pas sur le processus électrochimique. Ceci conduisait à un schéma élégant d'injection totalement symétrique ($i/2, i/2$) à partir des électrodes (on en retiendra le principe de séparer l'injection en modes symétrique et antisymétrique). Ce résultat séduisant a l'avantage de donner une première vision intuitive d'un processus complexe, que nous proposons d'examiner de façon plus précise, en appliquant les résultats développés en Annexe B III 4. On utilisera notamment la relation suivante (A262), tirée des équations (A243), (A244), (A245) :

$$i_D = -\tilde{i}_S = -(i_S - i_{SE}) = -i_S + \sigma_S/(\sigma_H + \sigma_S) i \quad (4.30)$$

$$I_1 = i_{D1} \quad I_2 = -i_{D2}$$

i : courant total i_S : courant des porteurs HSO_4^- i_D : courant de diffusion
 I_1, I_2 : courants injectés dans l'électrolyte depuis les électrodes

La discussion sur l'interférence du courant i_C de la capacité de double couche avec le processus électrochimique se révèle délicate, et dépasse le cadre des simples phénomènes de diffusion.

Contribution des réactions principales

Pour l'application de (4.30), on obtient la valeur de i_S par rapport au courant total grâce au rendement faradique, rapport entre les coefficients stœchiométrique des ions HSO_4^- et des électrons dans la réaction : $-1/2$ à l'électrode plus, $1/2$ à l'électrode moins. On retrouve ainsi la relation (A263) de l'annexe :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Electrode plus :} \\ I_1 = i_{D1} = i/2 + \sigma_S/(\sigma_H + \sigma_S) i = i/2 (1 + 2\sigma_S/(\sigma_H + \sigma_S)) \\ \text{Electrode moins :} \\ I_2 = -i_{D2} = i/2 - \sigma_S/(\sigma_H + \sigma_S) i = i/2 (1 - 2\sigma_S/(\sigma_H + \sigma_S)) \end{array} \right. \quad (4.31)$$

Pour $\sigma_H / \sigma_S = 5$ $k_c = \sigma_S/(\sigma_H + \sigma_S) = 1/6$

Par rapport au résultat simplifié $\sigma_H \gg \sigma_S$, conduisant à l'injection symétrique ($i/2, i/2$), le terme correctif de $2k_c = 1/3$ est loin d'être négligeable.

On verra dans la modélisation au paragraphe 4.2.1 qu'il est intéressant de séparer l'injection en mode symétrique et mode antisymétrique, d'où, à partir de (4.31), la décomposition pour la réaction principale :

INJECTION (I_1, I_2) POUR LES REACTIONS PRINCIPALES

$$\begin{array}{ll} \text{Mode symétrique :} & (i/2, i/2) \\ \text{Mode antisymétrique :} & (k_c i, -k_c i) \end{array} \quad k_c = 1/6 \quad (4.32)$$

Contribution des réactions d’hydrolyse au courant de diffusion

Les courants d’hydrolyse à chaque électrodes sont constitués uniquement d’ion H^+ , $i_{Hy} + i_{Ox} = i_H$. Pour l’application de (4.30), $i_s = 0$. On obtient :

Electrode plus :

$$i_{hyd1} = i_{EOx} + i_{RHy} = i_{H1}$$

$$I_1 = i_{D1} = \sigma_s / (\sigma_H + \sigma_s) i_{hyd1}$$

Electrode moins :

$$i_{hyd1} = i_{EHy} + i_{ROx} = i_{H2}$$

$$-I_2 = i_{D2} = \sigma_s / (\sigma_H + \sigma_s) i_{hyd2}$$

Forme approchée hors gazage. En moyenne (hors échanges avec l’atmosphère), il y a équilibre pour chaque gaz entre émission à une électrode et recombinaison à l’autre (hors variations de la quantité de gaz stockée : $i_E = i_R$). Le courant d’hydrolyse total est ainsi le même aux deux électrodes et peut s’exprimer en fonction des seuls courants d’émission et correspond dans l’électrolyte à un courant formé seulement d’ions H^+ :

$$i_{hyd1} \approx i_{hyd2} \approx i_{hyd} = (i_{EHy} + i_{EOx}) = i_H$$

$$I_1 = -I_2 = \sigma_s / (\sigma_H + \sigma_s) i_{hyd} = k_c i_{hyd}$$

On trouve une configuration de diffusion antisymétrique. Remarquons que l’on trouverait également l’égalité des courants d’hydrolyse en cas de surcharge sur les deux électrodes.

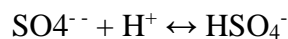
INJECTION (I_1, I_2) POUR LES REACTIONS D’HYDROLYSE HORS GAZAGE
(OU EN SURCHARGE SUR LES DEUX ELECTRODES)

Mode antisymétrique pur : $(k_c i_{hyd}, -k_c i_{hyd})$ $k_c = 1/6$ (4.33)

Remarque. Notons que dans l’approximation $\sigma_H \gg \sigma_s$, le coefficient k_c tendrait vers zéro. Dans la situation réelle on voit que l’effet est simplement fortement réduit par rapport à la réaction principale. D’autre part, en mode antisymétrique, on verra que l’impédance de diffusion est plus faible. Outre le fait que le courant d’hydrolyse est en général faible devant le courant total, *on pourra ainsi en général considérer que la part du courant d’hydrolyse dans la diffusion des majoritaires est négligeable.*

Effet des courants des capacités de double couche

La tension de Galvani pour les deux électrodes reste de toute façon positive : la charge coté électrolyte est donc négative. A priori il semble logique de supposer qu’elle est formée des porteurs majoritaires négatifs HSO_4^- . En fait dans la zone de charge d’espace, sous l’effet du champ électrostatique, les ions se dissocient en ions H^+ , rejetés par le champ et SO_4^{--} , qui constituent ainsi la part prépondérante Q_{SS} de la charge stockée.



Le courant total i_r relié à la variation dQ_{SS}/dt des ions SO_4^{--} stockés se partage donc en deux courants égaux i_H et i_s d’ions H^+ et HSO_4^- .

$$i_r = \Gamma dV/dt = i_H + i_s \quad \text{avec :} \quad i_H = i_s = i_r/2 \quad (4.34)$$

Dans ces conditions, en revenant à l'application de la relation (4.30) :

$$i_D = -i_S + \sigma_S / (\sigma_H + \sigma_S) i_\Gamma = [-1/2 + k_c] i_\Gamma \quad (4.35)$$

On trouve les résultats suivants (voir figure 4.12) :

INJECTIONS I_1 et I_2 POUR LES CAPACITES DE DOUBLE COUCHE		
Electrode positive	Electrode négative	
$i_{\Gamma 1} = \Gamma dV_1/dt = 2 i_{S1} \approx -dQ_{SS1}/dt$	$i_{\Gamma 2} = \Gamma dV_2/dt = 2 i_{S2} \approx dQ_{SS2}/dt$	(4.36)
$I_1 = i_{D1} = [-1/2 + k_c] i_{\Gamma 1}$	$I_2 = -i_{D2} = [1/2 - k_c] i_{\Gamma 2}$	

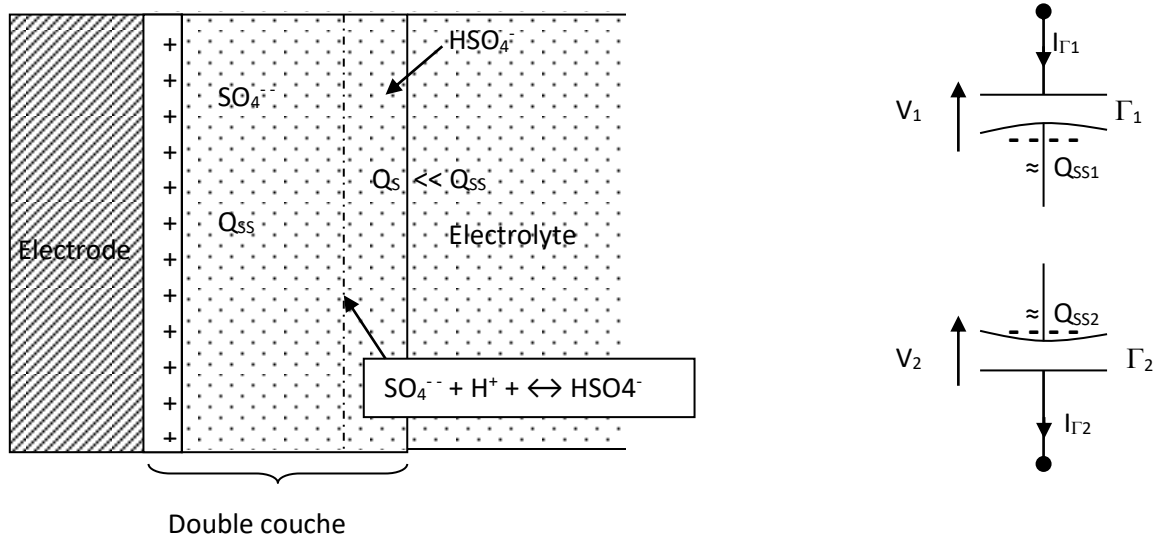


Figure 4.12 : Charges au sein de la double couche pour la capacité Γ

Le comportement de la capacité (en particulier en régime rapidement variable) en liaison avec la relation de dissociation ionique serait à préciser⁵. Dans notre analyse l'influence éventuelle de la charge stockée sous forme d'ions HSO_4^- n'est pas non plus prise en compte.

Pour la capacité, non seulement les coefficients de transfert sont élevés (1/2), mais au moment des commutations, la capacité draine la totalité du courant de la batterie. La prise en compte de l'effet de ces capacités sur la diffusion est donc importante, en particulier en présence de variation rapide des signaux.

⁵ En cas de diminution rapide de la charge $|Q_{SS}|$, les ions SO_4^{2-} vont en fait se trouver injectés massivement dans l'électrolyte et interférer notamment dans le processus de transfert des ions Pb^{2+} évoqué en annexe B.III.5. On peut y voir une explication de la méthode de « charge par impulsion », par un mécanisme de « pompage » en deux temps des ions Pb^{2+} , permettant de remédier à la limitation en courant lors de la charge de la batterie. Dans un premier temps l'afflux d'ions SO_4^{2-} provoque une déplétion en ion Pb^{2+} qui crée un effet d'aspiration avec cristallisation d'une couche transitoire $PbSO_4$ proche de l'interface ; dans un deuxième temps les ions Pb^{2+} sont libérés par dissolution de la couche transitoire.

Synthèse des contributions à la diffusion des majoritaires

Le courant total de batterie, qui est aussi le courant dans l'électrolyte s'exprime :

$$i_b = i_R + i_\Gamma + i_{hyd} \quad (4.37)$$

Conformément à la remarque faite plus haut, on considèrera que la contribution *directe* du courant d'hydrolyse est faible. Il intervient surtout indirectement par la part du courant total qu'il détourne. On notera :

$$\tilde{i}_b = i_b - i_{hyd} \quad \text{d'où :} \quad i_R = \tilde{i}_b - i_\Gamma \quad (4.38)$$

Ceci va permettre d'exprimer le courant de diffusion total, en fonction de \tilde{i}_b et i_Γ d'une part, i_{hyd} d'autre part. On obtient :

SYNTHESE SUR L'INJECTION DES PORTEURS MAJORITAIRES

$$\begin{aligned} I_1 &= (1/2 + k_c) \tilde{i}_b - i_{\Gamma 1} + k_c i_{hyd} \\ I_2 &= (1/2 - k_c) \tilde{i}_b - k_c i_{hyd} \end{aligned} \quad (4.39)$$

L'écriture en fonction du courant \tilde{i}_b permet de simplifier notablement le résultat général. On verra mieux l'intérêt que cela présente du point de vue algorithmique au paragraphe 4.3 concernant les simulations. Notons simplement les points suivants :

- La dépendance vis-à-vis de \tilde{i}_b est la même que l'on avait par rapport au courant de réaction i_R
- Si on raisonne hors hydrolyse (i_{hyd} négligeable, ce qui couvre une bonne partie du fonctionnement, en particulier en décharge) $\tilde{i}_b \approx i_b$ est une grandeur d'entrée directement disponible, alors que $i_R = i_b - i_\Gamma$ nécessitait la connaissance de i_Γ .
- L'effet transitoire additionnel lié aux courants des capacités de double couche se résume au seul terme d'injection $- i_{\Gamma 1}$ à l'électrode positive, effet facile à cerner et à évaluer (on envisagera une méthode approchée simple d'évaluation préalable de $i_{\Gamma 1}$).

4.1.3.3 Hydrolyse hors échanges atmosphériques – Paramètres de diffusion des gaz

Pour simplifier, on raisonnera dans ce paragraphe en négligeant les échanges avec l’atmosphère. On se placera dans le cas de la batterie à électrolyte libre, objet de la thèse. On évoquera rapidement au paragraphe 4.1.3.4 les adaptations pour la prise en compte des échanges avec l’atmosphère et la modélisation de la recombinaison accélérée pour la batterie à électrolyte immobilisé.

Données de base diffusion et gazage

Les paramètres sont calculés à partir de données sur les constantes de diffusion et les concentrations critiques à pression atmosphérique, pour l’oxygène et l’hydrogène [6]

Données dans l’eau à 20°	
Constante de diffusion oxygène	$D_{Ox} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Constante de diffusion hydrogène	$D_{Hy} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Concentration critique oxygène	$c_{Ox\text{sat}} = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cm}^3 (1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mole/litre})$
Concentration critique hydrogène	$c_{Hy\text{sat}} = 0.78 \cdot 10^{-6} \text{ mole/cm}^3 (0.78 \cdot 10^{-3} \text{ mole/litre})$
Pourcentage volumique oxygène dans l’air	$\eta_{Ox} = 0.2$
Pourcentage volumique hydrogène dans l’air	$\eta_{Hy} \approx 0 (5 \cdot 10^{-5})$

Tableau 4.1 : Constantes de diffusion dans l’eau

Analogie électrique pour la diffusion – Conditions aux limites

Relation courant/flux – Charge équivalente

Une relation de proportionnalité s’établit à l’émission entre le courant d’hydrolyse et le flux de molécules de gaz injecté dans l’électrolyte, par l’intermédiaire du rendement faradique $q = n/v Q_e$, où n et v sont les coefficients stœchiométriques respectifs pour les électrons et les molécules de gaz : $i_E = q \Phi_E$. Pour la recombinaison à l’autre électrode, le rendement faradique est le même et l’on obtient $i_R = q \Phi_R$. Par l’intermédiaire du rendement faradique, tout se passe comme si les molécules étaient affectées de la charge équivalente q .

Avec les conventions de signe introduites en 4.1.2.2, on vérifierait que :

Pour l’hydrogène :			
$q_{Hy} = 2/1 Q_e$	$i_{EHy} = 2Q_e \Phi_{EHy}$	$i_{RHy} = 2Q_e \Phi_{RHy}$	(4.40)
Pour l’oxygène :			
$q_{Ox} = 4/1 Q_e$	$i_{EOx} = 4Q_e \Phi_{EOx}$	$i_{ROx} = 4Q_e \Phi_{ROx}$	(4.41)

Pseudo-tensions

On transpose la même correspondance (4.20) entre concentration et « pseudo-tension » utilisée dans le cas de la diffusion des porteurs majoritaires :

$$V_{Hy} = V_0 (c_{Hy}/c_R), \quad V_{Ox} = V_0 (c_{Ox}/c_R), \quad (4.42)$$

Dans l’analogie ainsi introduite, on raisonnera logiquement en « pseudo-impédances »,

$$Z_{Hy} = V_{Hy}/i_{Hy}, \quad Z_{Ox} = V_{Ox}/i_{Ox}$$

Conditions aux limites

Pour alléger, on n'introduira pas de notation spécifique, mais dans le modèle 1D, implicitement, l'échelle en z est différente pour la diffusion des deux gaz :

- $z = 0$ correspondra à l'électrode d'émission, $z = \ell$ à l'électrode de recombinaison.
Dans l'électrolyte les couples courant/tension sont notés $\{i_{Hy}(z,t), \mathbf{V}_{Hy}(z,t)\}$ et $\{i_{Ox}(z,t), \mathbf{V}_{Ox}(z,t)\}$ (il n'y a pas de risque de confusion sur z dans la mesure ou les flux n'interagisse pas).
- Aux électrodes, on notera :

$$\begin{cases} \text{Aspect émission,} & i_{Hy}(0,t) = i_{EHy}(t) & \mathbf{V}_{Hy}(0,t) = \mathbf{V}_{EHy}(t) \\ \text{Aspect recombinaison,} & I_{Ox}(\ell,t) = i_{Rox}(t) & \mathbf{V}_{Ox}(\ell,t) = \mathbf{V}_{ROx}(t) \end{cases} \quad (4.43)$$

Les conditions aux limites elles-mêmes sont particulièrement simples :

- Coté émission, on prend le courant $I_E(t)$ comme grandeur d'entrée
- Coté recombinaison, comme discuté au chapitre 2, paragraphe 2.1.3, la consommation du gaz dissous (en relation avec une valeur élevée de la surtension d'activation) conduit à une valeur négligeable ($c \ll c_R$) de la concentration, traduite par la condition $\mathbf{V}_R = 0$.

Fonctions de transfert.

Compte tenu des conditions aux limites, les équations de diffusion, linéaires, permettront notamment de calculer (pour l'hydrogène et l'oxygène) les fonctions de transfert :

- De $I_E(t)$ à $I_R(t)$ soit en Laplace $\alpha(p) = I_R(p)/ I_E(p)$
- De $I_E(t)$ à $\mathbf{V}_E(t)$ soit en Laplace $Z_E(p) = \mathbf{V}_E(p)/ I_E(p)$

Résistances et capacités de diffusion

Résistances

Si on se place en statique pour un modèle à une dimension, on peut reprendre le raisonnement du chapitre 2, paragraphe 2.1.5.2, par simple application de la loi de Fick pour une variation linéaire de la concentration depuis c jusqu'à 0, entre $z = 0$ et $z = \ell$. On obtient l'expression du flux :

$$\Phi = SD \, dc/dz = SD \, c/\ell \quad (4.44)$$

La transposition en courant et pseudo-tension se fait par les correspondances rappelées ci-dessus $c = c_R \mathbf{V}/V_0$, $i = q \Phi$:

$$\begin{cases} i = q \, SD \, c_R \, \mathbf{V}/V_0/\ell = \mathbf{V}/R \\ R = V_0/(q \, D \, c_R) \, (\ell/S) \end{cases} \quad \text{avec} \quad (4.45)$$

$$\begin{cases} \text{Pour l'oxygène, il vient ainsi :} & R_{Ox} = V_0 / (4 \, Q_e \, D_{Ox} \, c_R) \, (\ell/S) \\ \text{Pour l'hydrogène, de même :} & R_{Hy} = V_0 / (2 \, Q_e \, D_{Hy} \, c_R) \, (\ell/S) \end{cases} \quad (4.46)$$

$$\text{Numériquement on obtient :} \quad \begin{cases} R_{Ox} = 3.6 \, 10^{-4} \, \Omega \\ R_{Hy} = 2.88 \, 10^{-4} \, \Omega \end{cases} \quad (4.47)$$

Capacités

Concernant les capacités, pour l'oxygène, sous la concentration c , la charge serait :

$$Q_{Ox} = 4Q_e \, c \, (S\ell) \quad (4.48)$$

Mais elle s'exprime aussi par définition de la capacité :

$$Q_{Ox} = \Gamma_{Ox} \, \mathbf{V} = \Gamma_{Ox} \, V_0 \, c/c_R \quad (4.49)$$

$$\begin{cases} \text{Pour l'oxygène il vient ainsi :} & \Gamma_{Ox} = 4Q_e \, c_R \, S \, \ell / V_0 \\ \text{Pour l'hydrogène, de même :} & \Gamma_H = 2Q_e \, c_R \, S \, \ell / V_0 \end{cases} \quad (4.50)$$

$$\text{Numériquement on obtient:} \quad \begin{cases} \Gamma_{\text{Ox}} = 5 \cdot 10^7 \text{ F} \\ \Gamma_{\text{H}} = 2.5 \cdot 10^7 \text{ F} \end{cases} \quad (4.51)$$

Compte tenu des valeurs des résistances, les constantes de temps de diffusion associées sont :

$$\begin{cases} T_{\text{Ox}} = R_{\text{Ox}} \Gamma_{\text{Ox}} = 18000\text{s} & (5\text{h}) \\ T_{\text{H}} = R_{\text{H}} \Gamma_{\text{H}} = 7200 \text{ s} & (2\text{h}) \end{cases} \quad (4.52)$$

4.1.3.4 Echanges avec l'atmosphère - Compléments Hydrolyse

Limites de gazage

Courants critiques de saturation

C'est la valeur du courant pour laquelle, en régime stationnaire, la concentration coté émission atteindrait la valeur de saturation c_{sat} . On obtient immédiatement la valeur du flux correspondant en utilisant (4.44) :

$$\Phi = S D c_{\text{sat}}/\ell \quad (4.53)$$

La transposition en courant se fait selon les relations (4.40), $i = q \Phi$. On en tire :

$$\begin{cases} I_{\text{satOx}} = 4 Q_e S D_{\text{Ox}} c_{\text{satOx}}/\ell \\ I_{\text{satHy}} = 2 Q_e S D_{\text{Hy}} c_{\text{satHy}}/\ell \end{cases} \quad (4.54)$$

Numériquement (voir tableau 4.1), avec : $S = 6450\text{cm}^2$, $\ell = 0.6 \text{ cm}$, $V_0 = 30 \cdot 10^{-3} \text{ V}$, $Q_e = 96500 \text{ C}$, $c_R = 10^{-3} \text{ mole/cm}^3$, on obtient :

$$\begin{cases} I_{\text{satOx}} = \mathbf{0.11 \text{ A}} \\ I_{\text{satHy}} = \mathbf{0.08 \text{ A}} \end{cases} \quad (4.55)$$

Pseudo-tensions critiques de saturation

Ce sont les valeurs de pseudo-tensions de diffusion correspondant aux concentrations de saturation, seuils d'apparition du gazage.

Avec les valeurs du tableau (4.1) et $c_R = 10^{-3} \text{ mole/cm}^3$, on obtient :

$$\begin{cases} V_{\text{satOx}} = V_0 c_{\text{satOx}}/c_R = 30 \cdot 10^{-3} * 1.3 \cdot 10^{-3} \\ V_{\text{satHy}} = V_0 c_{\text{satHy}}/c_R = 30 \cdot 10^{-3} * 0.78 \cdot 10^{-3} \end{cases} \quad (4.56)$$

Soit:

$$\begin{cases} V_{\text{satOx}} = \mathbf{3.9 \cdot 10^{-5} \text{ Volts}} \\ V_{\text{satHy}} = \mathbf{2.34 \cdot 10^{-5} \text{ Volts}} \end{cases} \quad (4.57)$$

Echanges avec l'atmosphère hors gazage : éléments de modélisation statique

A coté de la diffusion entre électrode, il y a des possibilités d'échanges avec l'atmosphère, beaucoup plus réduites : à la fois distance plus grande et surface plus petite.

Le phénomène peut être abordé de façon rapide et pragmatique sous forme de schéma équivalent électrique : dans ce paragraphe, sous l'aspect statique.

La recombinaison entraîne que la fonction de transfert en Laplace, $a(p) = I_R(p)/I_E(p)$ ne tend plus vers 1 pour $p = 0$. On appellera *rendement de recombinaison* la valeur statique $\alpha = I_R/I_E$, $\alpha < 1$. La synthèse des aspects statique et dynamique sera faite également de façon pragmatique approchée au paragraphe 4.2.1.3 , directement au niveau du schéma équivalent R, C.

Résistance équivalente d'échanges avec l'atmosphère - Rendement de recombinaison

La diffusion inter-électrode étant représentée par la résistance de diffusion R , la diffusion vers l'atmosphère peut être représentée par une résistance R_{atm} entre un point milieu de la résistance R et un nœud représentatif de l'interface avec l'atmosphère. En supposant, pour faire simple, que l'électrolyte est en équilibre avec l'atmosphère, la pseudo-tension sera proportionnelle à la fraction molaire η du gaz considéré dans l'atmosphère : en effet il y a proportionnalité de h à la pression partielle d'après la loi des gaz parfait, donc à la concentration d'après la loi de Henry et donc à la pseudo-tension par sa définition. Le nœud « atmosphère » de notre schéma se trouve donc à une pseudo-tension fixe V_{surf} que l'on peut relier à la tension de saturation V_{sat} , qui correspondrait à une pression du gaz égale à la pression atmosphérique, donc à $\eta_{sat} = 1$:

$$\begin{aligned} V_{surf}/V_{sat} &= \eta/\eta_{sat} = \eta & \text{soit :} \\ V_{surf} &= \eta V_{sat} \end{aligned} \tag{4.58}$$

Pour l'hydrogène, $\eta_{Hy} = 0$, $V_{surfHy} = 0$. On aboutit au schéma statique de diffusion indiqué figure 4.13-a. Cette figure sera reprise au paragraphe 4.2.1.3 pour une modélisation plus détaillée, prenant en compte la capacité de stockage « répartie ».

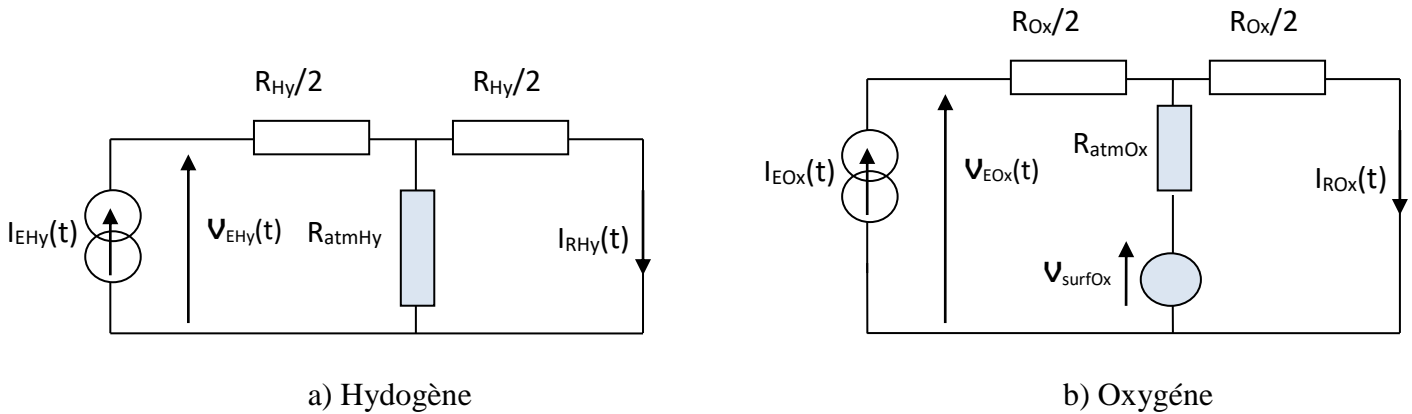


Figure 4.13 : Schéma statique de diffusion des gaz d'hydrolyse

On introduit le rendement statique de diffusion $\alpha = I_{RHy}/ I_{EHy}$. De façon immédiate :

$$\alpha = I_{RHy}/ I_{EHy} = R_{atmHy} / (R_{Hy}/2 + R_{atmHy}) \tag{4.59}$$

En pratique $R_{atm} \gg R$, ce qui conduit à $1 - \alpha \ll 1$. On admet que le rapport R_{atm}/R et donc le rendement r est le même pour Hydrogène et Oxygène.

Pour une valeur typique $\alpha = 0.9$, on aurait $R_{atm} = 5 R$, valeur qui sera utilisée pour les simulations.

Pour l'oxygène on aurait le même type de schéma mais avec la source de tension, non nulle, V_{surfOx} , comme indiqué figure 4.13-b.

Bilan des échanges hors gazage - Courant de recombinaison de l'Oxygène

Sur le courant total émis I_E , la plus grande partie, αI_E est recombinaison. Seule la différence, $(1 - \alpha) I_E$ diffuse vers l'atmosphère. Dans l'autre sens, seul l'oxygène donne lieu à une recombinaison, à l'électrode négative, soit I_{Ox} .

Evaluation du courant de recombinaison de l'oxygène, I_{Ox} (voir figure 4.13-b). On peut remarquer qu'il y aurait équilibre des échanges pour l'oxygène (courant nul dans R_{atmOx}) si :

$$I_{Ox} = (1 - \alpha) i_{EOx}$$

Dans ces conditions, la tension au point milieu de la résistance R_{Ox} serait $V_{EOx}/2$ et doit être égale V_{surfOx} pour avoir équilibre :

$$V_{EOx} = 2 V_{surfOx} = 2 \eta_{Ox} V_{satOx}$$

Rappelons que, à l'émission, la tension V_{satOx} est atteinte pour le courant d'émission égal à I_{satOx} . Compte tenu de la proportionnalité de V_{EOx} à i_{EOx} on obtient :

$$V_{satOx} / I_{satOx} = V_{EOx} / i_{EOx} = (2 \eta_{Ox} V_{satOx}) / (I_{Ox} / (1 - \alpha))$$

D'où l'expression de I_{Ox} :

$$I_{Ox} = 2 \eta_{Ox} (1 - \alpha) I_{satOx} \quad (4.60)$$

Numériquement, pour la batterie étudiée, on obtient ($\eta_{Ox} = 0.2$; $\alpha = 0.9$; $I_{satOx} = 0.11$ A, d'après (4.55)) :

$$I_{Ox} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ A} \quad (4.61)$$

Bilan en termes d'autodécharge et de sulfatation différentielle. La part de courant $r I_E$ échangée entre les deux électrodes peut être associée à une autodécharge de la batterie, avec sulfatation symétrique des deux électrodes. La part $(1 - \alpha) I_E$, associée à la diffusion vers l'atmosphère, correspond à un excédent de sulfatation sur l'électrode émettrice. De même le courant de recombinaison i_{EOx} , peut être associé à une sulfatation de l'électrode négative.

BILAN STATIQUE D'ECHANGES ATMOSPHERIQUES (HORS GAZAGE)

$$\text{Conditions hors gazage : } i_{EHy} \leq i_{satHy} \quad i_{EOx} \leq i_{satOx} \quad (4.62)$$

$$\text{Autodécharge : } I_{auto} = \alpha (i_{EOx} + i_{EHy})$$

$$\text{Sulfatation électrode positive : } (1 - \alpha) i_{EOx}$$

$$\text{Sulfatation électrode négative : } (1 - \alpha) i_{EHy} + I_{Ox} \quad I_{Ox} = (1 - \alpha) (2 \eta_{Ox} i_{satOx})$$

Partage entre diffusion et gazage - Schéma bloc global d'hydrolyse

Modèle « idéal » simplifié de gazage

Dans ce modèle simplifié, en présence de gazage, la concentration au niveau de l'électrode émettrice est constante, égale à c_{sat} . On en déduit, en pseudo-tension, la nouvelle condition limite en $z = 0$:

$$V(0,t) = V_{sat} \tag{4.63}$$

Dans ces conditions, en statique, le courant de diffusion se stabiliserait à :

$$i_d = I_{sat} = V_{sat} / R \tag{4.64}$$

Globalement :

- Pour $i_E < I_{sat}$, $V(0,t) < V_{sat}$ et il n'y a pas de gazage ($i_d = i_E$, $i_g = 0$)
 - Pour $i_E \geq I_{sat}$, $V(0,t) = V_{sat}$ on entre en condition de gazage, avec et par différence ($i_g = i_E - i_d$) :
- $$\begin{cases} i_d = I_{sat} \\ i_g = i_E - I_{sat} \end{cases}$$

Ceci peut être résumé par l'expression (écrêtage du courant à la valeur I_{sat}):

$$\begin{cases} i_d = \min(i_E, I_{sat}) \\ i_g = i_E - i_d \end{cases} \tag{4.65}$$

Remarque sur les limites du modèle « idéal ». L'étude expérimentale présentée au 4.1.4.3 paraît infirmer ce modèle, en présence d'un courant de gazage important. L'interprétation proposée est que si le flux de bulle de gazage est important, elles tendent à diffuser sur une zone de largeur z_g croissante, au sein de laquelle $c = c_{sat}$. La décroissance de c_{sat} à 0 se fait donc sur une largeur $l-z_g$ de plus en plus réduite, d'où un courant de diffusion qui peut atteindre des valeurs très supérieures à I_{sat} .

Schéma bloc résultant

L'ensemble des relations pour l'oxygène est illustré dans le schéma bloc de la Figure 4.14.

On obtiendrait le même schéma pour l'hydrogène, sauf que la recombinaison atmosphérique est nulle ($I_{Hy} = 0$). Ci-dessous on verra comment ce schéma doit être modifiés, pour tenir compte du mécanisme de recombinaison directe de H_2/O_2 à l'électrode négative.

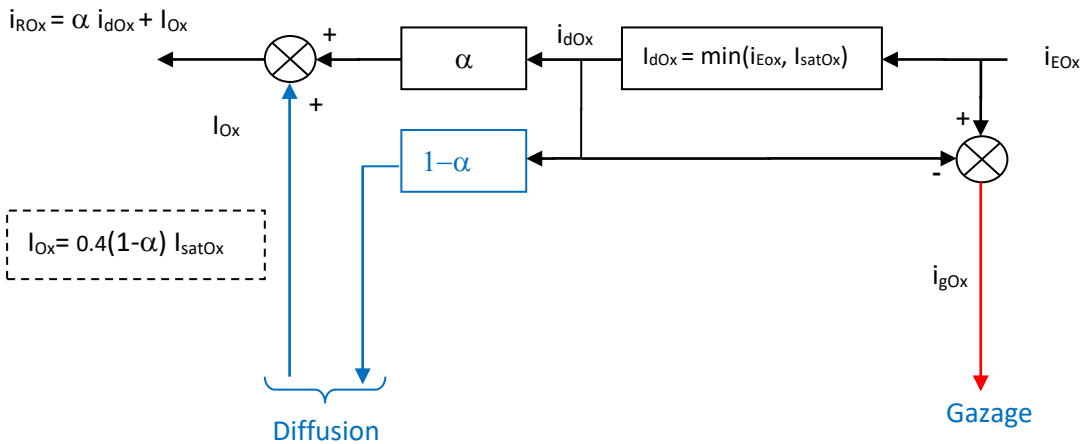


Figure 4.14 : Schéma bloc des relations diffusion/recombinaison/gazage : cas de l'Oxygène

Modification des schémas blocs d'hydrolyse avec la recombinaison H_2/O_2

Le mécanisme de recombinaison directe de H_2/O_2 à l'électrode négative, mis en évidence dans [7] est présenté en détail au chapitre 3, paragraphe 3.2.2.3.

Si on désigne par i_{ROx} le courant de recombinaison et i_{EHy} le courant d'émission de l'oxygène selon le mécanisme normal, le processus de recombinaison selon la relation (3.28) concerne un courant :

$$\delta I = \min(i_{ROx}/2, i_{EHy}) \quad (4.66)$$

Dans la « réinterprétation » proposée du bilan des réactions, tout se passe comme si :

- Le courant de recombinaison de l'oxygène i_{ROx} reste inchangé, identique à celui de la recombinaison normale
- Le courant d'émission d'hydrogène est réduit de δI conformément à (3.30) :

$$i'_{EHy} = i_{EHy} - \delta I \quad (4.67)$$

Remarquons de plus que : $i_{EHy} - \min(i_{ROx}/2, i_{EHy}) = \max(0, i_{EHy} - i_{ROx}/2)$, d'où :

$$i'_{EHy} = \max(0, i_{EHy} - i_{ROx}/2) \quad (4.68)$$

En intégrant cette relation, on arrive au schéma bloc complet de la figure 4.15.

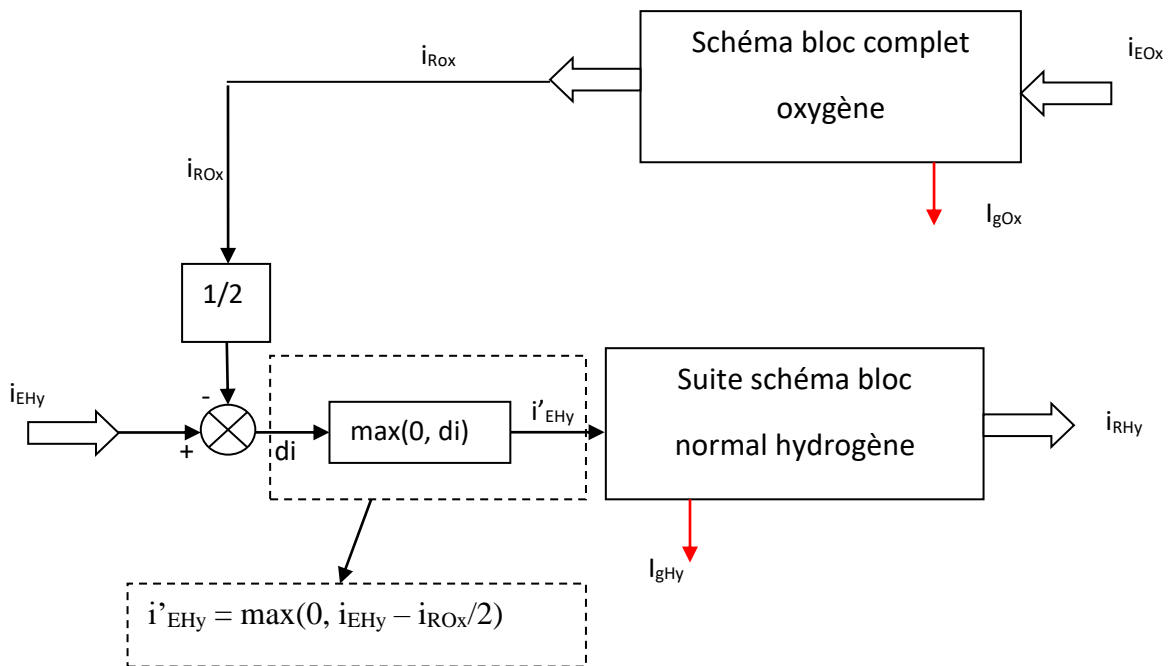


Figure 4.15 : Schéma modifié diffusion/recombinaison/gazage pour l'hydrogène (Avec le mécanisme de recombinaison directe de l'oxygène)

Complément : Electrolyte immobilisé (éléments de modélisation statique)

Notre objet principal est la modélisation de la batterie à électrolyte libre. Il nous est apparu important de donner des éléments concernant la batterie à électrolyte immobilisé, avec recombinaison accélérée :

- Pour mieux comprendre et discuter les avantages et les inconvénients de cette solution concurrente.
- Dans la mesure où l'agitation, que nous préconisons, conduit aussi, dans une moindre mesure, à une forme de recombinaison accélérée, avec une similitude de certains aspects.

La recombinaison accélérée se fait par introduction entre les plaques d'une phase gazeuse, en asséchant partiellement le matériau absorbant qui retient l'électrolyte. Si le taux d'humidité est $1-\varepsilon$, la phase gazeuse occupe donc la fraction ε du volume total ($\varepsilon \approx 0.25$).

Dans le gaz, la concentration (facteur 40) et la diffusivité (facteur 10^4) sont nettement supérieurs aux valeurs dans le liquide. Même si elle n'occupe qu'une fraction réduite du volume, la phase gazeuse va laisser circuler beaucoup plus efficacement le composant considéré que la phase liquide. Par contre on considère qu'à l'interface avec chaque plaque, il subsiste une couche δ_h d'électrolyte à traverser (incluant une épaisseur équivalente à la transition entre l'état dissous et l'état gazeux). On estime que cette couche à forte résistivité relative prend une importance prépondérante, au point que l'on puisse considérer comme négligeable la variation de concentration dans la phase gazeuse : c'est l'hypothèse que nous introduirons d'emblée pour notre modèle simplifié.

Nous avons représenté figure 4.16 les variations comparées de concentration dans l'électrolyte, depuis l'électrode émettrice jusqu'à l'électrode réceptrice, pour la recombinaison normale et en présence de recombinaison accélérée (en l'absence d'échange avec l'atmosphère).

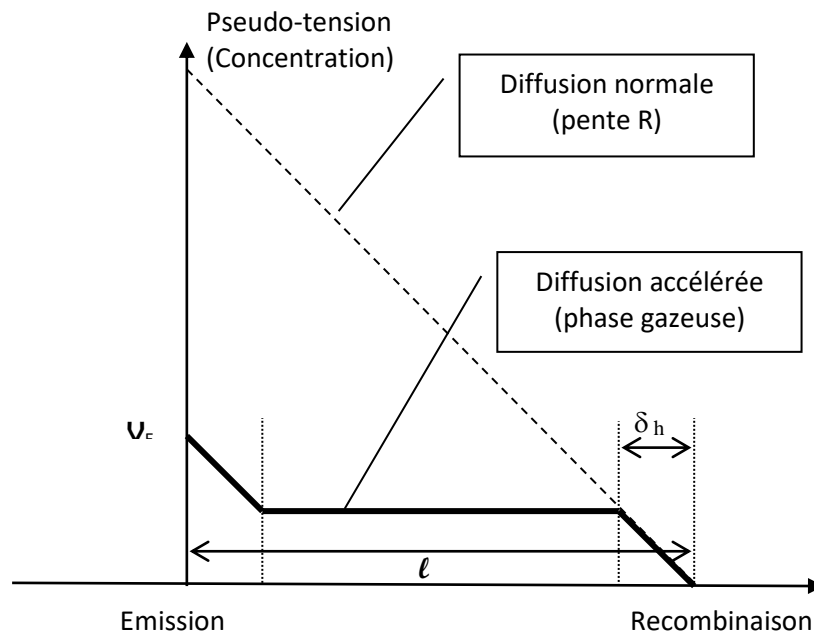


Figure 4.16 : Comparaison des profils de pseudo-tension (concentration) à courant donné

On posera $l/(2\delta_h) = K_h$; on prendra comme valeur typique $K_h = 10$ (valeur inspirée des résultats expérimentaux [8]). Le schéma dipolaire équivalent est indiqué figure 4.17-a.

Le système favorise la diffusion des gaz d'une plaque à l'autre, le principal bénéfice étant que la concentration de saturation au niveau de l'électrode émettrice ne sera atteinte que pour un « courant critique » bien supérieur. En contrepartie, les échanges avec l'atmosphère seront également a priori fortement facilités et il faut prévoir des dispositifs spécifiques pour les limiter, la solution extrême étant la batterie totalement étanche.

Concernant le dispositif de communication avec l'atmosphère, comme indiqué ci-dessus, la diffusivité équivalente de l'air est environ $4 \cdot 10^5$ fois celle de l'eau. Si l'extérieur des plaques était en communication directe avec l'atmosphère, R_{atm} serait très faible, avec un rendement de recombinaison très inférieur à 1, mais un flux de recombinaison pour l'oxygène très élevé (sachant que pour l'oxygène $C_a = 0.2 C_{sat}$), qui entrainerait une forte sulfatation de l'électrode négative. On peut envisager les options suivantes :

- Echange par diffusion, par un conduit assez long et étroit pour assurer une résistance R_{atm} suffisante
- Batterie totalement étanche (R_{atm} infini), irréaliste compte tenu des risques de surpression importante
- Batterie semi-étanche, avec des échanges contrôlés par le différentiel de *pression totale* avec l'atmosphère : valve de sécurité ou « micro-fuite », ou les deux à la fois.

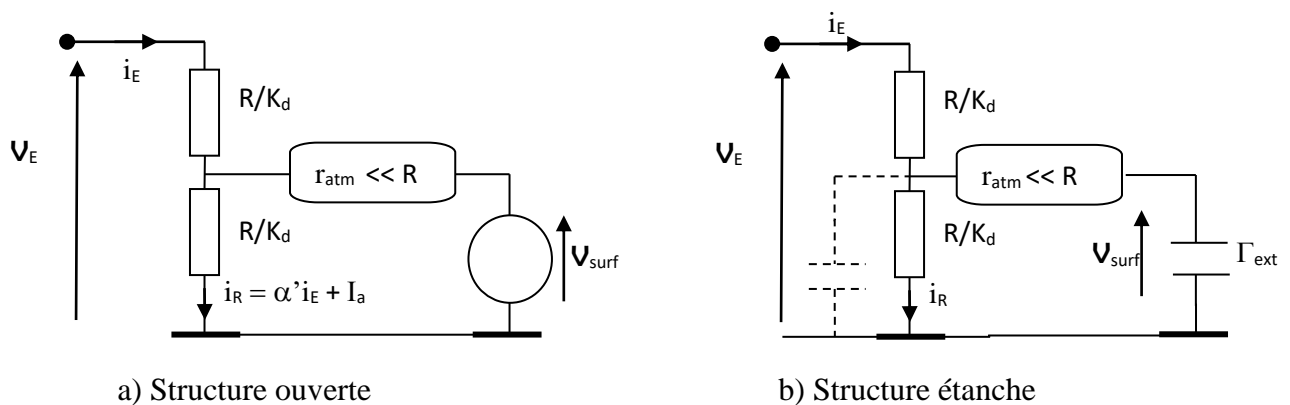


Figure 4.17 : Schéma équivalent statique : recombinaison accélérée (option étanche)

Dans l'échange par diffusion, on considère que le conduit de communication assure le maintien de l'équilibre des pressions totales, le modèle de diffusion du gaz concerné ne restant valable que si ce gaz reste minoritaire.

Pour les dispositifs semi-étanches (contrôlés par la valeur P de la pression totale par rapport à la pression atmosphérique P_0), le fonctionnement est non linéaire. La composition du gaz sortant (fuite, cas $P > P_0$, ou soupape, $P > P_0 + P_s$) est celle du gaz intérieur, supposé homogène, alors que la composition du gaz entrant par l'orifice de fuite (pour $P < P_0$) est celle de l'atmosphère. Le fonctionnement étanche (hors phases d'échappement par la soupape) est décrit figure 4.17-b.

4.1.3.5 Paramètres d'activation (en émission) - Hydrolyse en présence de surcharge

Relation entre courant de diffusion et tension d'interface

En reprenant le schéma de la figure 4.10, on peut expliciter les éléments intervenant dans le calcul des courants d'émission. Rappelons que les notations $V_{\Gamma 1}$ et $V_{\Gamma 2}$ (tension des capacités de double couche représentent les tensions d'électrodes (accessibles expérimentalement par des électrodes auxiliaires de mesure).

- Relation de Butler Volmer, coté émission seul :

$$i_{EOx} = J_{BOx} \exp(u_{EOx}/U_{Ox}). \quad (4.69)$$

$$i_{EHy} = J_{BHy} \exp(u_{EHy}/U_{Hy}).$$

- Expression des surtensions u_{EOx} et u_{EHy} :

$$u_{EOx} = V_{\Gamma 1} - E_{Ox} \quad (4.70)$$

$$u_{EHy} = V_{\Gamma 2} + E_{Hy}$$

- Tensions de Nernst E_{Ox} et E_{Hy} aux électrodes d'émission (voir chapitre 2) :

Hydrogène, adapté des relations (2.33), (2.34), (sachant $P/P_{atm} = c_E/c_{sat} = V_E/V_{sat}$) :

$$E_{Hy} = E^{\circ}_{Hy} + V_0 \text{Log}(c/c_R) - V_0/2 \text{Log}(c_{EHy}/c_{satHy}) \quad (4.71)$$

Oxygène, relation (2.36), de même :

$$E_{Ox} = E^{\circ}_{Ox} + V_0 \text{Log}(c/c_R) + V_0/4 \text{Log}(c_{EOx}/c_{satOx}) \quad (4.72)$$

(Relations dans lesquelles c désigne la concentration des majoritaires, reflet de l'état de charge de la batterie)

Remarques :

- En surcharge (avec gazage) :

$$c = c_f \quad (\text{concentration à pleine charge des majoritaires})$$

$$c_{EOx} = c_{satOx}, c_{EHy} = c_{satHy} \quad (\text{concentrations d'hydrolyse à saturation})$$

D'après (4.71), (4.72), les tensions de Nernst d'hydrolyse correspondantes sont :

$$E_{satOx} = E^{\circ}_{Ox} + V_0 \text{Log}(c_f/c_R) \quad (4.73)$$

$$E_{satHy} = E^{\circ}_{Hy} + V_0 \text{Log}(c_f/c_R)$$

- Pour un « état de référence », à pleine charge et à courant (de surcharge) nul, d'après le schéma de la figure 4.9, les tensions d'interface sont directement associées aux tensions de Nernst des réactions principales à pleine charge (et à surtensions nulles) :

$$V_{\Gamma 1} = E^f_1 = E^f_p \quad (4.74)$$

$$V_{\Gamma 2} = -E^f_m$$

D'après (4.70), (4.71), (4.72) les valeurs correspondantes des surtensions sont donc :

$$u_{fOx} = E^f_p - E_{fOx} = E^f_p - E^{\circ}_{Ox} + V_0 \text{Log}(c_f/c_R) \quad (4.75)$$

$$u_{fHy} = -E^f_p + E_{fHy} = -E^{\circ}_n + E^{\circ}_{Hy} + V_0 \text{Log}(c_f/c_R)$$

$$(\text{sachant que } E^f_p = E^{\circ}_p + 2V_0 \text{Log}(c_f/c_R))$$

Reformulation des cinétiques d'émission par rapport à la pleine charge

Les études expérimentales sur l'hydrolyse se font sur la batterie en surcharge, c'est-à-dire avec un courant de réaction nul. Il est ainsi judicieux de reformuler les équations d'émission en les rapportant à un *état de référence*, à la limite de la tension de pleine charge, avec des courants des réactions principales nuls.

Dans cet *état de référence à pleine charge* (indice « f »), d'après (4.69), les valeurs des courants correspondant aux surtensions (4.75) sont :

$$J_{Ox} = J_{BOx} \exp(u_{fOx}/U_{Ox}) \quad 2 \quad (4.76)$$

$$J_{Hy} = J_{BHy} \exp(u_{fHy}/U_{Hy})$$

Comme on va le voir, ce sont ces courants qui vont servir de nouveaux paramètres pour caractériser l'émission. On introduit les *surtensions relatives*, par rapport à cet état de référence :

$$u_{Ox} = u_{EOx} - u_{fOx} \qquad u_{Hy} = u_{EHy} - u_{fHy} \qquad (4.77)$$

Il est bon de se référer à l'expression (4.70) des surtensions. Si on reste en surcharge avec gazage, les gaz restent à saturation et les tensions d'hydrolyse ne varient pas. On obtient le résultat important suivant.

En surcharge :

$$u_{Ox} = V_{\Gamma 1} - V_{\Gamma 1f} \qquad (4.78)$$

$$u_{Hy} = V_{\Gamma 2} - V_{\Gamma 2f}$$

Les surtensions relatives en surcharge sont ainsi accessibles expérimentalement par des électrodes de mesure qui relèvent les potentiels d'électrode.

En combinant les relations de départ (4.69) et les relations (4.76), on obtient une expression des courants d'émission en surcharge, en fonction des surtensions relatives :

$$i_{EOx} = J_{Ox} \exp(u_{Ox} / U_{Ox}) \qquad (4.79)$$

$$i_{EHy} = J_{Hy} \exp(u_{Hy} / U_{Hy})$$

Avantage de ces équations : comme on l'a souligné à travers les relations (4.78), les surtensions relatives en surcharge sont *directement accessibles expérimentalement*, sans passer par le calcul des tensions de Nernst (représentation « imagée » : ces tensions différentielles correspondraient directement aux tensions différentielles de notre dispositif expérimental, si la batterie de référence était remplacée par une batterie à pleine charge⁶).

Pour le courant, on n'a accès qu'au courant total de batterie. On verra au sous paragraphe suivant comment les résultats expérimentaux peuvent être interprétés (en tenant compte notamment de la di-symétrie de comportement entre Oxygène et Hydrogène) pour remonter aux courants d'émission.

Etude en surcharge - Conditions idéalisées de surcharge ou gazage

On se propose d'introduire (et de discuter sommairement) un certain nombre de méthodes et d'hypothèses (implicites ou explicites) utilisées couramment [1][9] pour interpréter les données expérimentales :

- Représentation tension/courant en coordonnées semi-log (de type Tafel [10])
- Raisonnement à tensions de Nernst constantes (valeurs à saturation)
- Modèle simplifié de transition charge/surcharge
- Modèle asymétrique de diffusion (oxygène seul)
- Modèle de gazage « idéal »

Ces principes sont à la base des expérimentations et des données numériques collectées dans la littérature qui seront résumées au sous paragraphe suivant, tableaux 4.2 et 4.3.

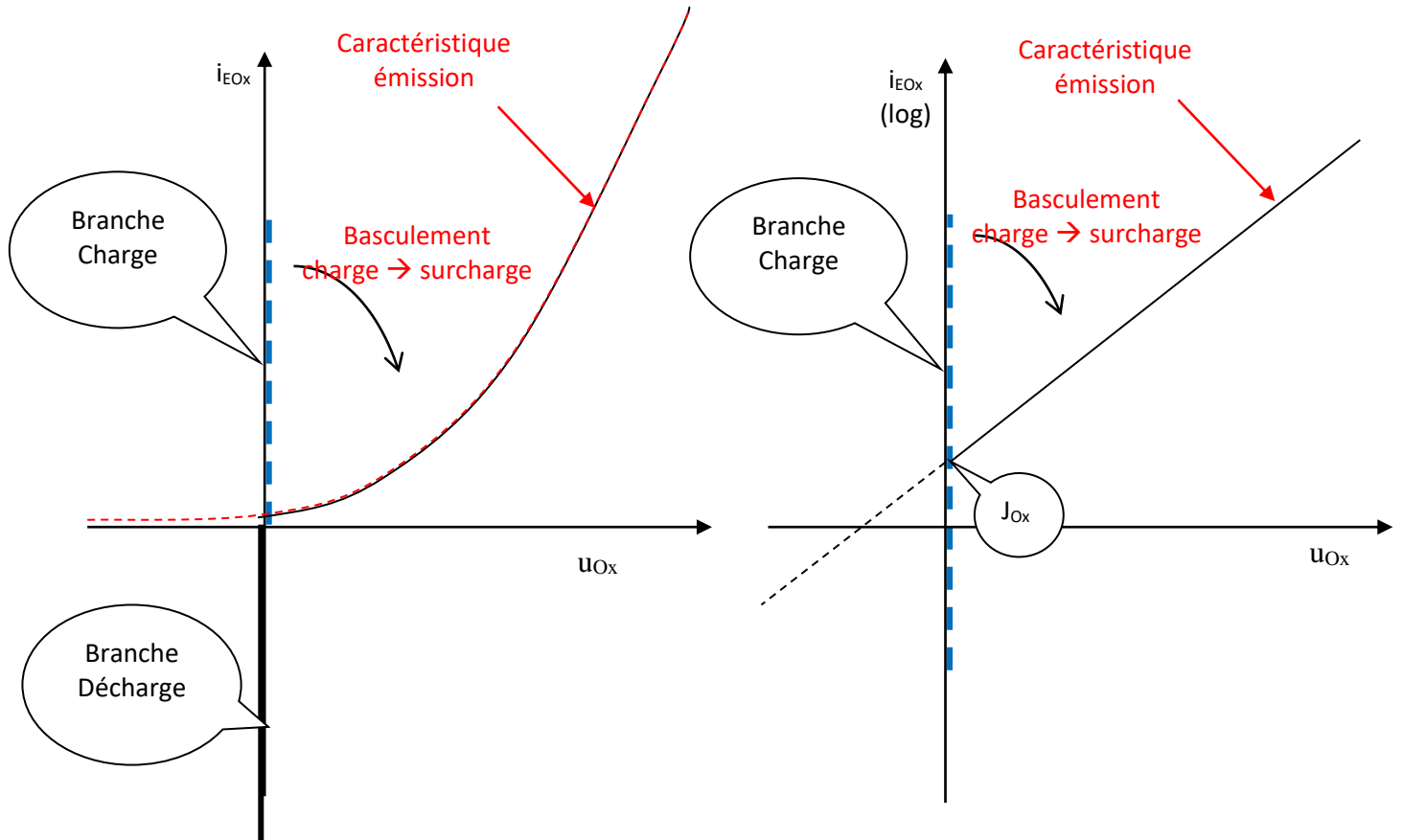
Ils seront repris également dans nos propres essais au paragraphe 4.1.4.3, avec une discussion éventuelle des hypothèses.

⁶ Les deux batteries étant à pleine charge $V_{\text{pont}} = 0$; à courants principal nul, $V_1 \approx V_{\Gamma 1}$, $V_2 \approx V_{\Gamma 2}$. Représentation « imagée » dans la mesure où, en pratique, la batterie à pleine charge n'est pas à l'équilibre, à cause de courants d'hydrolyse importants sous cette tension.

Modèle simplifié associé à la transition charge/ surcharge

On considère que l'impédance de Butler-Volmer associée aux réactions de sulfatation est très faible par rapport à celle des réactions d'hydrolyse :

- on assimile les diodes à des diodes idéales, d'impédance nulle à l'état passant. Au voisinage de la pleine charge, le seuil de conduction correspond à la tension de Nernst de la batterie à pleine charge, donc à la tension de référence.
- Pour représenter la charge complète d'une électrode, on suppose que le courant pour la diode « charge » s'annule (correspondant au passage à zéro de l'activité de PbSO4), alors que la diode décharge garde une caractéristique de diode idéale.



a) Echelles linéaires

b) Echelle log en courant

Figure 4.18 : Modèle simplifié de basculement charge/surcharge (Oxygène)

Dans ces conditions, la caractéristique courant/tension de l'électrode correspond :

- dans le premier quadrant (exemple de l'oxygène) à la caractéristique d'émission de l'oxygène, l'exponentielle donnée par 4.70 :

$$i_{EOx} = J_{Ox} \exp(u_{Ox} / U_{Ox})$$
- dans le troisième quadrant, elle se confond avec l'axe $u_{Ox} = 0$, correspondant à la commutation sur la diode de sulfatation en mode décharge

Ce modèle idéalisé a l'avantage de constituer une base de travail simple. On sera amené à le discuter lors de l'étude expérimentale du 4.1.4.2. Pour la réaction principale cette fois, l'interprétation des résultats nous amènera à introduire un modèle $J_S(x)$ de variation du courant de transfert en fonction de l'état de charge x de la batterie, qui tend vers zéro quand l'état de charge tend vers 1 (pleine charge). La conséquence est que l'impédance liée à la réaction principale tend bien vers l'infini à pleine charge, mais de façon progressive, contrairement à l'hypothèse simplifiée d'un basculement abrupt. Ce point remet en cause le principe même de la notion de pleine charge. Nous garderons les hypothèses simplifiées en première analyse, quitte à interpréter au cas par cas les écarts observés en pratique.

Introduction de coordonnées semi-log symétriques [8] : échelles courant séparées

La représentation introduite en figure 4.18-b correspond à l'approximation classique de Tafel pour la caractéristique de Butler Volmer (en l'occurrence, branche « émission » pour l'oxygène) : échelle linéaire pour la surtension, logarithmique pour le courant. Pour la batterie au plomb, l'usage est de combiner les représentations de Tafel, avec un axe commun pour les courants et les axes tensions symétrique pour éviter la superposition des courbes : surtension oxygène vers la droite, surtension hydrogène vers la gauche comme indiqué figure 4.19.

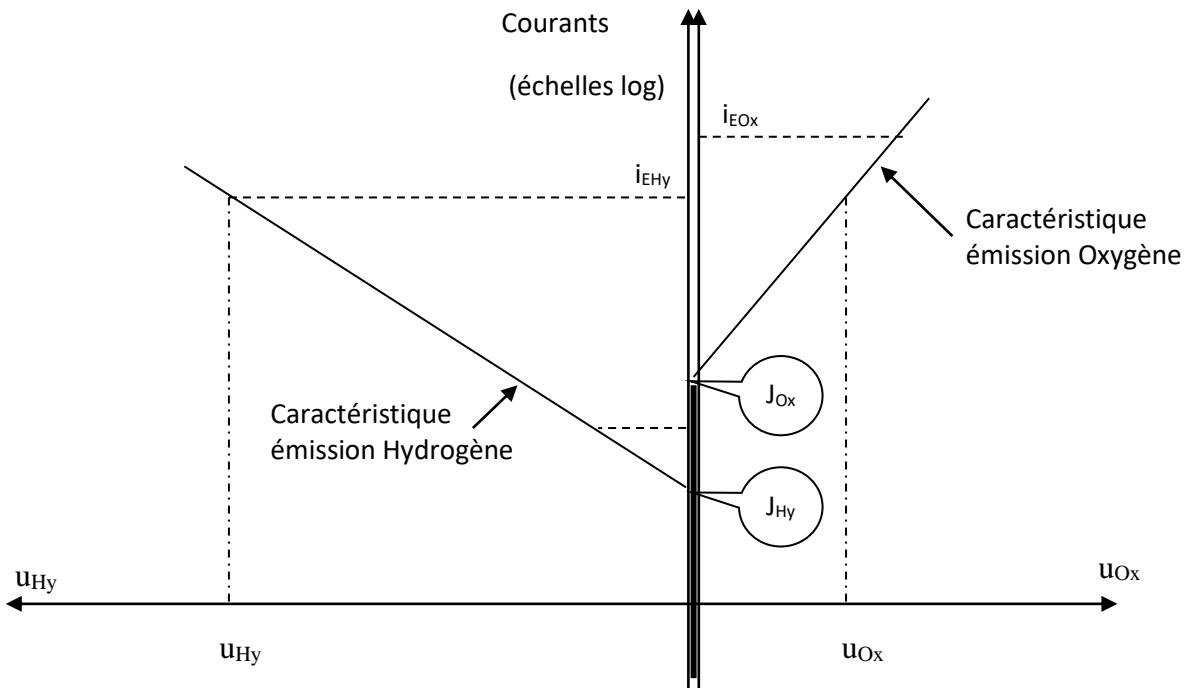


Figure 4.19 : Batterie en surcharge, modèle théorique émission seule (Représentation conventionnelle en coordonnées semi-logarithmiques)

Exemple de surcharge di-symétrique. Egalisation de charge.

Ceci correspond au cas où, suite à une charge normale, les deux électrodes n'atteignent pas la pleine charge en même temps.

Exemple (figure 4.20) : l'électrode positive atteint la pleine charge, mais l'électrode négative n'est pas totalement chargée (il reste un peu de PbSO₄). Dans notre représentation, la branche charge de l'électrode négative reste collée à l'axe $u = 0$. Le courant de batterie continue à charger l'électrode négative, le courant sur l'électrode positive étant assuré par la réaction d'émission d'oxygène. Cette situation se manifeste par une forte surtension u_{Ox} sur l'électrode positive, la surtension u_{Hy} restant voisine de zéro.

Ce cas est important car il donne la possibilité de corriger une différence de sulfatation entre les plaques, en évitant un effet cumulatif qui peut conduire à une dégradation des performances, voir une défaillance de la batterie. Compte tenu de la recombinaison, le courant de surcharge doit nécessairement être supérieur au courant de saturation pour que l'égalisation soit effective.

Un temps d'égalisation plus ou moins long sera à peu près systématiquement nécessaire avant de commencer les expériences en surcharge.

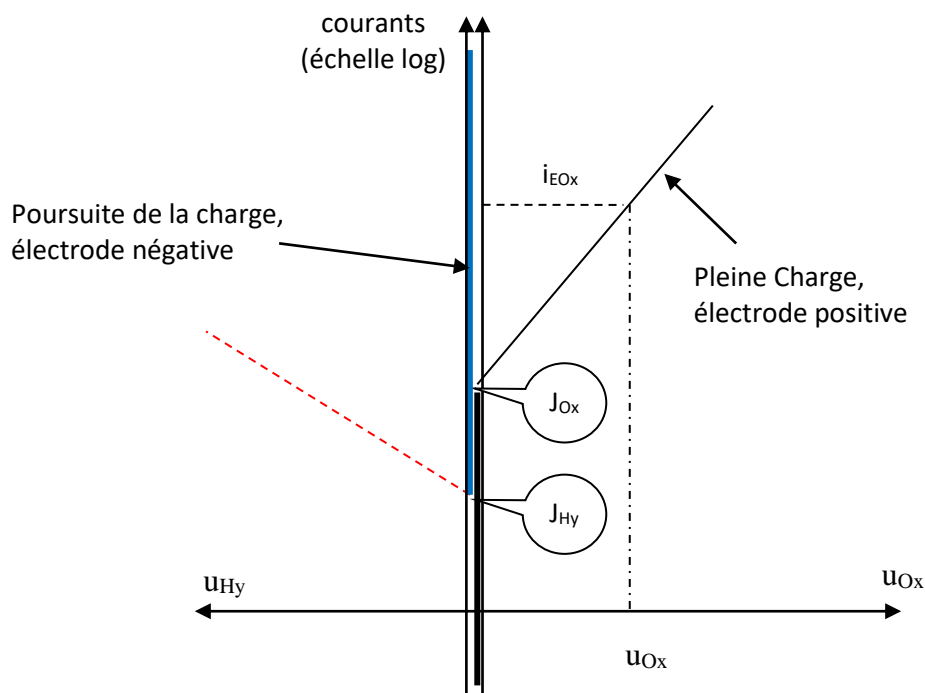


Figure 4.20 : Exemple de surcharge di-symétrique (hors recombinaison)

Coordonnées semi-log symétriques, avec courant batterie commun

En pratique on ne mesure que le courant total i_b de batterie, on n'a pas accès séparément aux courants d'émission. Un cas particulièrement simple serait obtenu en l'absence de diffusion : on aurait alors $i_b = i_{EOx} = i_{EHy}$. La figure 4.19 resterait inchangée en remplaçant les deux axes $i_{EOx} = i_{EHy}$ par un seul axe commun i_b .

Dans le cas général, $i_b = i_{hyd1} = i_{hyd2}$, où les courants d'hydrolyse prennent en compte les courants d'émission et de recombinaison. Les mesures sont faites en quasi-statique (variations par palier de i_b avec longs temps de stabilisation) mais le modèle général reste compliqué et difficile à interpréter.

Comme nous l'avons indiqué en introduction, l'analyse des résultats se fait sur la base d'approximations permettant d'interpréter, au moins de façon asymptotique, les résultats par référence à la figure 4.19. Nous allons reprendre point par point ces approximations.

- **Modèle de gazage idéal.** Nous avons déjà évoqué cette hypothèse au paragraphe 4.1.3.5 : à partir du moment où la concentration critique est atteinte, le courant de recombinaison reste constant et égal à I_{sat} .
- **Modèle de diffusion asymétrique.** Concernant la diffusion, la constatation expérimentale est que tout se passe comme si le cycle émission/diffusion/recombinaison ne fonctionnait que pour l'oxygène : on parle de « cycle de l'oxygène » sans argument convaincant pour expliquer l'absence du cycle de l'hydrogène correspondant. L'analyse que nous avons faite au chapitre 3 (paragraphe 3.2.2.3) du processus de recombinaison directe O_2/H_2 paraît donner une explication à ce phénomène mystérieux de « disparition de l'hydrogène », au moins dans les conditions des expérimentations usuelles. A l'électrode négative, en présence du courant de recombinaison total d'oxygène i_{ROx} , le courant i_{EHy} émis en accord avec les équations de Butler Volmer est amputé de la part :

$$\delta i = \min(i_{\text{EHy}}, i_{\text{ROx}}/2)$$

On retrouve bien une disparition totale de l'hydrogène si $i_{\text{ROx}} > 2 i_{\text{EHy}}$, ce qui sera usuellement le cas⁷ tant que le courant de recombinaison n'est pas plafonné à I_{satOx} (gazage idéal).

- **Raisonnement à tensions de Nernst constantes (valeurs à saturation).** Les droites de Tafel correspondants aux caractéristiques d'émission sont tracées pour la batterie à pleine charge ($c = c_f$) et les gaz d'hydrolyse à saturation ($c_{\text{Hy}} = c_{\text{satHy}}$, $c_{\text{Ox}} = c_{\text{satOx}}$), ce qui entraîne en pratique une distorsion dans les zones avant gazage (mais ne perturbe pas les asymptotes à fort courant).

Interprétation en cas de disparition totale de l'hydrogène

On pourra se référer au paragraphe 4.1.3.4, figures 4.14 et 4.15. On se place d'emblée dans l'hypothèse de disparition totale de l'hydrogène :

$$i_{\text{EHy}} < i_{\text{ROx}}/2 \quad i'_{\text{EHy}} = i_{\text{EHy}} - \delta i = 0 \quad (4.79)$$

$$\text{Sachant que : } i_{\text{ROx}} = \alpha \min(i_{\text{EOx}}, I_{\text{satOx}}) + I_{\text{Ox}}$$

Dans ces conditions on obtient (en statique):

$$\text{A l'électrode positive : } i_b = i_{\text{EOx}} \quad (4.80)$$

$$\text{A l'électrode négative : } i_b = i_{\text{EHy}} + I_{\text{Ox}} + \alpha \min(i_{\text{EOx}}, I_{\text{satOx}}) + i_s \quad (4.81)$$

Le courant de réaction i_s est introduit comme variable d'ajustement à l'électrode négative quand le courant de batterie est inférieur au courant de recombinaison : l'électrode négative passe alors en fait en décharge. Ce cas correspond à la partie verticale en trait gras dans la figure 4.19.

Avant gazage, $i_{\text{EOx}} < I_{\text{satOx}}$: compte tenu de (4.80), la relation (4.81) conduit à :

$$(1 - \alpha)i_{\text{bat}} = i_{\text{HE}} \quad (4.82)$$

Soit :

$$i_{\text{bat}} = (i_{\text{EHy}} + I_{\text{Ox}})/(1-\alpha) \quad (4.83)$$

⁷ Pour les qualités de plomb usuelles, l'émission d'Oxygène est nettement supérieure à l'émission d'hydrogène. La seule exception notable concerne l'utilisation, de plus en plus rare, d'antimoine (utilisée pour éviter la corrosion) qui augmente fortement l'émission d'Hydrogène, y compris dans les alliages dit « low antimony ».

Remarques :

- On peut remarquer la similitude avec le phénomène de transfert des porteurs à travers la base d'un transistor, avec le rendement α : le courant base (ici $i_{EHy} + I_{Ox}$) se trouve amplifié du facteur $\beta = 1/(1-\alpha)$.
- On peut utiliser l'expression du courant de recombinaison de l'oxygène établie au 4.1.3.4, relation (4.60) : $I_{Ox} = 2 \eta_{Ox} (1 - \alpha) I_{satOx} = 0.4 (1 - \alpha) I_{satOx}$

En présence de gazage, $i_{EOx} > I_{satOx}$: la relation (4.80) donne :

$$\begin{aligned} i_{bat} &= i_{EHy} + I_{Ox} + \alpha I_{satOx} = i_{EHy} + (\alpha + 0.4(1-\alpha)) I_{satOx} \\ i_{bat} &\approx i_{EHy} + I_{satOx} \end{aligned} \quad (4.84)$$

Ce résultat est traduit en diagramme asymptotique figure 4.21. On supposera de toute façon que $I_{satOx} > J_{Ox}$, ce qui correspond au fait qu'il n'y a pas de gazage pour la batterie dans son état de référence. On doit distinguer deux cas selon que I_{satOx} est supérieur ou inférieur à $J_H/(1-\alpha)$, comme indiqué sur la figure en a) et b) :

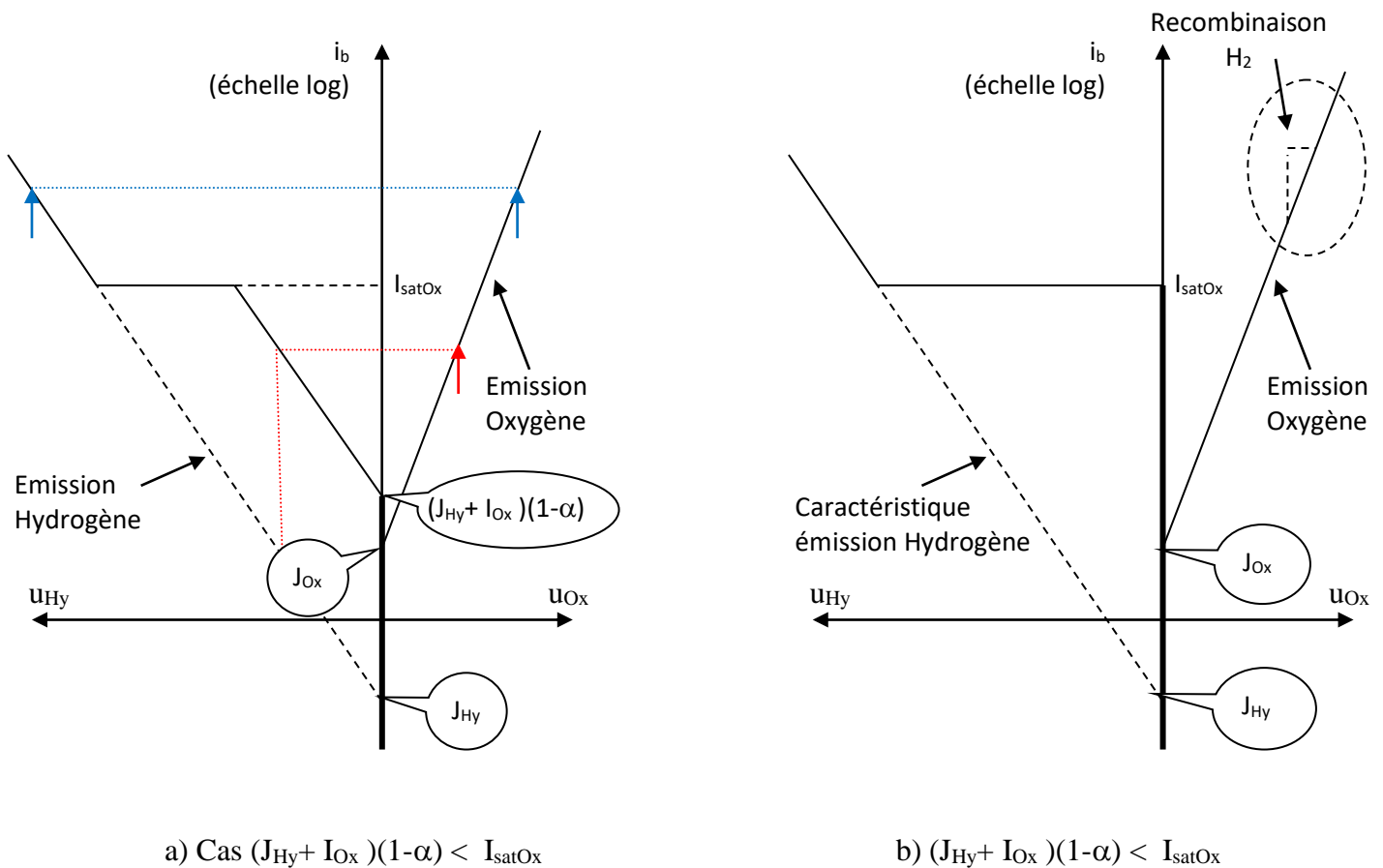


Figure 4.21 : Surcharge, diagramme asymptotique

Dans leurs analyses, les auteurs [9] se placent d'emblée dans le cas b).

Diffusion et gazage d'hydrogène à fort courant (modèle de gazage idéal O₂ et H₂)

A partir du moment où le courant de recombinaison d'Oxygène est plafonné par le gazage,

$$i_{ROx} = \alpha I_{satOx} + I_{Ox} \approx I_{satOx} \quad \delta i = \min(i_{EHy}, I_{satOx}/2) = I_{satOx}/2 \quad (4.85)$$

On peut rediscuter, dans le cadre du processus de recombinaison O₂/H₂ l'hypothèse (4.79) de consommation totale de l'hydrogène.

- A partir de $i_{EHy} > I_{satOx}/2$,

$$i'_{EHy} = i_{EHy} - \delta i = i_{EHy} - I_{satOx}/2 \quad (4.86)$$

$$i_b = i_{hydr2} = i_{EHy} + i_{ROx} = i_{EHy} + I_{satOx} > 3/2 I_{satOx} \quad (4.87)$$

L'hydrogène n'est plus totalement consommé et le processus de diffusion peut se faire pour le courant i'_{EHy} . Celui-ci va introduire un courant de recombinaison à l'électrode positive, contribuant au courant d'hydrolyse à cette électrode :

$$i_{RHy} = \alpha i'_{EHy} \quad (4.88)$$

$$i_b = i_{hydr1} = i_{EOx} + i_{ROx} = i_{EOx} + \alpha i'_{EHy} \quad (4.89)$$

L'équation (4.87) est conforme au diagramme asymptotique de la figure 4.21 pour l'hydrogène. Pour l'oxygène, le diagramme est perturbé par l'apport de l'hydrogène, mais cette perturbation va être plafonnée par la saturation, comme on va le voir.

- A partir de $i'_{EHy} > I_{satHy}$ (soit $i_{EHy} = i'_{EHy} + I_{satOx}/2 > I_{satHy} + I_{satOx}/2$)

$$i_b = i_{hydr2} = i_{EHy} + i_{ROx} = i_{EHy} + I_{satOx} > I_{satHy} + 3/2 I_{satOx} \quad (4.90)$$

A l'électrode positive, le courant de recombinaison d'hydrogène est plafonné à αI_{satHy}

$$i_b = i_{hydr1} = i_{EOx} + \alpha I_{satHy} \quad (4.89)$$

Pour l'hydrogène, la relation (4.90) est inchangée par rapport à (4.87) et correspond toujours au diagramme asymptotique de la figure 4.21. Pour l'oxygène la perturbation est plafonnée à I_{satHy} (laissant l'asymptote à fort courant inchangée). La déformation mineure résultante du diagramme asymptotique est indiquée en pointillé sur la figure (entre les courants $3/2 I_{satOx}$ et $3/2 I_{satOx} + I_{satHy}$, soit moins de un octave dans la mesure où l'on sait que $I_{satOx} > I_{satHy}$)

Conclusion

Nous avons montré que le processus de recombinaison directe O₂/H₂ à l'électrode négative offre une réponse satisfaisante au problème d'asymétrie observé entre la diffusion de l'Oxygène et celle de l'hydrogène, au moins dans le cas usuel où l'émission d'Oxygène est supérieure à celle d'oxygène.

L'analyse présentée est à la base de l'interprétation des caractéristiques courant/tension pour une batterie en surcharge et servira de base aux mesures présentées au paragraphe 4.1.4.3. Les fortes valeurs observées du courant de recombinaison de l'oxygène (par rapport aux valeurs prédéterminées au paragraphe 4.1.3.3) nous amènerons à réexaminer les hypothèses.

Valeurs typiques pour les paramètres d'émission

Normalisation des courants

La normalisation des courants par rapport à la capacité de la batterie⁸ permet une comparaison des résultats obtenus par les expérimentateurs sur des batteries de tailles différentes :

$$\begin{cases} I_{\text{normalisé}} = I/Q_h \\ Q_h : \text{capacité de la batterie en Ampère} \times \text{heure} \end{cases} \quad (4.90)$$

Le courant est ainsi exprimé en « Ampère par Ampère xheure » : on note que le courant normalisé est homogène à l'inverse d'un temps, soit $t_d = I/Q_h$. Autrement dit, $Q_h = I \cdot t_d$. La durée t_d s'interprète ainsi comme le temps en heures qu'il faudrait pour décharger la batterie avec le courant I .

L'emploi des courants normalisés est en fait très familier aux techniciens et ingénieurs pour caractériser le régime de charge ou de décharge de la batterie. Par exemple le courant I_{10} est le courant qui décharge la capacité Q_h en un temps $t_d = 10$ heures, et correspond ainsi à un courant normalisé de 0.1 A/Ah. Pour une batterie de stockage au plomb, les valeurs usuelles de courant utile normalisé peuvent aller de 0.01 à 1 A/Ah (les valeurs sont plus élevées pour les batteries de traction ou de démarrage). Les courants d'hydrolyse s'expriment plutôt en mA/Ah.

Valeurs typiques de courants normalisés liés à l'hydrolyse

PARAMETRE D'EMISSION DE GAZ			
Valeurs expérimentales courant d'émission J (état de référence de la batterie)			
Type de batterie	J_{Ox} ma/Ah	J_{Hy} ma/Ah	Source
PbSb normale		0.1	Handbook of batteries
PbSb « faible antimoine »		0.05	
PbCa standard	0.014		
Pb raffiné	0.010	0.003	Lang, Dillenseger
Paramètres cinétiques émission (batterie en surcharge)			
	U_{Ox} mV	U_{Hy} mV	
(Tafel/2.3)	43.5	60	Lang

Tableau 4.2 : Paramètre d'émission de gaz

⁸ Cette normalisation est très largement adoptée, plutôt qu'une normalisation par la surface des électrodes, donnée moins directement disponible

PARAMETRES DE DIFFUSION			
Valeurs courants critiques de diffusion i_c			
Type diffusion	I_{satOx} ma/Ah	I_{satHy} ma/Ah	Source
Normale	0.18	0.135	Calcul (e = 8mm)
Accélérée	0.7 ?		Exp Lang, estimé
	1.8 ?	1.35 ?	Typique (K=10)
Courant recombinaison O ₂ atmosphérique correspondant $I_{\text{Ox}} = 0.4 (1-\alpha) I_{\text{satOx}}$			
Type diffusion	$\alpha = 0.8$	$\alpha = 0.95$	Source
Normale	0.014	0.036	Calcul
Accélérée	0.056	0.014	Exp Lang, estimé
	0.14	0.36	Typique (K=10)
Constantes de temps diffusion Calcul ($\ell = 8\text{mm}$)			
Normale	$16 \cdot 10^3 \text{ s}$	$6.4 \cdot 10^3 \text{ s}$	Calcul
Accélérée	$20 \cdot 10^3 \text{ s ?}$	$10 \cdot 10^3 \text{ s ?}$	Calcul + estimation

Tableau 4.3 : Paramètre de diffusion

4.1.4 Expériences préliminaires

Au paragraphe 4.1.3, nous nous sommes efforcés de recueillir le maximum de données existantes concernant la batterie étudiée. Il existe cependant des lacunes importantes ; un certain nombre d'éléments sont par ailleurs spécifiques, en fonction des choix technologique associés à chaque type de batterie. Nous avons donc effectué un certain nombre d'expériences préliminaire pour compléter les éléments nécessaires pour bâtir un modèle complet et faire des simulations :

Paragraphe 4.1.4.1 : Relevé des tensions d'électrode au repos en fonction de la concentration

Paragraphe 4.1.4.2 : Activation et double couche.

- Etude « statique » de la surtension d'activation fonction du courant
- Etude « dynamique » de la charge et la décharge de la capacité de double couche en présence du courant d'activation
- Evolution de la surtension d'activation, à courant donné, en fonction de l'état de charge

Paragraphe 4.1.4.3 : Mesure des courants d'hydrolyse pour la batterie en surcharge

Du fait des effets croisés de plusieurs phénomènes (activation, diffusion, hydrolyse), une identification « directe » simple et précise des paramètres n'est pas possible. L'objectif initial limité est d'obtenir des valeurs approchées réalistes pour bâtir un modèle général, qui pourra être affiné par des corrections ultérieures ou une optimisation globale.

- La réussite de cette étape est largement liée à l'utilisation de l'agitation de l'électrolyte, permettant de limiter fortement l'effet de la diffusion.
- L'accès séparé aux deux électrodes à l'aide des mesures différentielles avec la batterie de référence est également un outil indispensable, malgré les imperfections et les aléas du pont.

4.1.4.1 Tensions de référence (Nernst et pont) : Analyse essai de charge

Description de l'essai utilisé (charge de 20% à 100%)

Cet essai permet de compléter l'analyse théorique du paragraphe 4.1.2. Il conduira notamment à introduire un facteur correctif sur les tensions pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Les figures 4.22 et 4.23 représentent le relevé des tensions lors d'un essai de charge de la batterie par un courant de 10A. Les périodes de charge sont entrecoupées de périodes à courant nul permettant d'approcher la tension de repos à état de charge donné.

L'essai est fait :

- avec agitation
- ce sont les tensions différentielles, avec la batterie de référence (et pont H_2SO_4)

Les valeurs retenues pour la tension sont indiquées par une étoile. Pour l'électrode positive où le retour est plus lent, ces valeurs ont été obtenues par extrapolation jusqu'à une pente nulle des signaux expérimentaux.

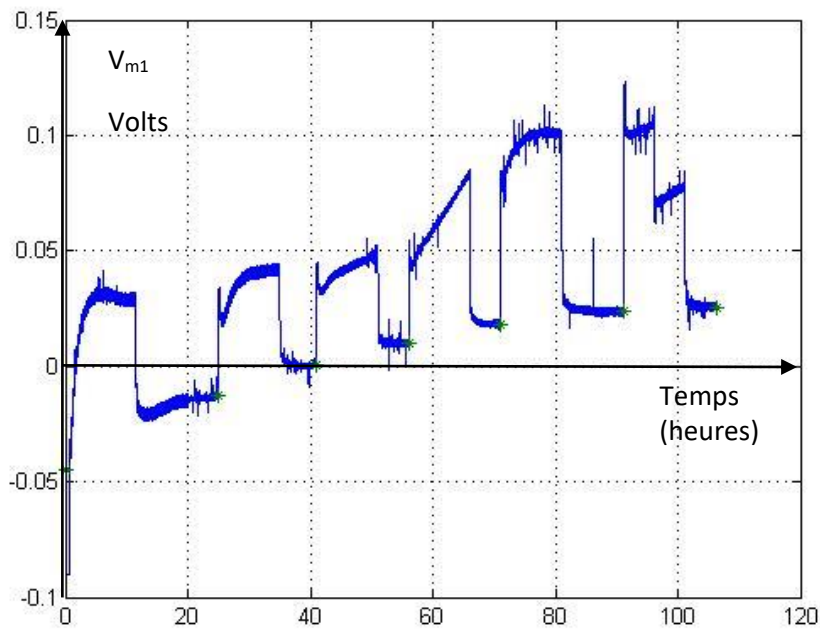


Figure 4 .22 : Tension différentielle, électrode négative.
Points d'équilibre V_{m1eq} à courant nul (indiqués par une étoile)

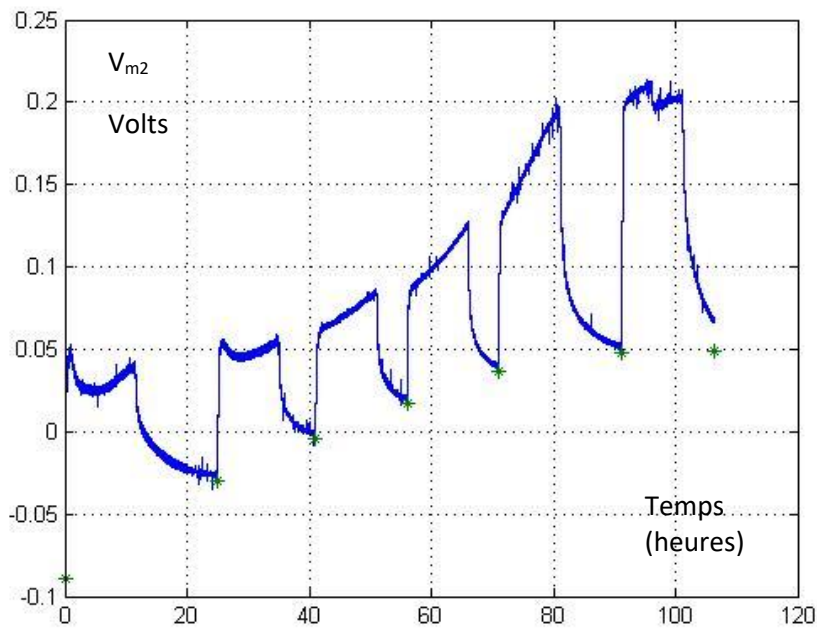


Figure 4 .23 : Tension différentielle, électrode positive.
Points d'équilibre V_{m2eq} à courant nul (par extrapolation : étoiles)

Analyse de l'évolution de l'état de charge et des tensions au repos

On reprend de façon simplifiée l'étude du paragraphe 4.1.2.

Cette analyse préliminaire est faite avec le modèle « brut » de la charge de l'électrolyte, ne prenant en compte ni la contribution de la charge de la capacité de double couche positive, ni celle de l'hydrolyse :

$$Q(t) = Q(0) + q(t) \quad q(t) = \int i_b(t') dt' \quad (4.91)$$

En fonction du volume \mathcal{V} d'électrolyte, on en déduit la concentration moyenne :

$$c(t) = Q(t)/\mathcal{V} \quad (4.92)$$

On en déduit les valeurs théoriques de la tension de pont et des tensions de Nernst différentielles de référence. Notons que la concentration de la batterie de référence, prise égale à c_R pour faire simple dans l'analyse théorique du paragraphe 4.1.2 à une valeur différente, soit c_B . On dénotera par e , pour chaque électrode, la différence entre tension de Nernst d'équilibre E_{eq} et tension de Nernst pour la batterie de référence :

$$\left\{ \begin{array}{l} e_1 = E_{1eq} - E^{\circ}_1 = 2 V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_B) = 2 V_0 \text{Log}(Q/Q_B) \\ e_2 = E_{2eq} - E^{\circ}_2 = 0 \\ V_{pont} = -k_{\sigma} V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_B) = -k_{\sigma} V_0 \text{Log}(Q/Q_B) \quad Q_B = c_B \mathcal{V} \end{array} \right. \quad (4.93)$$

Les tensions différentielles de référence entre bornes peuvent alors s'exprimer en fonction de la charge $Q(t)$ par :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{m1eq}(t) = e_1 + V_{pont} = (2 - k_{\sigma}) V_0 \text{Log}(Q(t)/Q_B) \\ V_{m2eq}(t) = -e_2 - V_{pont} = k_{\sigma} V_0 \text{Log}(Q(t)/Q_B) \end{array} \right. \quad (4.94)$$

On remarque que ces tensions s'annulent évidemment pour $Q(t) = Q_B$, les deux batteries en opposition étant alors dans le même état.

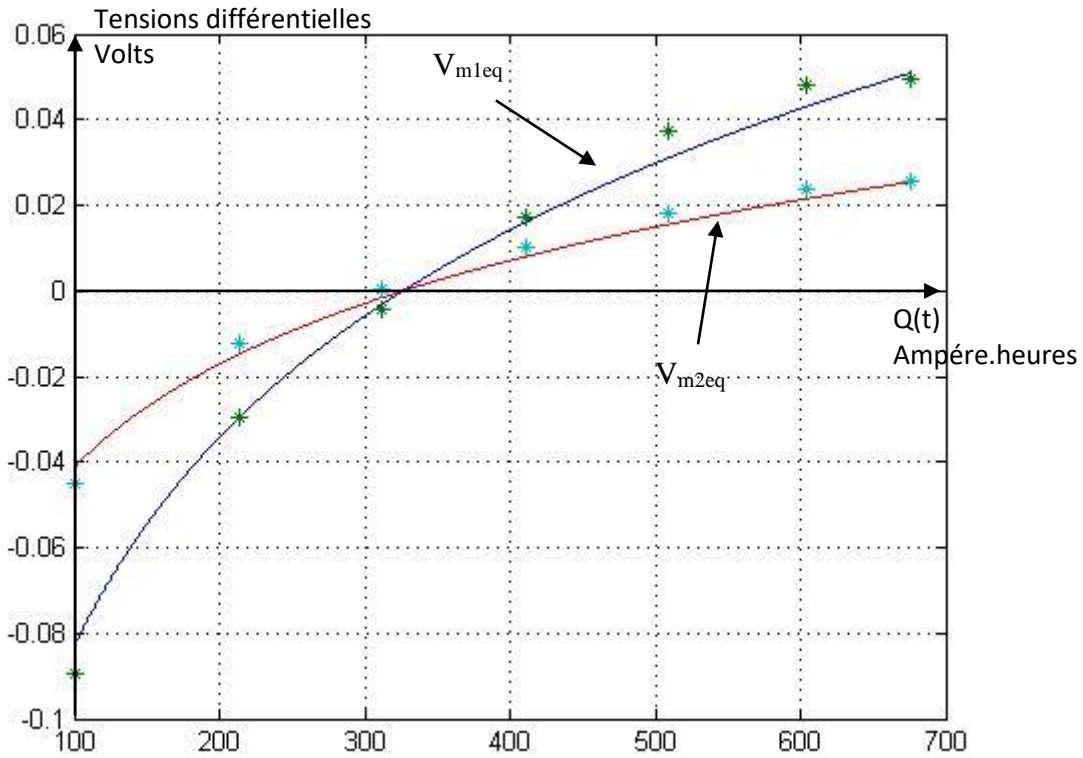


Figure 4.24 : Tensions différentielles d'équilibre : comparaison au modèle paramétrique

Connaissant le courant $i_b(t)$, $Q(t)$ se déduit immédiatement de (4.91). Les relations (4.94) constituent alors un modèle paramétrique pour la variation en fonction du temps des tensions aux repos. Ce modèle peut être confronté aux points expérimentaux ci-dessus pour identifier les paramètres, comme indiqué figure 4.24.

L'identification a été faite avec les paramètres :

$$Q(0) = 100 \text{ Ah}$$

$$Q_B = 327 \text{ Ah}$$

$$k_\sigma = (\sigma_H - \sigma_S) / (\sigma_H + \sigma_S) = 0.66$$

$$V_0 \rightarrow \eta \quad V_0 = 53 \text{ mV (valeur théorique } V_0 = 25 \text{ mV)}, \quad \eta = 2.$$

Notons que l'on trouve un gros écart (facteur $\eta \approx 2$) avec la valeur théorique de V_0 . C'est cette valeur expérimentale qui sera utilisée dans les modèles de tension pour la suite, au lieu de (4.203) :

$$\begin{cases} V_{m1eq}(t) = e_1 + e_{pont} = (2 - k_\sigma) \eta U_0 \text{Log}(Q(t)/Q_B) \\ V_{m2eq}(t) = -e_2 - e_{pont} = k_\sigma \eta U_0 \text{Log}(Q(t)/Q_B) \end{cases} \quad (4.95)$$

4.1.4.2 Paramètres de la surtension d'activation et double couche

L'objectif est d'obtenir des ordres de grandeur pour les paramètres d'activation et double couche. Pour cela on utilise des essais avec des créneaux de courant, dans des conditions où l'on peut espérer que les surtensions d'activation sont prépondérantes par rapport aux surtensions de diffusion (la perturbation liée aux chutes ohmiques reste proportionnellement beaucoup plus faible). On compte bien sûr sur l'agitation, sachant comme on l'a vu dans la modélisation théorique, que l'on reste tributaire du long temps de renouvellement de l'électrolyte (1h).

- En charge, on utilisera l'enregistrement déjà cité (figures 4.22 et 4.23) avec des commutations entre 0 et 10A : l'identification est faite par le modèle dynamique de charge et décharge des capacités de double couche via le dipôle de Butler-Volmer.
- Sur les mêmes enregistrements, l'étude de la variation de la surtension à courant donné au cours de la charge permettra par ailleurs d'introduire un modèle empirique important pour la variation du courant de transfert dans le modèle de Butler-Volmer en fonction de l'état de charge. Ce modèle sera affiné ultérieurement et joue un rôle crucial dans l'analyse de la fin de charge.
- En décharge on utilisera un essai avec créneaux de courant à plusieurs niveaux, plus simple pour une identification sommaire rapide des paramètres tension du modèle de Butler-Volmer.

Méthode dynamique par l'étude des commutations (sur essai en charge)

On a simplement programmé (par une méthode d'Euler améliorée) les équations différentielles de charge et décharge des capacités de double couche par le dipôle de Butler Volmer pour un créneau de courant d'amplitude I_b :

$$\begin{cases} i(t) = J_0(\exp(u(t)/U_C) - \exp(-u(t)/U_D)) \\ \Gamma \, du/dt = I_b(t) - i(t) \end{cases}$$

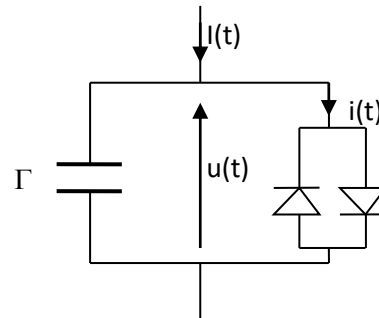


Figure 4.25: Modèle schématique simplifié de calcul de la surtension d'activation

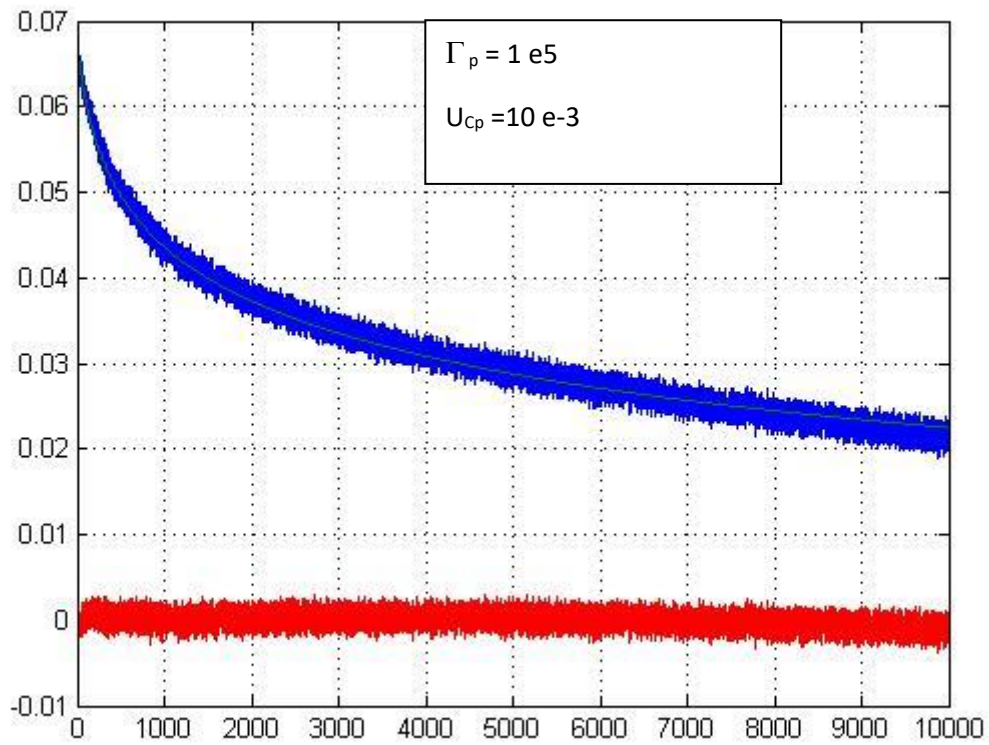
Pour l'essentiel, on se ramène au schéma de la figure 4.25. On entre comme paramètres i_b , U_C , ($U_D \approx U_C$ en première analyse), la capacité de double couche C (une pré-estimation peut être faite par la mesure du du/dt expérimental initial). Pour faciliter l'identification, on n'entre pas J_0 comme paramètre, mais la valeur limite expérimentale de $u(t)$, soit U_{lim} .

En charge, asymptotiquement pour $U_{lim} \gg U_C, U_D$: $I_b \approx J_0 \exp(U_{lim}/U_C)$

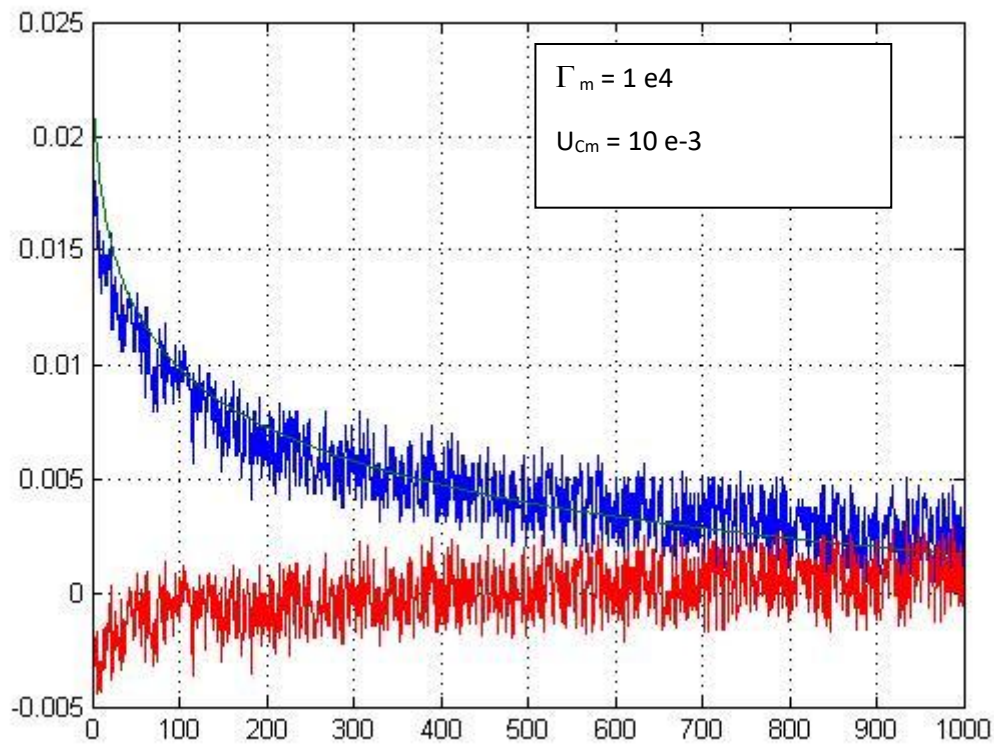
C'est le programme qui calcule J_0 en fonction du paramètre expérimental U_{lim} par :

$$J_0 = I_b \exp(- U_{lim}/U_C) \tag{4.96}$$

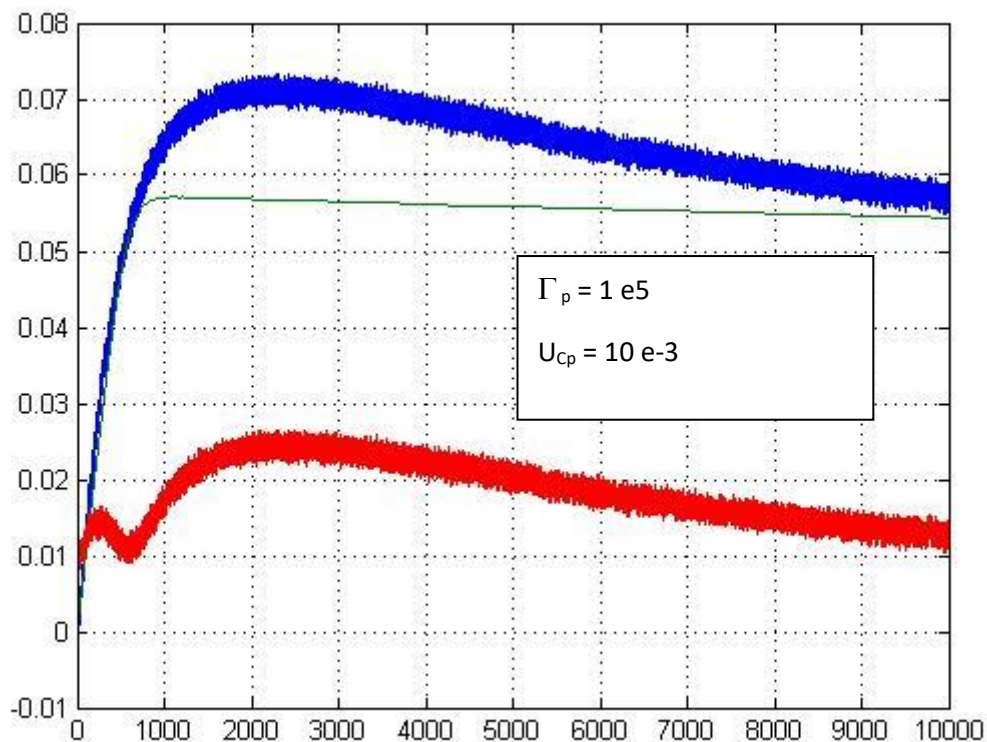
En pratique, il reste à ajuster les paramètres Γ et U_C pour faire coïncider au mieux le signal expérimental et le signal calculé $u(t)$. Sachant que les surtensions résiduelles ohmiques et de diffusion n'ont pas été totalement éliminées, l'identification ne peut être que grossière. **L'objectif est d'obtenir des ordres de grandeurs initiaux réalistes pour le volet « activation » d'un modèle global.**



Figures 4. 26 : *Modèle activation électrode positive (Front descendant1)*



Figures 4.27: *Modèle activation électrode négative (Front descendant1)*



Figures 4. 28 : Modèle activation électrode positive (Front montant2)

Discussion :

Sur les figures, le signal en rouge désigne l'erreur d'estimation.

Sur les fronts montants on observe des transitoires de grande amplitude, éventuellement liés à la diffusion, qui rendent l'identification difficile.

Sur l'électrode négative, des transitions rapides apparaissent, en particulier quand U_{lim} est petit (courant J_0 grand). Ces transitions ont été confondues au départ avec des discontinuités d'origine ohmique. Compte tenu de la faible valeur de U_{lim} , les approximations doivent être revues et le traitement amélioré.

Globalement, on utilisera les valeurs suivantes pour simulation :

$\Gamma_p = 10 \text{ e}4$	$\Gamma_m = 1 \text{ e}4$
$U_{Cp} = 10 \text{ e-}3$	$U_{Cm} = 10 \text{ e-}3$

Méthode « statique » de détermination des paramètres tension d'activation

On utilisera les valeurs suivantes (mesure à partir de courant variant en escalier, utilisée comme indiqué en introduction pour des essais en décharge):

$U_{Dp} = 6.5 \text{ e-}3$	$U_{Dm} = 5 \text{ e-}3$
----------------------------	--------------------------

Modèle empirique pour la variation du courant J_0 en fonction de l'état de charge

La méthode d'identification précédente en charge a amené à s'intéresser à la valeur d'équilibre de la surtension d'activation pour un courant donné comme image directe de la

valeur du courant J_0 . Ceci appelle l'attention sur la variation importante que l'on peut observer pour cette tension au cours du processus de charge. Ceci est à l'origine de la forme du modèle empirique proposé ci-dessous, fonction de l'état de charge.

Pour l'identification grossière de ce modèle, on se contente ici de l'estimation « brute » de l'état de charge comme au paragraphe 4.2.2.1 à partir de l'intégrale $q(t)$ du courant total (sans déduction du courant d'hydrolyse). On travail sur le même essai de charge (figures 4.22, 4.23) que ci-dessus, la charge totale de l'électrolyte à un instant donné étant estimée par :

$$Q(t) = Q(0) + \int i_b(t') dt' \quad Q(0) = 100 \quad (4.97)$$

A partir des enregistrements figure 4.22 et 4.23 des tensions, on retranche les tensions de références tirées du modèle (4.94) et on en déduit les surtensions (surtensions stabilisées U_{lim} pour un courant de 10 ampères, qui seront notées U_{-10}). Celle-ci ont été représentées en fonctions de la charge brute de la batterie, figures 4.29 et 4.30

La pleine charge, marquée par la montée des signaux repérée par le trait pointillé vertical est estimée à partir des enregistrements à :

$$\begin{cases} Q_f = 570 \text{ Ah} \\ x(t) = Q(t)/Q_f \end{cases} \quad \text{d'où l'état de charge} \quad (4.98)302$$

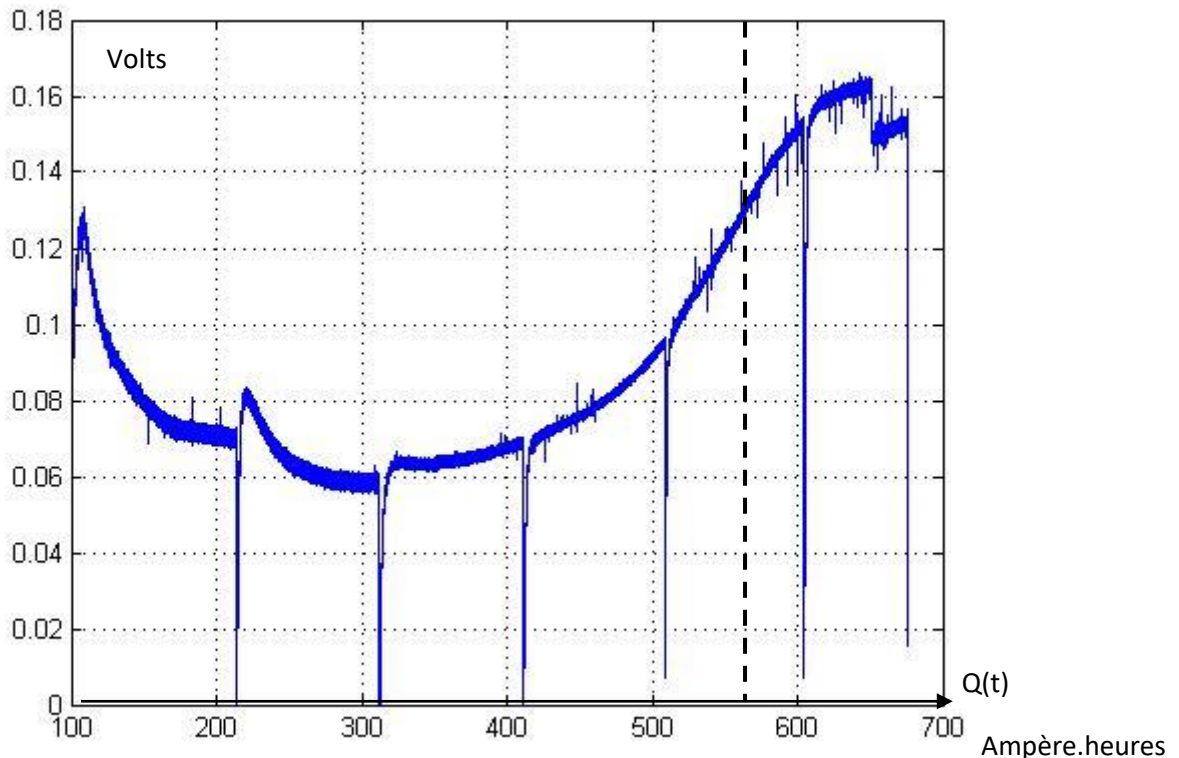


Figure 4.29 : Surtension stabilisée U_{lim} pour $I_b=10A$ en fonction de la charge brute (Electrode positive)

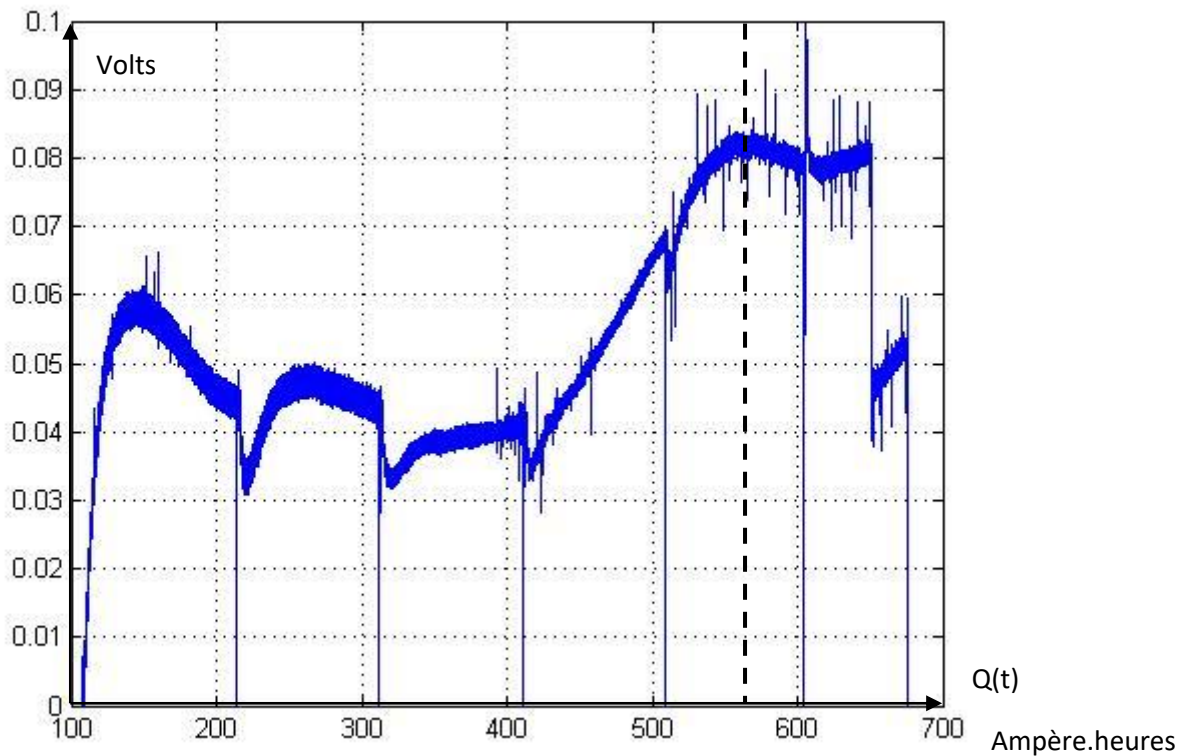


Figure 4.30 : Surtension pour $I_b=10A$ fonction de la charge brute (Electrode négative)

A partir des enregistrements 4.29 et 4.30 on propose les modèles paramétriques suivants pour les surtensions stabilisées sous 10A :

$$\text{Electrode positive : } U_{1_10} = 0.05 \text{ Log}(1.15./x+0.6/(1-x)) \quad (4.99)$$

$$\text{Electrode négative : } U_{2_10} = 0.044 \text{ Log}(0.8/x+0.45/(1-x))$$

La comparaison entre surtension fonction de l'état de charge x et modèle est présentée figures 4.31 et 4.32.

Remarque : On peut préciser le lien évoqué au début avec un modèle pour le courant J_0 de Butler Volmer. En régime stabilisé (courant nul dans la capacité) on aurait pour chaque électrode une relation de la forme:

$$i_b = J_0 (\exp(U_{10}/U_C) - \exp(-U_{10}/U_D))$$

Si le rapport des exponentielles est suffisant, on peut simplifier en :

$$\text{si } U_{10}/U_C + U_{10}/U_D \gg 1 \quad I_b \approx J_0 \exp(U_{10}/U_C)$$

D'où pour $I_b = 10 \text{ A}$:

$$J_0(x) \approx 10 \exp(U_{10}(x)/U_C)$$

Les deux équations (4.99) équivalent donc bien ainsi à un modèle de variation $J_0(x)$ du courant de Butler Vollmer en fonction de l'état de charge.

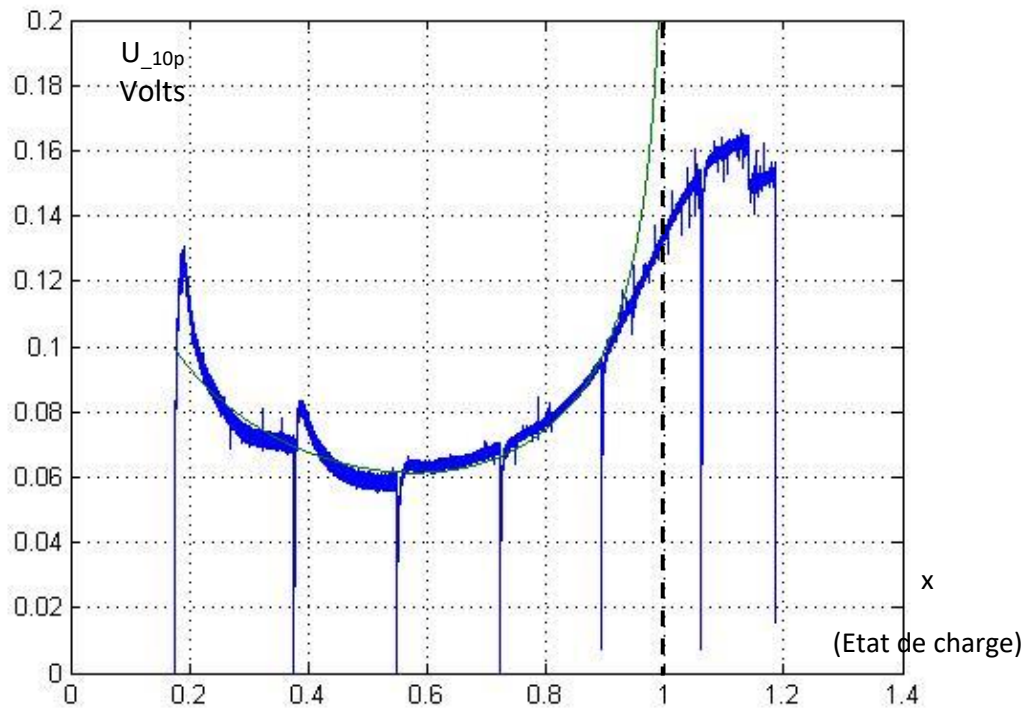


Figure 4.31 : *Modèle surtension à 10A fonction de l'état de charge - Electrode positive*

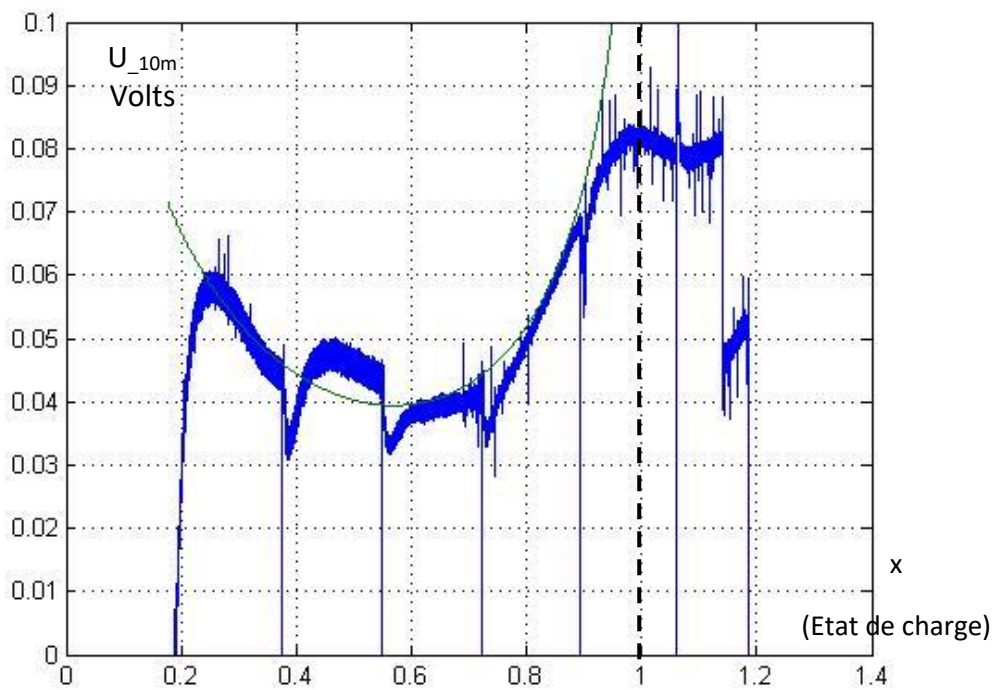


Figure 4.32 : *Modèle surtension à 10A fonction de l'état de charge – Electrode négative*

4.1.4.3 Mesures des courants d'hydrolyse en surcharge

Paramètres d'émission

Rappelons qu'après remise en forme du modèle d'émission par référence à la pleine charge, les courants prennent la forme :

$$I_{EOx} = J_{Ox} \exp(u_{Ox}/U_{Ox})$$

$$I_{EHy} = J_{Hy} \exp(u_{Hy}/U_{Hy})$$

Dans ces relations, u_{Ox} et u_{Hy} désignent les « surtensions relatives » définies par rapport aux tensions de pleine charge, comme discuté au paragraphe 4.1.3.5.

Pour U_{Ox} et U_H , on prendra les valeurs typiques utilisées dans les études d'hydrolyse.

Les courants sont les courants en début de surcharge, donc pour $c = c_f$, à surtension nulle. Les valeurs sont obtenues expérimentalement : valeurs mesurées directement ou obtenues par extrapolation.

Essai en surcharge avec agitation

Les résultats des mesures sont indiquées figure 4.33 a, b, c, dans la représentation semilog usuelle introduite au paragraphe 4.1.3.5. A premier abord, l'allure obtenue paraît conforme à l'allure type attendue d'après l'analyse théorique.

Il apparaît cependant que l'émission d'hydrogène est nettement supérieure à celle d'oxygène (contrairement au plomb raffiné), ce qui laisse penser que le constructeur est fidèle à l'option « faible antimoine » pour optimiser la corrosion.

Dans ces conditions,

- à l'électrode positive, on ne retrouve que le courant d'émission d'oxygène. Par rapport au relevé brut de la figure 4.33-a, le point d'équilibre à $i_b = 0$ est légèrement décalé, à 0,075 volt, conduisant à :

$$J_{Ox} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ A.}$$

$$\text{La pente conduit à } U_{Ox} \approx 30 \cdot 10^{-3} \text{ V.}$$

- à l'électrode négative, l'excès de courant créé par la recombinaison atmosphérique est équilibré par un prolongement du courant de la réaction principale, expliquant que la tension reste voisine de la valeur d'équilibre à pleine charge pour arriver à une variation rapide, interprétée d'après l'analyse théorique comme une variation entre $0.4 I_{satOx}$ et un plafonnement à I_{satOx} , valeur maximale du courant de recombinaison quand on atteint le gazage à l'électrode positive. Asymptotiquement, la caractéristique rejoint alors la caractéristique d'émission de l'hydrogène. L'asymptote est très grossièrement restituée en utilisant une valeur standard de la pente $U_H = 45 \cdot 10^{-3}$.

L'origine à $i_b = 0$ est décalée à environ 0.035V par rapport à la courbe brute de la figure 4.33-b, conduisant aux valeurs :

$$I_{Oxsat} = 15 \text{ A,} \quad \beta I_{O2} = 6 \text{ A,} \quad J_H = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A.}$$

Valeurs expérimentales :

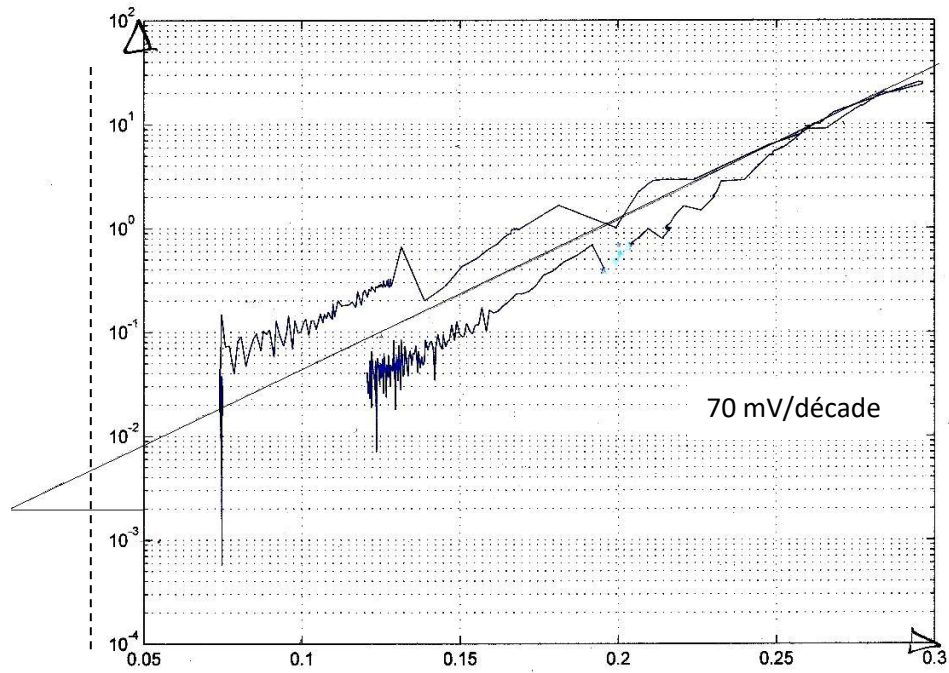
$$U_{Ox} = 30 \cdot 10^{-3}$$

$$U_H = 45 \cdot 10^{-3}$$

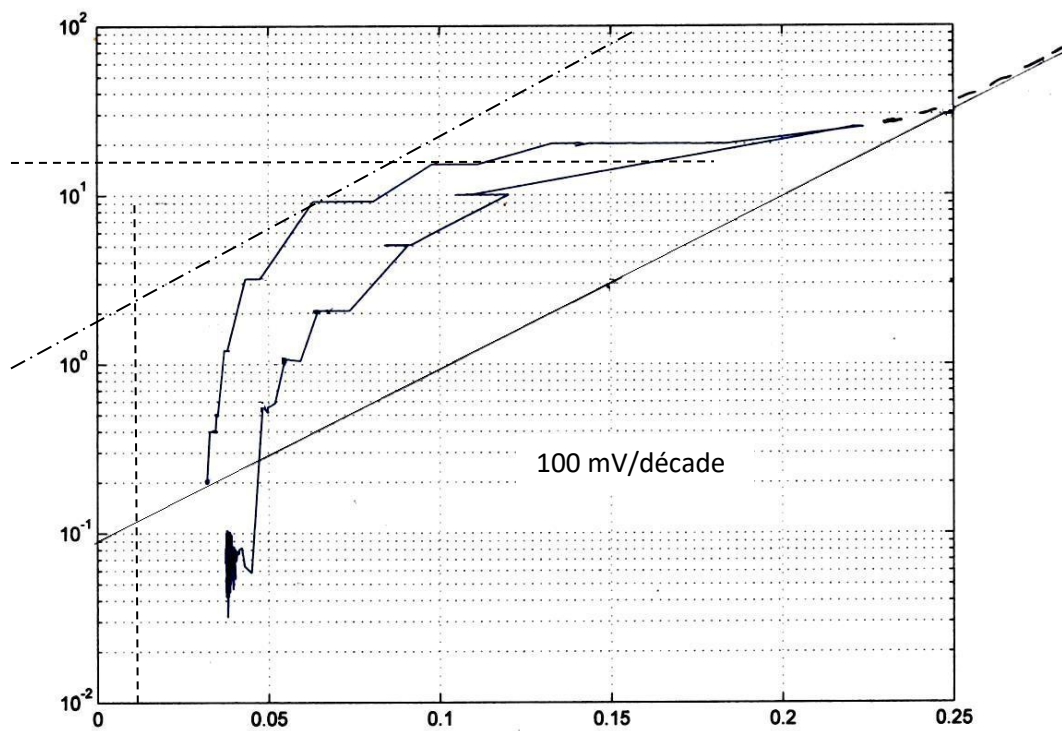
$$I_{Ox} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A}$$

$$I_H = 0.2 \text{ A}$$

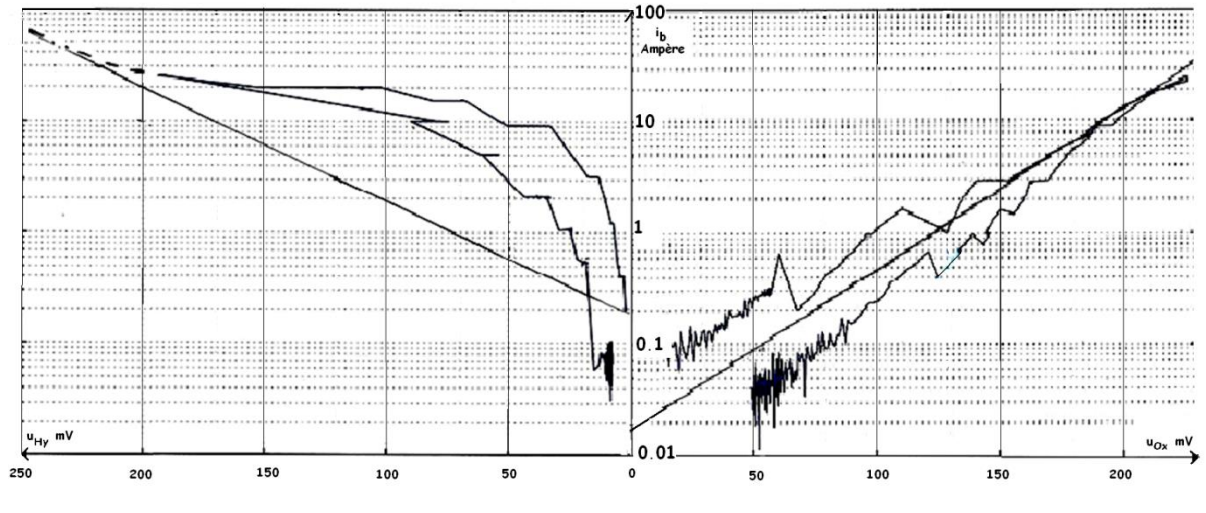
$$I_{satOx} = 15 \text{ A} \quad \beta I_{O2} = 8 \text{ A}$$



a) Mesures en surcharge brutes. Electrode positive



b) Mesures en surcharge brutes. Electrode négative



c) Représentation symétrique usuelle

Figure 4.33 : *Diagramme des surtensions en surcharge*

Interprétation : conditions réelles de « surcharge » et de gazage

Le premier problème est que la valeur ainsi obtenue pour I_{satOx} est environ 100 fois la valeur calculée. L'agitation ne peut pas expliquer une telle augmentation (ci-dessous on indique des valeurs « estimées » correspondant à un facteur 10 par rapport aux valeurs théoriques attendues sans agitation).

- Une première explication serait une forte augmentation de la diffusion si le courant de gazage est important, lié à la diffusion des bulles de gaz et la création d'une zone saturée à $c = c_{sat}$ qui s'élargit en fonction du courant pour envahir l'espace interélectrodes.
- Une autre explication serait que l'électrode négative n'arrive pas à se recharger complètement, avec plafonnement du transfert des ions Pb^{++} , qui correspondrait au niveau de saturation observé.

Valeurs « estimées » des paramètres en présence d'agitation

De façon approchée grossière, on considère qu'en présence d'agitation, les capacités sont conservées et toutes les résistances *globales* de diffusion diminuées d'un même facteur multiplicatif K_{ag} , du fait de l'augmentation de la constante de diffusion (ou de la réduction de la longueur de diffusion de l à 2δ). Les valeurs ci-dessous sont calculées pour $K_{ag} = 0.1$. Par rapport aux valeurs du 4.1.3 on obtiendrait

$I_{Oxc} = 1.1 \text{ A}$	$I_{Hc} = 0.8 \text{ A}$	
$R_{Ox} = 3.6 \cdot 10^{-3} \Omega$	$R_H = 2.88 \cdot 10^{-3} \Omega$	
$\Gamma_{Ox} = 5 \cdot 10^7 \text{ F}$	$\Gamma_H = 2.5 \cdot 10^7 \text{ F}$	
$T_{Ox} = R_{Ox} \Gamma_{Ox} = 1800s$	$(1/2h)$	$T_H = R_H \Gamma_H = 720 s$ (1/4h)
$V_{cOx} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ V}$	$V_{cH} = 2.34 \cdot 10^{-5} \text{ V}$	
$I_{Ox} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ A}$		

4.2 Modélisation

4.2.1 Modèles de simulation de la diffusion

4.2.1.1 Approximation de la ligne par réseau R, C

Pour une ligne ρ, γ de longueur totale ℓ la résistance et la capacité totale de la ligne sont donnés par :

$$R = \rho \ell \text{ et } C = \gamma \ell \quad (4.100)$$

La ligne ρ, γ peut être approximée par une cascade de cellules $\Delta R = \rho \Delta x, \Delta C = \gamma \Delta x$ identiques, l'approximation étant d'autant meilleure que Δx est petit, équivalent à un maillage de plus en plus fin dans un programme de calcul par éléments finis. Pour une ligne de longueur ℓ , le nombre de cellule nécessaire est $N = \ell / \Delta R$. La fréquence de coupure haute liée à cette approximation peut être caractérisée par $\omega_c = (\Delta R \Delta C)^{-1}$, soit $\omega_c = N^2 / RC$. Autrement dit, pour obtenir ω_c donné le nombre de cellules nécessaire est

$$N_L = (RC\omega_c)^{1/2} \quad (4.101)$$

En termes de compromis entre précision et nombre de cellule, une solution optimale (au sens de l'ondulation de l'erreur pour une échelle logarithmique en fréquence) est obtenue en utilisant des cellules non par identiques, mais en progression géométrique :

$$R_n = k^n r \quad C_n = k^n c \quad n = 0, \dots, N-1 \quad (4.102)$$

L'amplitude de l'erreur est d'autant plus faible que k est voisin de 1 (un bon compromis pratique est obtenu avec $k=3$, qui sera utilisé pour nos simulations).

On doit satisfaire la condition

$$\sum R_n = R \quad \sum C_n = C \quad (4.103)$$

Soit :

$$\sum k^n = (1-k^{N+1})/(1-k) \approx k^N/(k-1) = R/r = C/c \quad (4.104)$$

La fréquence de coupure haute du modèle est ici donnée par la cellule d'entrée r, c de la ligne :

$$\omega_c = (rc)^{-1} \quad (4.105)$$

En combinant avec (4.104) on obtient :

$$RC\omega_c = [k^N/(k-1)]^2 \quad \text{d'où :}$$

$$N = \text{Log}[(k-1)(RC\omega_c)^{1/2}] / \text{Log}(k) \quad (4.106)$$

Comparée à (4.101) cette relation fait apparaître une variation logarithmique du nombre de cellules. L'avantage apparait clairement sur un exemple, correspondant aux ordres de grandeurs valables pour la diffusion des ions HSO_4^- . Les mesures sont faites au pas de 1s, correspondant à une pulsation maximale utile $\omega_c \approx 1$. La valeur de la constante de temps RC est de l'ordre de 1 heure (3600s) :

Exemple : $RC\omega_c = 3600$ $k=3$ On obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_L = 60 \\ N = \text{Log}(120)/\text{Log}(3) = 4,36 \end{array} \right. \quad (4.107) \quad \text{on retient } N = 4$$

Sur cet exemple, le niveau d'approximation demandé exige 60 cellules dans l'approximation linéaire et seulement 4 dans l'approximation géométrique.

On présente dans les simulations ci-dessous les réponses fréquentielles théoriques d'une ligne infinie (en bleu, réponse en $f^{-1/2}$), de la ligne tronquée de longueur ℓ (en rouge, la pente passe à -1 en basse fréquence ; les deux se superposent pour les fréquences supérieures à 10^{-4}), comparées aux réponses des lignes RC pour l'approximation linéaire (figure 4. 34) et l'approximation géométrique (figure 4.35).

Les figurent mettent clairement en évidence la coupure haute à ω_c . Ici, on utilise des cellules en L (résistance en premier) : en haute fréquence ($\omega > \omega_c$) on trouve une impédance égale à r (pente nulle). Avec des cellules en Γ (capacité en premier), en haute fréquence on ne voit plus que la capacité c , ce qui conduirait à une pente -1 pour $\omega > \omega_c$.

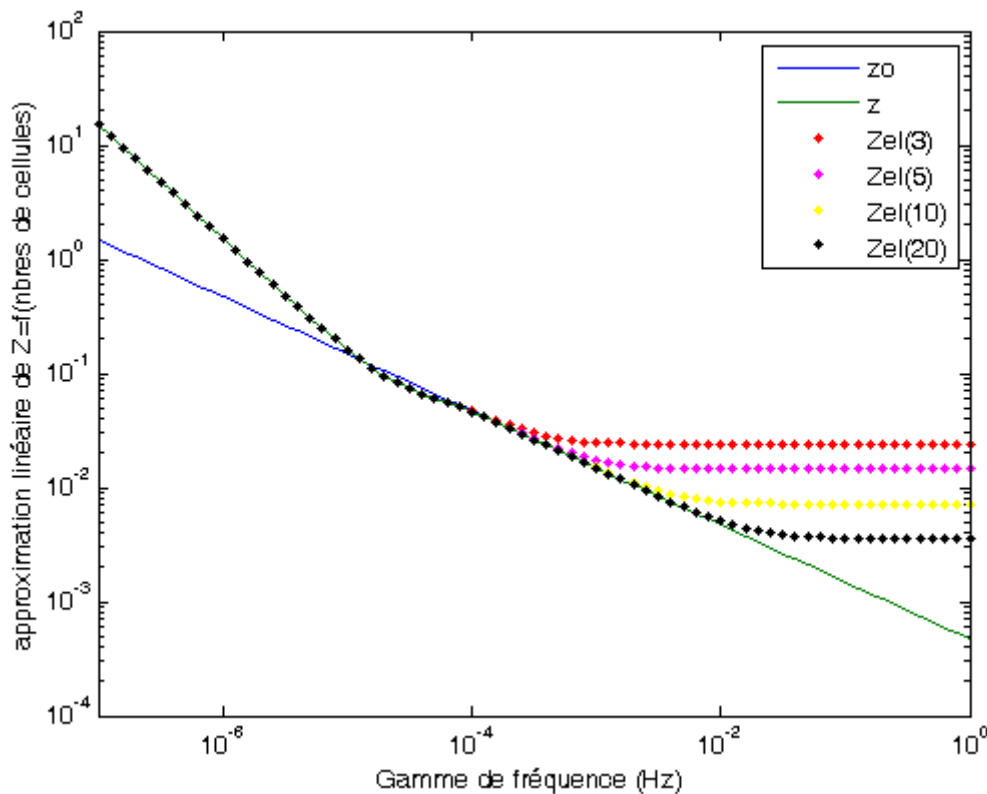


Figure 4.34 : *Modèle approché RC linéaire comparée à la réponse théorique de la ligne*

Pour l'approximation géométrique, la simulation est faite avec $k=3$. En regardant attentivement la réponse pour 5 cellules, on voit apparaître une légère ondulation, à la période $k^2 = 9$ voisine de une décade. Cette période correspond au passage de la pulsation $(R_n C_n)^{-1}$ à $(R_{n+1} C_{n+1})^{-1}$. En diminuant k , on a ainsi la possibilité d'augmenter la fréquence des oscillations de l'erreur en diminuant leur amplitude.

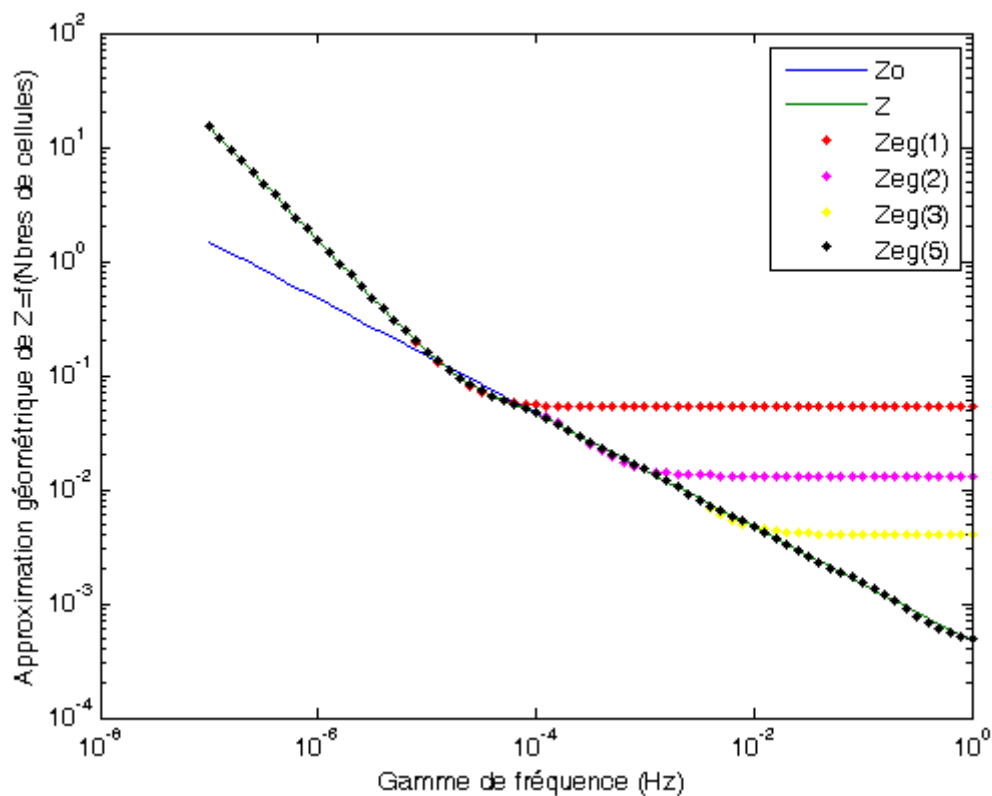


Figure 4. 35 : *Modèle approché RC géométrique comparée à la réponse théorique de la ligne*

4.2.1.2 *Modèle pour la diffusion des porteurs majoritaires*

La discussion des fondements électrochimiques du modèle sera faite au paragraphe 4.1.3. On raisonne avec les densités de courant et les pseudo-tensions (images par analogie des concentrations), conduisant à un modèle linéaire de diffusion.

Modèle sans agitation – Prise en compte des symétries et de la réserve externe

➤ *Schéma de diffusion initial*

Le modèle d’analogie avec une ligne s’applique pour la diffusion 1D entre les plaques. On introduit de façon empirique la diffusion transversale et les échanges avec la réserve externe d’électrolyte par un circuit RC additionnel à grande constante de temps. Le traitement se fait en tenant compte d’une double injection de porteurs depuis les plaques positive et négative : compte tenu de la linéarité et de la symétrie du modèle, on raisonne par superposition d’un mode symétrique et un mode antisymétrique.

Le schéma global est ainsi conforme à la figure 4.36.

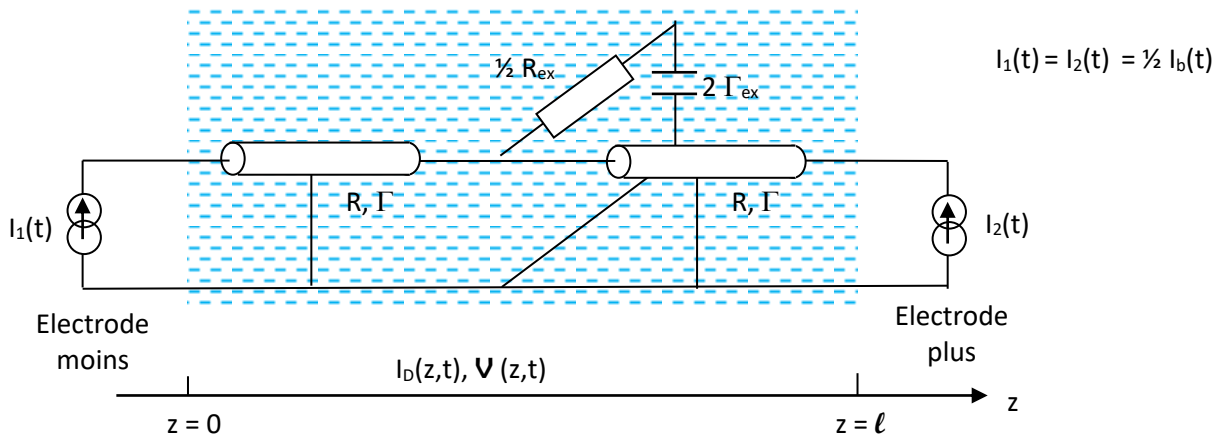


Figure 4.36 : *Schéma de départ sans agitation.*

➤ *Séparation mode symétrique, mode antisymétrique*

On pose :

$$\begin{cases} I_1 = I_s + I_{as} \\ I_2 = I_s - I_{as} \end{cases} \quad \begin{cases} I_s = (I_1 + I_2)/2 \\ I_{as} = (I_1 - I_2)/2 \end{cases} \quad (4.108)$$

Si on sépare le circuit en deux demi-circuits symétriques,

- en mode symétrique, le courant est nul sur l’axe de symétrie et la connexion peut être remplacée par une connexion ouverte
- en mode antisymétrique, la tension est nulle sur l’axe de symétrie, correspondant à un court circuit.

Les pseudo-tensions correspondants V_s et V_{as} peuvent donc être calculée par deux schéma simplifiés différents, comme indique figure 4.37 a et b, permettant de reconstituer les pseudo-tensions V_1 et V_2 :

$$V_1 = V_s + V_{as} \quad V_2 = V_s - V_{as} \quad (4.109)$$

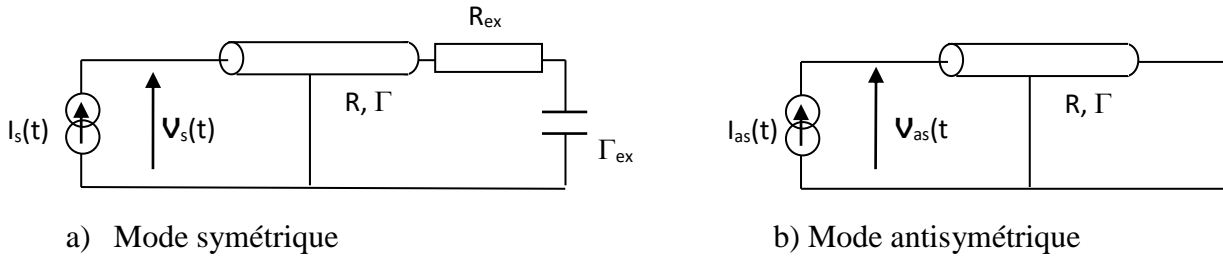


Figure 4.37 : Schéma équivalents simplifiés selon mode.

Dans ces schémas les tronçons de ligne correspondent à la diffusion sur la distance $l/2$, moitié de la distance inter-électrodes.

➤ *Approximation des tronçons de lignes par cascade de cellules R, C*

Pour les simulations, le tronçon de ligne est approximé par cellules RC selon le principe du paragraphe 4.1.2.1. Les ordres de grandeur étant ceux traités en exemple, on choisi l'approximation par $N=4$ cellules en progression géométrique de raison $k=3$.

Pour le mode symétrique, par exemple on obtient le schéma équivalent de la figure 4.38. Pour $N=4$, on vérifie facilement que :

$$N=4, k=2 : \quad R/r = \Gamma/c = 40 \quad (4.110)$$

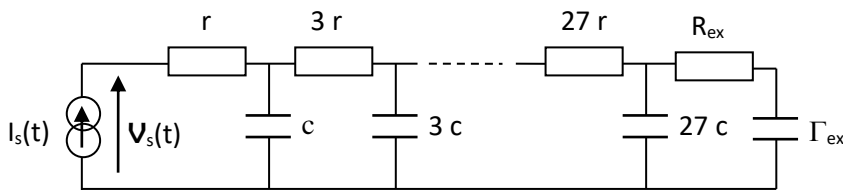


Figure 4.38 : Schéma équivalent discret approché pour le mode symétrique ($k=3 ; N=4$).

➤ *Approximation mono-entrée du modèle global par cascade RC*

Exceptionnellement dans le cas mono-entrée (I_1 ou I_2 nul) on utilisera l'approximation du modèle global de la figure 4.36 sous la forme indiquée figure 4.39. Le tronçon de ligne du côté de l'entrée active est approximé selon le principe des cellules en progression géométrique. Le tronçon de ligne côté sortie, qui n'est atteint que par les très basses fréquences, est remplacé par la seule capacité Γ , qui se regroupe avec la dernière capacité « $27c$ ». En simulation, la structure est la même que celle du mode symétrique, seules les valeurs des trois derniers éléments doivent être ajustées.

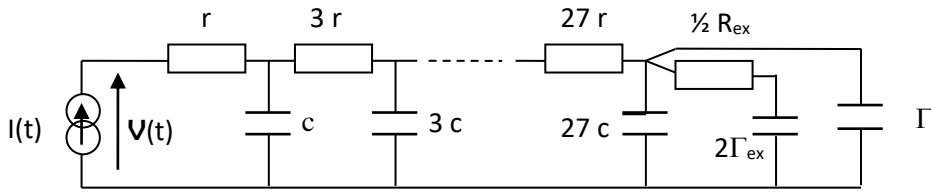


Figure 4.39 : Schéma équivalent discret approché mono-entrée.

Modèles avec agitation

➤ *Modèle de référence avec agitation idéale.*

On suppose une agitation suffisamment efficace pour assurer l'homogénéité de l'électrolyte, indépendamment du courant. Autrement dit, les mécanismes de convections sont suffisants pour « court-circuiter » la diffusion. Ceci équivaut à annuler les résistances de diffusion, les capacités étant inchangées, mais sont toutes en parallèle, pour constituer une capacité unique :

$$\Gamma_{eq} = 2 (\Gamma + \Gamma_{ex}) \quad (4.111)$$

Dans ce cas limite, il n'y a donc plus de diffusion, le système se réduisant à la capacité unique Γ_{eq} , avec une pseudo-tension uniforme soit V_{eq} . Le fonctionnement se réduit à la charge et la décharge de la capacité sous l'effet du courants total $I_1 + I_2$. En désignant par $Q(t)$ la charge totale du système :

$$dQ/dt = I_1(t) + I_2(t) \quad (4.112)$$

avec dans le cas idéal d'une tension uniforme V_{eq} :

$$Q(t) = \Gamma_{eq} V_{eq}(t). \quad (4.113)$$

Dans un régime de fonctionnement quelconque, l'état de charge de la batterie est toujours défini à partir des courants injectés par la relation (4.112). On peut toujours définir en accord avec 4.113 la pseudo-tension $V_{eq}(t)$ comme « tension de référence » par la relation :

$$V_{eq}(t) = Q(t)/\Gamma_{eq} \quad (4.114)$$

avec une des interprétations suivantes :

- $V_{eq}(t)$ est la valeur moyenne à l'instant t de la tension $V(z, t)$ prise sur tout le volume de l'électrolyte
- $V_{eq}(t)$ est la valeur uniforme d'équilibre vers laquelle tendrait $V(z, t')$ pour $t' \gg t$ si on laissait se stabiliser le système à courants $I_1 = I_2 = 0$.

Autrement dit ceci permet, à partir de (4.114) d'interpréter :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{eq}(t) \\ \text{comme la « valeur d'équilibre potentiel » de la pseudo-tension} \\ u_d(z,t) = V(z, t) - V_{eq}(t) \\ \text{comme la « pseudo-surtension de diffusion » au point } z, \text{ à l'instant } t \end{array} \right. \quad (4.115)$$

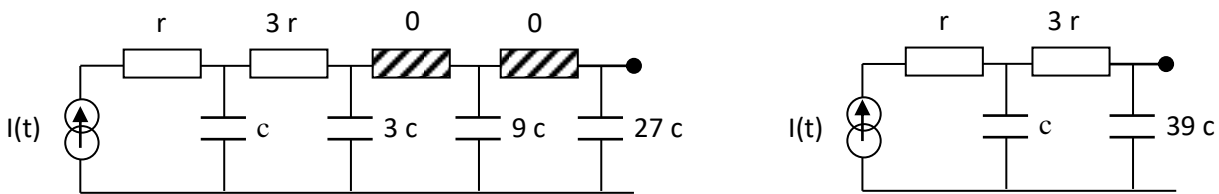
➤ *Modèle d'agitation de Nernst*

Le modèle introduit par Nernst pour une prise en compte simplifiée de l'agitation suppose que la turbulence du fluide réalise un brassage idéal, sauf sur une couche d'épaisseur δ au voisinage de la paroi, dite couche de Nernst, à laquelle on peut appliquer les lois de diffusion. Des lois empiriques ont été formulées pour évaluer l'épaisseur δ en fonction de la vitesse du fluide, de paramètres géométriques d'échelle et de la viscosité du fluide, mais ne seront pas évoquées ici.

On se contentera pour les simulations d'un ordre de grandeur $\delta = 0.3 \text{ mm}$ soit le dixième de la longueur de diffusion $\ell/2 = 3\text{mm}$ pour le modèle symétrique sans agitation.

Modification de la ligne

La longueur étant divisée par 10, on ne garde que les deux premières résistances, soit $4r$ au lieu de $40r$ pour la ligne initiale, les résistances suivantes étant annulée par la convection (figure 4.40-a). Les capacités sont inchangées, mais les trois dernières se retrouvent ainsi regroupées en parallèle, conduisant à un modèle approché à deux capacités (figure 4.40-b).



a) Modifications due à l'agitation

b) Structure résultante

Figure 4.40 : Approximation en présence d'agitation ($\delta=1/10(\ell/2)$).

Modification de R_{ex}

Compte tenu du temps assez long (1 heure) de renouvellement de l'électrolyte, on ne peut pas utiliser l'hypothèse d'une concentration uniforme dans toute la batterie, qui conduirait à $R_{ex}=0$. On raisonnera sur un modèle simplifié d'équilibrage des concentrations moyennes $c_1(t)$ pour l'électrolyte inter-électrode et $c_2(t)$ pour l'électrolyte externe (dont les volumes sont sensiblement égaux, soit $\mathcal{V}/2$).

On suppose que l'électrolyte circulant d'une partie à l'autre est à la concentration moyenne du réservoir d'origine, comme indiqué figure 4.41.

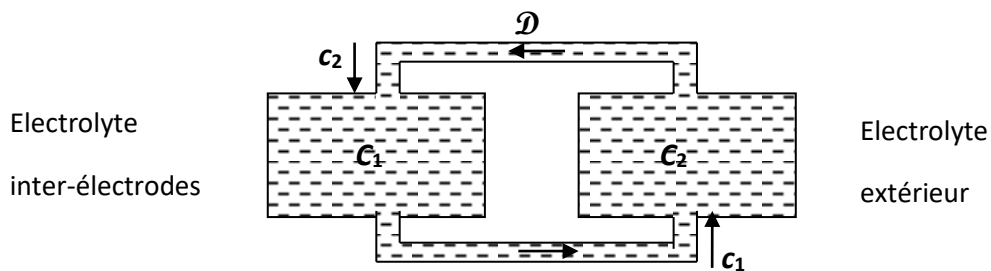


Figure 4.41 : Modèle simplifié d'équilibrage des concentrations par circulation

Soient n_1 et n_2 les nombres de moles, \mathcal{D} le débit volumique. On obtient les équations d'évolution :

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = \mathcal{D}(c_2 - c_1) & \text{avec } n_1 = c_1 \mathcal{V}/2 \\ \frac{dn_2}{dt} = \mathcal{D}(c_1 - c_2) & \text{avec } n_2 = c_2 \mathcal{V}/2 \end{cases} \quad (4.116)$$

Compte tenu de la symétrie des équations, il suffit de faire la différence pour obtenir l'équation d'évolution de $c_1 - c_2$:

$$\frac{d(n_1 - n_2)}{dt} = \mathcal{V}/2 \frac{d(c_1 - c_2)}{dt} = -\mathcal{D}(c_1 - c_2) \quad (4.117)$$

En introduisant le temps de renouvellement T de l'électrolyte, il vient :

$$(T/2) \frac{d(c_1 - c_2)}{dt} = - (c_1 - c_2) \quad T = \mathcal{V}/\mathcal{D} \quad (4.118)$$

On peut remarquer l'analogie avec l'évolution du circuit électrique correspondant :

$$(\Gamma_{\text{ex}}/2) \frac{d(\mathcal{V}_1 - \mathcal{V}_2)}{dt} = - (\mathcal{V}_1 - \mathcal{V}_2) / R_{\text{ex}} \quad \text{soit :} \quad (4.119)$$

$$(R_{\text{ex}} \Gamma_{\text{ex}}/2) \frac{d(\mathcal{V}_1 - \mathcal{V}_2)}{dt} = - (\mathcal{V}_1 - \mathcal{V}_2) \quad (4.120)$$

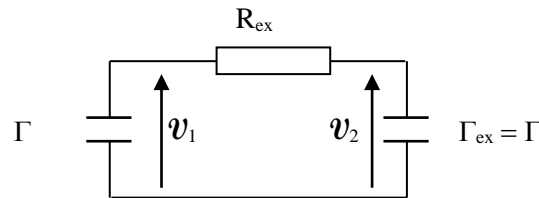


Figure 4.42: Schéma électrique traduisant l'équilibre interne/externe

On rappelle que la pseudo-tension est l'analogie électrique de la concentration c , avec la relation de proportionnalité :

$$\mathcal{V} = (U_0/c_R) c \quad (4.121)$$

Ceci permet, entre les équations (4.118) et (4.119) l'identification des constantes de temps :

$$R_{\text{ex}} \Gamma_{\text{ex}} = T \quad (\text{temps de renouvellement de l'électrolyte}) \quad (4.122)$$

Cette relation permet d'avoir une estimation réaliste d'une valeur pour R_{ex} traduisant l'efficacité du processus d'homogénéisation de la concentration par circulation, en complément au modèle de la figure 4.40-b pour la ligne.

4.2.1.3 *Modèle simplifié pour la diffusion des gaz d'hydrolyse*

Modèle de base pour la diffusion des gaz

Les processus intervenant en fin de charge de la batterie constituent un élément important dans la limitation des performances de la batterie. Ils s'accompagnent d'une forte augmentation de l'hydrolyse et rendent donc indispensable une modélisation de ce phénomène, que l'on avait initialement pensé ne pas aborder dans la thèse. De ce fait nous nous sommes contenté d'un modèle RC très simplifié pour la modélisation de la diffusion des gaz dissous, préservant le comportement stationnaire mais ne visant qu'une approximation grossière des aspects dynamiques.

Les aspects et paramètres électrochimiques seront discutés au paragraphe 4.1.3. Comme pour le cas des ions on raisonne sur les pseudo-tensions, images des concentrations. Les courants d'entrée et de sortie $I_E(t)$ et $I_R(t)$ sont les vrais courants d'émission et de recombinaison. Par contre, au sein de l'électrolyte, le courant $I(z,t)$ est virtuel, les molécules n'étant pas chargées : il est proportionnel au flux de particules neutres, en leur attribuant une charge virtuelle correspondant au rendement faradique de la réaction correspondante : $+2Q_e$ pour l'hydrogène, $+4Q_e$ pour l'oxygène, de telle sorte que l'on a bien correspondance aux deux électrodes entre courant réel et courant virtuel. Par exemple pour l'Hydrogène : $I_H(0,t)=I_{EH}(t)$, $I_H(\ell,t)=I_{RH}(t)$.

Sous l'aspect diffusion, *hors échanges avec l'atmosphère*, il y a diffusion depuis l'électrode émettrice, avec un courant d'émission I_E donné. A l'électrode réceptrice, la recombinaison impose une concentration, donc une pseudo-tension équivalente, nulle.

La modélisation se fait donc à la base par une ligne dont la longueur correspond à la distance inter-électrode ℓ , avec un courant imposé I_E à l'entrée et son extrémité en court-circuit, comme indiqué figure 4.43.

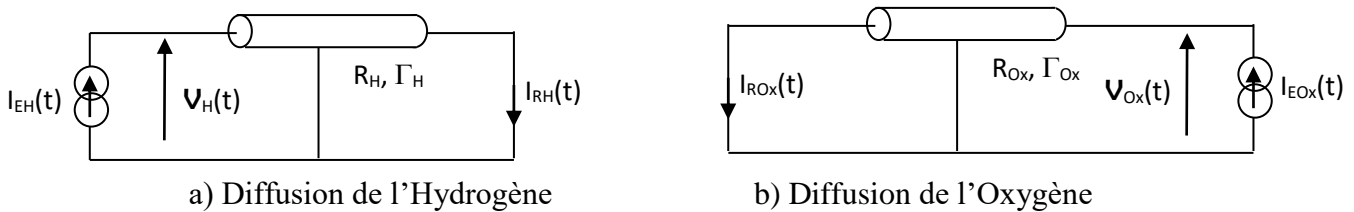


Figure 4.43: *Modèle de diffusion inter-électrodes des gaz (hors échanges avec l'atmosphère)*

Les grandeurs utiles à calculer sont le courant de sortie, qui constitue le courant de recombinaison I_R , et la pseudo-tension d'entrée V_E , qui va déterminer les conditions de gazage.

- Les échanges avec l'atmosphère seront introduits de façon empirique, directement sur le circuit équivalent R, C simplifié, par une résistance d'échange, comme indiqué ci-dessous.
- On modélisera également le gazage, par un écrêtage de la pseudo-tension V_E d'entrée.
- On introduira également en simulation le mécanisme de recombinaison direct entre hydrogène et oxygène à l'électrode négative discuté au chapitre 3, qui joue un rôle important pour les faibles valeurs de courant (avant gazage pour l'oxygène).

Approximation sous forme de cellules R, C - Sans agitation

La discussion a déjà été faite sous l'aspect statique, pour la représentation par une simple résistance, soit R_H si on raisonne dans le cas de l'hydrogène, reliée au potentiel zéro à son extrémité, ce qui conduirait à :

$$\begin{cases} I_{RH} = I_{EH} \\ V_H = R_H I_{EH} \end{cases} \quad (4.123)$$

Le gazage commençant lorsque la pseudo-tension atteint le seuil critique V_{Hc} , ceci nous a conduit à définir le courant critique de gazage :

$$I_{Hc} = V_{Hc} / R_H \quad (4.124)$$

Toujours sous l'aspect statique, les échanges avec l'atmosphère peuvent être représentés de façon semi-empirique par une résistance « de fuite » R_{Hat} , connectée par raison de symétrie au milieu de la résistance R_H . Cette résistance est choisie de façon à rendre compte d'une valeur typique du « rendement »

$$r = I_{RH}/I_{EH} \approx 0.9 \quad \text{d'où} \quad R_{Hat} \approx 10 (R_H/2) = 5R_H \quad (4.125)$$

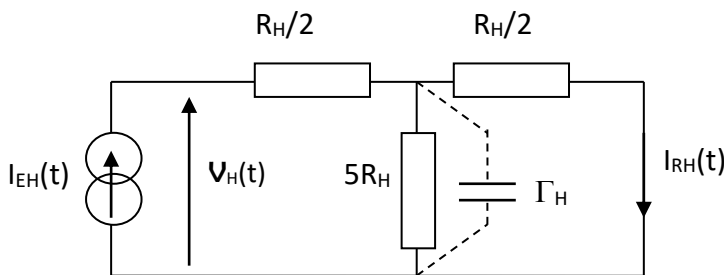


Figure 4.44 : *Modèle statique avec échanges atmosphérique ($r \approx 0.9$) et proposition dynamique*

Le modèle correspondant est indiqué figure 4.44 avec une proposition très sommaire de prise en compte dynamique avec une capacité unique Γ_H .

Pour une meilleure représentation de l'impédance d'entrée et donc de la tension V_H conditionnant le gazage, on propose de rajouter une cellule R, C d'entrée supplémentaire, conformément à la figure 4.45.

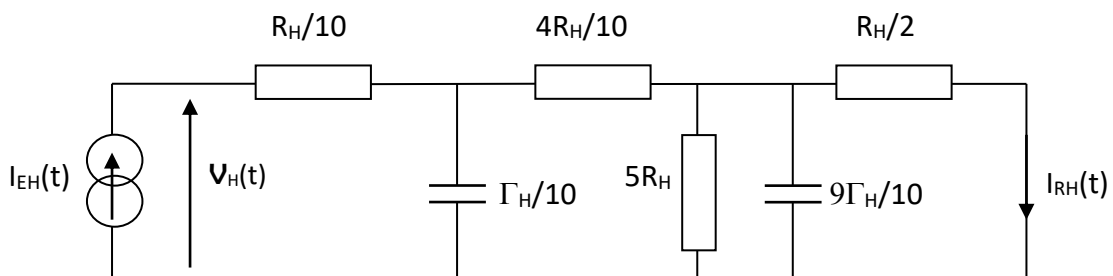


Figure 4.45 : *Modèle approché de diffusion/échange pour l'hydrogène*

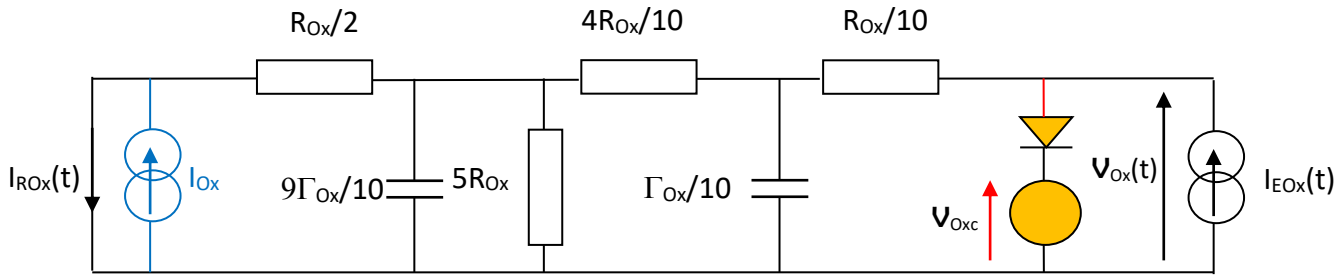


Figure 4.46 : Diffusion/échange + gazage pour l’oxygène

Le modèle diffusion/échange correspondant pour l’oxygène est indiqué figure 4.46, complété par un dispositif d’écrêtage, qui correspond au gazage lorsque $V_{Ox}(t)$ atteint le seuil critique V_{Oxc} . On a indiqué également la contribution du courant de recombinaison de l’oxygène atmosphérique I_{Ox} .

Sur la figure 4.47 on a complété la figure 4.45 avec le dispositif d’écrêtage pour le gazage de l’Hydrogène. On a modélisé également le processus de recombinaison direct de l’oxygène avec l’hydrogène, tel qu’analysé au chapitre 3 : ce courant se retranche au courant d’émission et explique la « disparition » de l’hydrogène observé pour des valeurs faibles à modérées des courants d’hydrolyse.

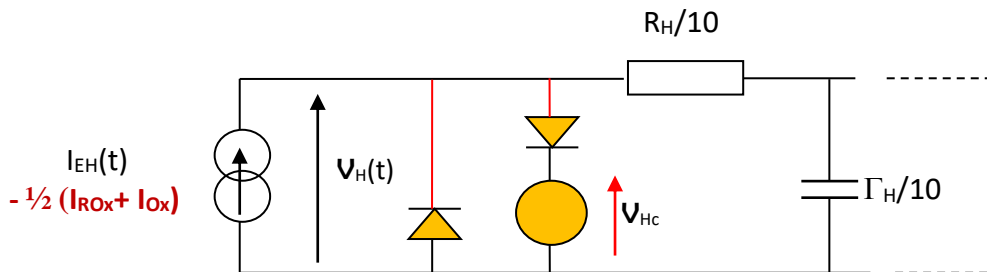


Figure 4.47 : Modélisation du gazage et de la recombinaison directe pour l’hydrogène

Approximation par cellules R, C - Avec agitation

On suppose que la résistance devient quasiment nulle hors de la couche de Nernst, pour laquelle on prend une épaisseur identique à celle utilisée pour la diffusion des ions, $\delta=0.03\text{mm}$, soit le vingtième de la distance inter-électrode $\ell = 6\text{mm}$, donc une résistance $R/20$ de chaque côté ($R/10$ en tout). On fait l’hypothèse que le rendement r est inchangé, donc R_{atm} est modifié dans le même rapport : $R_{atm} = 5R/10 = R/2$. Notons que du fait de la division par dix des résistances :

- Les courants critiques I_{Hc} et I_{Oxc} sont multipliés par dix
- Le courant de recombinaison de l’oxygène atmosphérique I_{Ox} est multiplié par dix

On utilisera les schémas équivalents correspondants, avec agitation, indiqués figure 4.48 pour l'hydrogène, figure 4.49 pour l'oxygène.

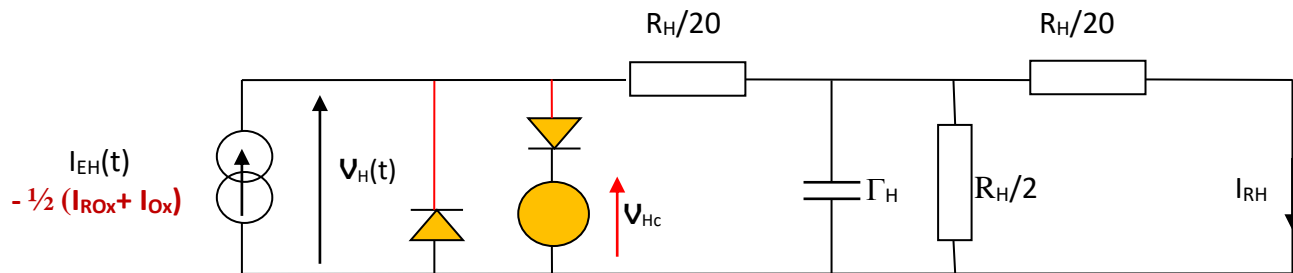


Figure 4.48 : Schéma équivalent avec agitation pour l'hydrogène

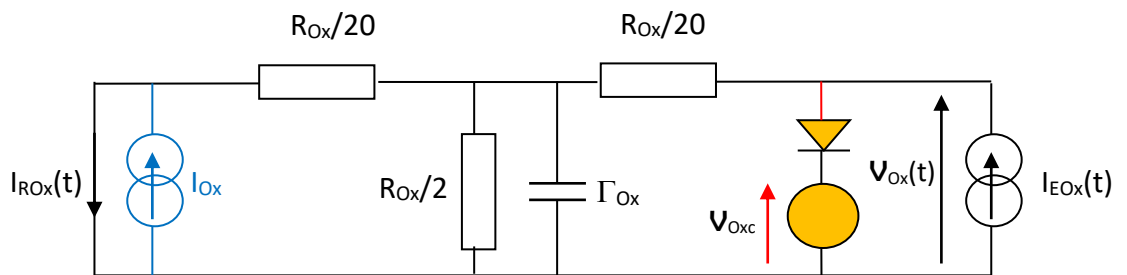


Figure 4.49 : Schéma équivalent avec agitation pour l'oxygène

4.2.2 Schéma équivalent électrochimique global

4.2.2.1 Simplifications du schéma électrochimique

Nous travaillons actuellement sur un schéma électrochimique résumé par les figures 4.9 pour les réactions principales et 4.10 pour les réactions d'hydrolyse.

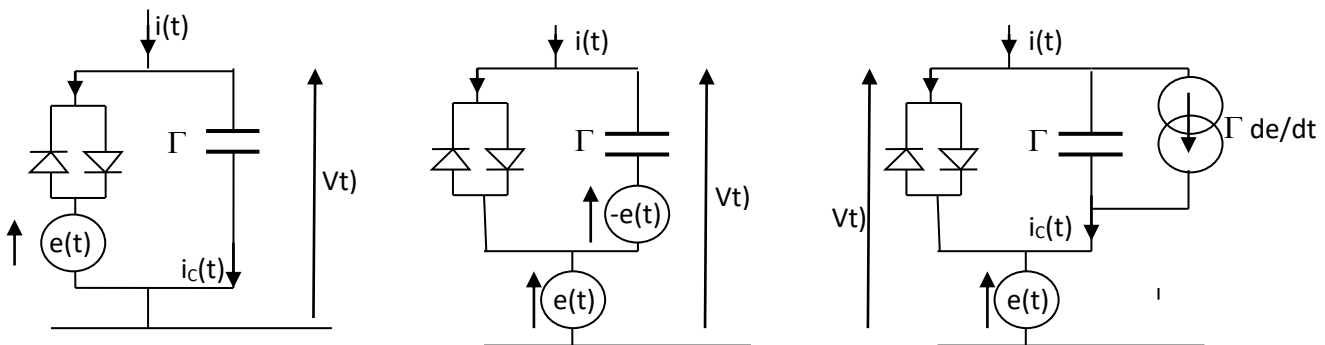
Pour les réactions principales, une étude détaillée a été faite au paragraphe 4.1.2.1 (tensions de Nernst, tension de diffusion), qui est intégrée dans le schéma de la figure 4.9.

Pour la partie hydrolyse, une étude détaillée n'a été faite que dans le cas hydrolyse pure (batterie en surcharge) au paragraphe 4.1.3.5, en vue de l'identification expérimentale des paramètres, avec une reformulation des équations d'émission en fonction des « surtensions relatives » (équation (4.79), valable en surcharge uniquement). L'intégration de cette notion de surtension relative dans le fonctionnement général de la batterie n'a pas encore été faite dans la mesure où elle est étroitement associée à un autre remaniement important du schéma : ces deux aspects vont être traités conjointement dans ce paragraphe.

Modification des « cellules activation » (Butler Volmer et double couche)

On se propose d'utiliser l'équivalence entre le schéma initial et un schéma final simplifié, permettant de faire sortir une source de tension de la boucle de charge et décharge de la capacité. Le principe est résumé ci-dessous en trois étapes. La transition entre les deux premiers schémas est triviale. Pour les deux derniers on applique une transformation Thévenin → Norton à la source $-e(t)$ en série avec la capacité.

Le courant de correction $\Gamma \, de/dt$ pourra être négligé en cas de variation lente de la tension $e(t)$.



Si l'on se réfère au schéma de la figure 4.9, on trouve une application aux deux électrodes.

- A l'électrode négative, la tension E_n^0 étant constante peut être sortie sans correction.
- A l'électrode positive, on se débarrasserait de même de la tension constante E_p^0 . Une simplification plus radicale est obtenue en sortant la tension $E_{eq1}(t)$. Cette tension varie relativement lentement. La discussion sur la correction de courant est facile dans ce cas car $\Gamma_{dc} \, dE_{eq1}/dt$ s'exprime proportionnellement au courant de batterie sous la forme⁹ $k \, i_b$. On trouve que k varie de 0.5% à pleine charge à 5% à un dixième de la charge : la correction sera en général inutile.

⁹ En bref, $E_{eq1} = 2\eta V_0 \text{Log} (V_{eq}(t)/V_0)$ d'où $dE_{eq1}/dt = 2\eta(V_0/V_{eq}) \, dV_{eq}/dt$. Or V_{eq} est relié à la charge totale de l'électrolyte $Q = \int i_b dt$ par $V_{eq} = Q/\Gamma_0$, Γ_0 étant la capacité totale de l'électrolyte, d'où $dV_{eq}/dt = i_b/\Gamma_0$. On obtient finalement $\Gamma_{dc} \, dE_{eq1}/dt = 2\eta (V_0/V_{eq}) (\Gamma_{dc}/\Gamma_0) i_b = k \, i_b$. Numériquement $2\eta = 4$, $V_0/V_{eq} = c_R/c_{eq}$ varie entre 3 et 1/3, $\Gamma_0/\Gamma_{dc} \approx 300$ donc k varie de 0.5% à pleine charge à 5% à un dixième de la charge.

Modification correspondante des parties hydrolyse

L'application de la modification de la cellule activation à la partie hydrolyse va permettre de synthétiser les effets des paramètres liés à la réaction d'hydrolyse elle-même avec ceux de la réaction principale. On appliquera en même temps les principes introduits au paragraphe 4.1.3.5 de reformulation de l'émission en relation avec l'étude en surcharge.

Electrode négative

Le schéma modifié de la cellule activation/hydrolyse est indiqué ci-dessous.

Pour la réaction principale, on a sorti la source de la boucle, sans modification des courants. Notons que la tension de la cellule se réduit à la surtension d'activation $u_2 = u_{a2}$.

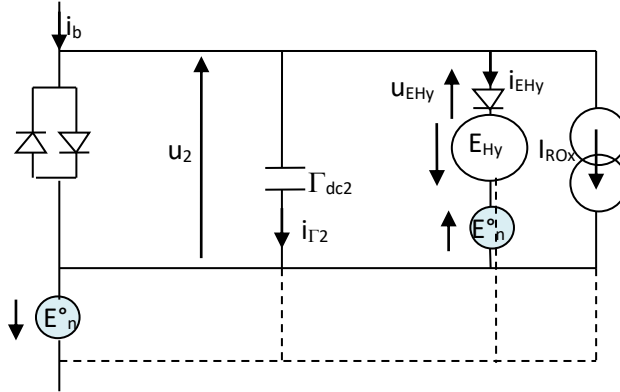


Figure 4. 50 : *Modification conjointes de la cellule d'activation et de la partie hydrolyse (Electrode négative)*

Pour la partie hydrolyse, le décalage de tension est compensé en introduisant une source E_n^o en opposition (tensions en opposition en bleu sur le schéma). On obtient :

$$u_{EHy} = u_2 + E_{Hy} - E_n^o \quad (4.126)$$

Conformément au schéma de la figure 4.9, la caractéristique d'émission et la tension de Nernst pour l'hydrogène sont données par (voir par exemple relations (4.69) et (4.71)):

$$\begin{aligned} i_{EHy} &= J_{BHy} \exp(u_{EHy}/U_{Hy}) \\ E_{Hy} &= E_{Hy}^o + V_0 \text{Log}(c/c_R) - V_0/2 \text{Log}(c_{EHy}/c_{satHy}) \end{aligned} \quad (4.127)$$

On souhaite tenir compte de la reformulation du courant d'émission en fonction des paramètres référencés par rapport à la pleine charge, introduits au paragraphe 4.1.3.5. D'après (4.79) :

$$i_{EHy} = J_{Hy} \exp(u_{Hy}/U_{Hy}) \quad (4.128)$$

Dans cette relation, d'après (4.77) et (4.75), la surtension relative u_{Hy} est donnée par :

$$u_{Hy} = u_{EHy} - u_{fHy} \quad (4.129)$$

$$u_{fHy} = -E_n^f + E_{fHy} = -E_n^o + E_{Hy}^o + V_0 \text{Log}(c_f/c_R)$$

Grâce à (4.126), on peut finalement relier la surtension relative d'hydrolyse à la surtension u_2 liée à la réaction principale dans la figure 4.50 :

$$u_{Hy} = u_2 + E_{Hy} - E_n^o + E_n^o - E_{Hy}^o - V_0 \text{Log}(c_f/c_R)$$

Finalement, compte tenu de (4.127) on obtient :

$$\begin{aligned} u_{Hy} &= u_2 + V_0 \text{Log}(c/c_f) - V_0/2 \text{Log}(c_{EHy}/c_{satHy}) \\ u_{Hy} &= u_2 + EE_2 \\ EE_2 &= V_0 \text{Log}(c/c_{eq}) + V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_f) - V_0/2 \text{Log}(c_{EHy}/c_{satHy}) \end{aligned} \quad (4.130)$$

Electrode positive

Le schéma modifié de la cellule activation/hydrolyse est indiqué ci-dessous.

Pour la réaction principale, la surtension de diffusion, qui présente des transitoires rapides, n'a pas été sortit de la cellule d'activation. Conformément à la discussion ci-dessus, les variations de E_{eq1} sont assez lentes pour qu'on puisse négliger le courant de correction (indiqué en pointillés).

La tension de la cellule se réduit à la surtension totale, $u_2 = u_{a1} + u_{d1}$.

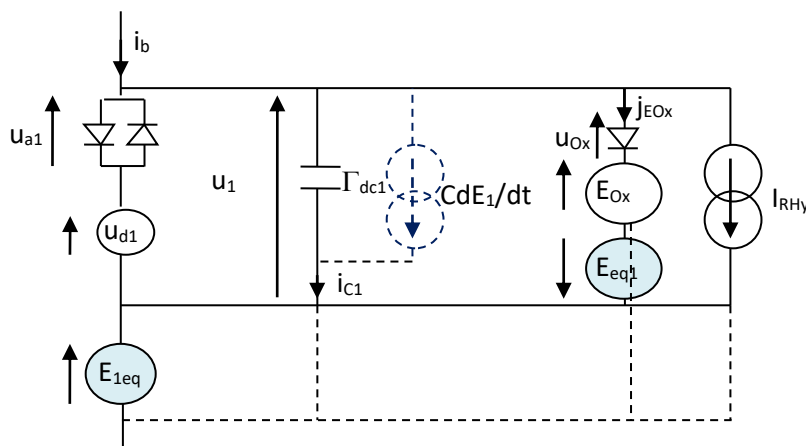


Figure 4. 51 : Modification conjointes de la cellule d'activation et de la partie hydrolyse (Electrode positive)

Pour la partie hydrolyse, le décalage de tension est compensé en introduisant une source E_{eq1} en opposition (tensions en opposition en bleu sur le schéma). On obtient :

$$u_{Ox} = u_1 - E_{Ox} + E_{eq1} \quad (4.131)$$

Conformément au schéma de la figure 4.9, la caractéristique d'émission et la tension de Nernst pour l'oxygène sont données par (voir par exemple relations (4.69) et (4.72)):

$$\begin{aligned} i_{EOx} &= J_{BOx} \exp(u_{EOx}/U_{Ox}) \\ E_{Ox} &= E^{\circ}_{Ox} + V_0 \text{Log}(c/c_R) + V_0/4 \text{Log}(c_{EOx}/c_{satOx}) \end{aligned} \quad (4.132)$$

Comme pour l'électrode négative, on souhaite tenir compte de la reformulation du courant d'émission en fonction des paramètres référencés par rapport à la pleine charge. D'après (4.79) :

$$i_{EOx} = J_{Ox} \exp(u_{Ox}/U_{Ox}) \quad (4.133)$$

Dans cette relation, d'après (4.77) et (4.75), la surtension relative u_{Hy} est donnée par :

$$u_{Ox} = u_{EOx} - u_{fOx} \quad (4.134)$$

$$u_{fOx} = E_p^f - E_{fOx} = E_p^f - E^{\circ}_{Ox} + V_0 \text{Log}(c_f/c_R)$$

Grâce à (4.131), on peut finalement relier la surtension relative d'hydrolyse à la surtension u_1 liée à la réaction principale dans la figure 4.51 :

$$u_{Ox} = u_1 - E_{Ox} + E_{eq1} - E_p^f + E^{\circ}_{Ox} - V_0 \text{Log}(c_f/c_R) \quad (4.135)$$

L'expression (4.132) de la tension de Nernst pour l'oxygène permet d'obtenir :

$$E_{Ox} - E^{\circ}_{Ox} = V_0 \text{Log}(c/c_R) + V_0/4 \text{Log}(c_{EOx}/c_{satOx}) \quad (4.136)$$

Rappelons par ailleurs l'expression de la tension de Nernst pour la réaction principale à l'électrode positive (par exemple, équation (4.15)) :

$$\begin{aligned} E_p &= E_p^{\circ} + 2V_0 \text{Log}(c/c_R), & \text{d'où} \\ E_{eq1} - E_p^f &= 2V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_f) \end{aligned} \quad (4.137)$$

Les relations (4.136) et (4.137) permettent de simplifier l'expression (4.135) de u_{Ox} . Toutes réductions faites, il reste :

$$\begin{aligned} u_{Ox} &= u_1 + V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_f) - V_0 \text{Log}(c/c_{eq}) - V_0/4 \text{Log}(c_{EOx}/c_{satOx}) \\ u_{Ox} &= u_1 + EE_1 \\ EE_1 &= V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_f) - V_0 \text{Log}(c/c_{eq}) - V_0/4 \text{Log}(c_{EOx}/c_{satOx}) \end{aligned} \quad (4.138)$$

Complément : interprétation des tensions d'hydrolyse

Les relations (4.130) et (4.138) auxquelles nous sommes arrivés pour les surtensions d'hydrolyse sont remarquablement simples et vont pouvoir s'intégrer directement dans un schéma équivalent global synthétique.

Notons que les tensions EE_1 et EE_2 ont la même dépendance, croissante, vis-à-vis de la concentration moyenne des majoritaires.

Le calcul¹⁰ leur donne aussi une dépendance, décroissante, vis-à-vis des gaz émis. Ce terme est souvent omis, en considérant que les concentrations restent relativement voisines des valeurs à saturation. Cette approximation tend à sous-estimer l'hydrolyse pour des concentrations notablement inférieures à la valeur de saturation. En simulation, la valeur exacte sera obtenue en utilisant les pseudo-tensions calculées comme entrée du modèle de diffusion.

A l'électrode positive :

$$\begin{aligned} EE_1 &= EE_{eq} - V_0 \text{Log}(c/c_{eq}) - EE_{Ox} \\ EE_{eq} &= V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_f) \quad EE_{Ox} = V_0/4 \text{Log}(V_{EOx}/V_{satOx}) \end{aligned} \quad (4.139)$$

A l'électrode négative :

$$\begin{aligned} EE_2 &= EE_{eq} + V_0 \text{Log}(c/c_{eq}) - EE_{Hy} \\ EE_{eq} &= V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_f) \quad EE_{Hy} = V_0/2 \text{Log}(V_{EHy}/V_{satHy}) \end{aligned} \quad (4.140)$$

L'effet du terme correctif (EE_{Ox} ou EE_{Hy}) trouve une interprétation en termes d'impédance série. On raisonnera sur l'exemple de l'oxygène. En Laplace, on désigne par $Z_{Ox}(p)$ l'impédance d'entrée en Laplace de ligne de diffusion. La pseudo-tension d'entrée est donnée par :

$$V_{EOx}(p) = Z_{Ox}(p) I_{EOx}(p) \quad (4.141)$$

Par cette relation, la source de pseudo-tension EE_{Ox} s'exprime ainsi comme une filtrée non linéaire du courant I_{EOx} qui la traverse : elle pourra être décrite comme une impédance non-linéaire généralisée.

Interprétation en stationnaire. $Z_{Ox}(p)$ se réduit à la résistance de diffusion R_{Ox} . La relation entre EE_{Ox} et I_{EOx} se réduit à une simple relation non-linéaire instantanée :

$$\begin{aligned} EE_{Ox} &= V_0/4 \text{Log}(i_{EOx}/I_{satOx}) \quad \text{ou} \\ i_{EOx} &= I_{satOx} \exp(4 EE_{Ox}/V_0) \end{aligned} \quad (4.142)$$

On retrouve simplement la caractéristique d'une diode : en stationnaire (et hors saturation), la tension EE_{Ox} s'interprète comme la chute de tension aux bornes d'une diode placée en série avec la diode d'émission.

On retrouverait la même interprétation à l'électrode négative :

$$\begin{aligned} EE_{Hy} &= V_0/2 \text{Log}(i_{EHy}/I_{satHy}) \quad \text{ou} \\ i_{EHy} &= I_{satHy} \exp(2 EE_{Hy}/V_0) \end{aligned} \quad (4.143)$$

¹⁰ Calcul fondé sur l'utilisation des lois de Butler Volmer (4.69) avec des courants de transfert J_{Box} et J_{BHy} supposés indépendants des concentrations.

4.2.2.2 Schéma équivalent final de simulation

Schéma électrochimique global après modifications et bilan de la modélisation

Schéma résultant des modifications

On peut procéder à une synthèse des figures 4.9 et 4.10, transformées pour intégrer les modifications opérées au paragraphe précédent. On aboutit au schéma de la figure 4.52. Malgré les transformations, il reste proche du modèle électrochimique et nous allons nous appuyer dessus pour rappeler le bilan des éléments constitutifs du modèle de fonctionnement introduits dans les paragraphes précédents.

Synthèse des éléments constitutifs du fonctionnement de la batterie (figure 4.52)

- On remarque qu'aux bornes des cellules activation/hydrolyse n'apparaissent plus que des tensions de surtension des réactions principales (qui s'annulent pour la batterie à l'équilibre à courant i_b nul).
- **Tensions Moyennes.** La partie centrale comporte les tensions moyennes (E_{1eq} , E°_n , V_{pont}) soit fixes, soit fonction uniquement de la concentration moyenne, soit $c_{eq} = Q/\mathcal{V}$, et les tensions de diffusion dans l'électrolyte (V^D_p et V^D_n). Les tensions « moyennes » ne dépendent donc que de l'état de charge de la batterie, à travers la charge Q . Celle-ci peut être calculée *indépendamment du processus de diffusion des majoritaires* par intégration du courant de batterie, corrigé de l'hydrolyse¹¹ :

$$Q = \int [i_b - (i_{hydr1} + i_{hydr2})/2] dt \quad c_{eq} = Q/\mathcal{V}$$

Concernant les tensions de diffusions et la tension de pont, elles sont affectées par le rapport des conductivités associées aux deux types de porteurs, par l'intermédiaire du rapport k_D du champ électrostatique de diffusion au champ équivalent de diffusion (relation (4.5)),

$$E^D = k_D E_D \quad k_D = (\sigma_H - \sigma_S) / (\sigma_H + \sigma_S) \quad (\text{application } k_D = 2/3)$$

Pour les tensions de Nernst, on a été amené à introduire un facteur correctif empirique $\eta \approx 2$ pour obtenir l'accord avec les résultats expérimentaux. On obtient ainsi les relations suivantes (équations (4.9), (4.10), corrigée du facteur η) :

$$E_{1eq} = E^\circ_p + 2 \eta V_0 \text{Log} (c_{eq}/c_R)$$

$$V_{pont} = - k_D \eta V_0 \text{Log} (c_{eq}/c_R)$$

$$E_{Eeq} = \eta V_0 \text{Log}(c_{eq}/c_f)$$

$$V^D_p = - k_D \eta V_0 \text{Log} (c_p/c_{eq})$$

$$V^D_n = - k_D \eta V_0 \text{Log} (c_n/c_{eq})$$

- **Injection et diffusion des majoritaires.** En présence de courant, le processus de diffusion des majoritaire va permettre de déterminer l'écart entre les concentrations aux électrodes, c_p et c_m et la concentration d'équilibre c_{eq} .

Dans le modèle de porteurs HSO4- « lents » la diffusion s'identifie avec celle de ces ions, avec une relation transparente avec l'évolution de la charge Q de l'électrolyte (quantité totale d'ions HSO4-) : injection *symétrique* $I_1 = I_2 = i_b/2$ à partir de chaque électrode par la réaction principale, cohérente avec une injection totale i_b (hors hydrolyse).

¹¹ Compte tenu des ordres de grandeur, on a négligé la perturbation de Q (et donc de la concentration moyenne c_{eq}) liée à la charge stockée dans les capacités. Par contre les transitoires liés aux courants de charge/décharge des capacités de double couche sont pris en compte dans les courants d'injection I_1 et I_2 .

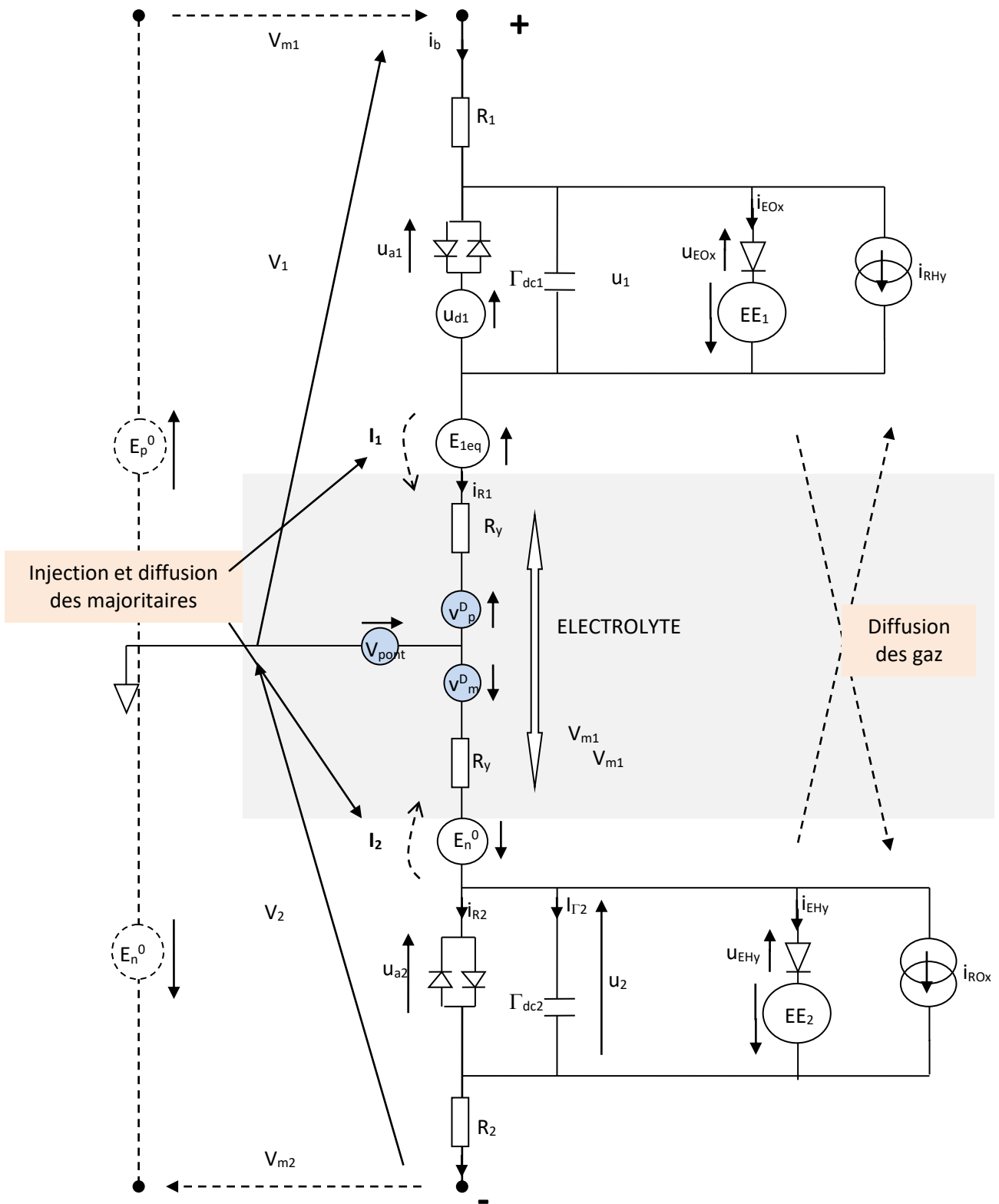


Figure 4. 52 : Modèle électrochimique global modifié

Pour le processus réel de diffusion « mixte », l'analyse exacte des courants d'injection I_1 et I_2 , à partir des trois courants i_R , i_Γ , i_{hydr} a été menée au paragraphe 4.1.3.2. Les résultats peuvent être mis sous forme plus synthétique en raisonnant sur le courant *total hors hydrolyse* $\tilde{i}_b = i_b - i_{hydr}$. D'après (4.39) les courants injectés aux deux électrodes sont :

	Terme principal	Correction	Hydrolyse
$I_1 =$	$(1/2 + k_c) \tilde{i}_b$	$- i_\Gamma$	$+ k_c i_{hy}$
$I_2 =$	$(1/2 - k_c) \tilde{i}_b$		$- k_c i_{hyd}$
$k_c = \sigma_s / (\sigma_H + \sigma_s)$		<i>(application : $k_c = 1/6$)</i>	

Dans l'hypothèse des porteurs HSO_4^- lents ($\sigma_H \gg \sigma_s$) k_c serait nul : on retrouve l'hypothèse d'injection symétrique ($\tilde{i}_b/2$, $\tilde{i}_b/2$). Remarquons que dans le cas général, le bilan global $dQ/dt = I_1 + I_2 = \tilde{i}_b$ demeure préservé.

Dans les simulations, le terme lié à l'hydrolyse sera négligé

Les courants I_1 et I_2 servent d'entrées pour les circuits équivalents de diffusion, qui permettent de calculer les pseudo-tensions et donc les concentrations correspondantes c_p et c_m . Le calcul est fait par algorithmes temporels, à partir de la représentation d'état décrivant les circuits R, C. Symboliquement, on peut écrire les relations correspondantes en formalisme de Laplace, en tirant profit de la décomposition de l'injection en modes symétrique et antisymétrique introduite en 4.1.3.2 illustrée en figure 4.37. On désigne par Z_s l'impédance pour le mode symétrique (ligne $l/2$ avec terminaison RC), par Z_a l'impédance pour le mode antisymétrique (ligne $l/2$ avec terminaison en court-circuit). La décomposition du courant se fait sous la forme :

$$I_s = i_b/2 - i_\Gamma/2 \qquad I_s = k_c i_b - i_\Gamma/2$$

On en déduirait sans difficulté l'expression des pseudo-tensions :

$$V_1 = V_p = (Z_s + 2k_c Z_a) i_b/2 + (Z_s + Z_a) i_\Gamma/2$$

$$V_2 = V_n = (Z_s - 2k_c Z_a) i_b/2 + (Z_s - Z_a) i_\Gamma/2$$

- **Tensions instantanées.** Comme tensions fonction directement des concentrations c_p et c_m , donc susceptibles de variations rapides en fonction du courant i_b , on retrouve les tensions de diffusion dans l'électrolyte, déjà citées, la surtension de diffusion u_{d1} et les composantes EE_{Ox} et EE_{Hy} des tensions d'hydrolyse données par (4.139) et (4.140).

$$V_p^D = -k_D \eta V_0 \text{Log}(c_p/c_{eq}) = -k_D \eta V_0 \text{Log}(V_p/V_{eq})$$

$$V_n^D = -k_D \eta V_0 \text{Log}(c_n/c_{eq}) = -k_D \eta V_0 \text{Log}(V_n/V_{eq})$$

$$u_{d1} = 2\eta V_0 \text{Log}(c_p/c_{eq}) = 2\eta V_0 \text{Log}(V_p/V_{eq})$$

$$EE_{Ox} = V_0/4 \text{Log}(V_{EOx}/V_{satOx})$$

$$EE_{Hy} = V_0/2 \text{Log}(V_{EHy}/V_{satHy})$$

Schéma équivalent final de simulation

L'objectif est d'obtenir le schéma équivalent le plus simple possible pour les signaux de mesure V_{m1} et V_{m2} , permettant de faciliter l'interprétation de l'allure des variations, en particulier des régimes transitoires complexe au moment des commutations.

La représentation est indiquée figure 4.53.

On a introduit les notations génériques suivantes :

$$EN_{eq} = \eta V_0 \text{Log} (c_{eq}/c_R)$$

$$uu_1 = \eta V_0 \text{Log} (c_p/c_{eq})$$

$$uu_2 = \eta V_0 \text{Log} (c_n/c_{eq})$$

Avec ces notations, on vérifie que :

$$V_{m1eq} = E_{1eq} + V_{pont} = (2-k_D) EN_{eq}$$

$$V_{m2eq} = - V_{pont} = k_D EN_{eq}$$

$$EE_{eq} = EN_{eq} - \eta V_0 \text{Log} (c_f/c_R)$$

$$V_p^D = - k_D uu_1$$

$$V_n^D = - k_D uu_2$$

$$u_{d1} = 2 uu_1$$

$$EE_1 = EE_{eq} - uu_1 - EE_{Ox}$$

$$EE_1 = EE_{eq} + uu_2 - EE_{Hy}$$

Rappelons que EE_{Ox} et EE_{Hy} s'interprètent comme les chutes de tensions aux bornes d'impédances non-linéaires parcourues respectivement par les courants i_{EOx} et i_{EHy} (conformément aux relations (4.139) et (4.141), pour l'électrode positive).

$$EE_{Ox} = \eta V_0/4 \text{Log}(V_{EOx}/V_{satOx})$$

$$EE_{Hy} = \eta V_0/2 \text{Log}(V_{EHy}/V_{satHy})$$

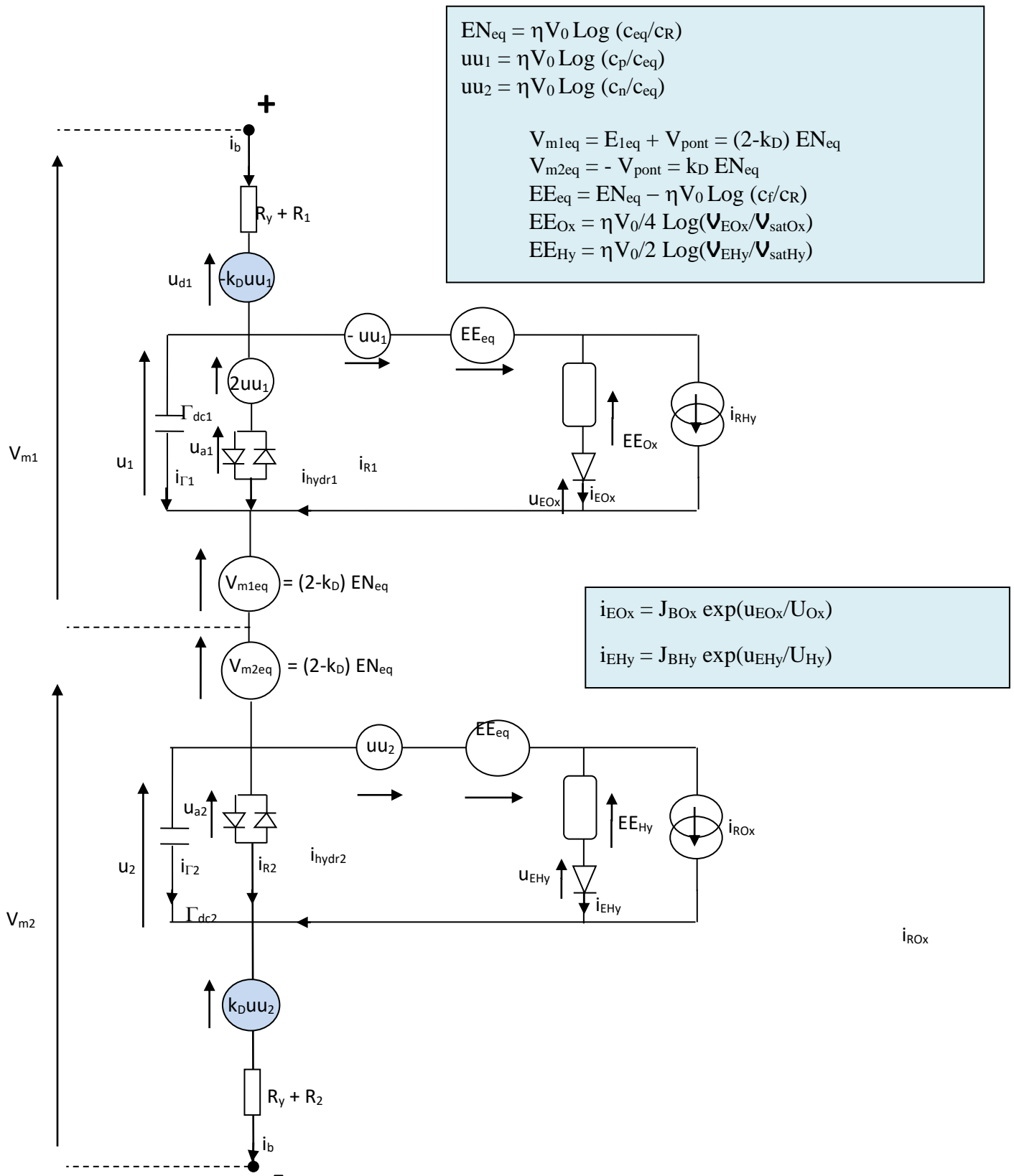


Figure 4. 53 : Schéma équivalent final de simulation

Agencement des simulations sous forme modulaire

Le programme peut être décomposé en blocs fonctionnels, qui sont partiellement interdépendants. Au moins dans une phase de test et de mise au point, ils peuvent être agencés pour un fonctionnement approché sous forme de modules qui s'enchaînent séquentiellement.

On a envisagé les fonctionnements approchés suivants :

Type 1 : Fonctionnement hors hydrolyse et hors effet d'injection par i_{Γ_1}
(simulations du paragraphe 4.3.1)

Type 2 : Fonctionnement hors hydrolyse, effets d'injection de i_{Γ_1}
(simulations du paragraphe 4.3.2)

Type 3 : Fonctionnement avec hydrolyse faible, approximation $EE_{Ox} = EE_{Oy} = 0$
(simulations du paragraphe 4.3.3)

Type 4 : Fonctionnement hydrolyse faible, sans approximation supplémentaire

Les séquences considérées consistent en une étude du comportement de la batterie, initialement au repos pour un régime de courant $i_b(t)$ imposé entre 0 et T. L'échantillonnage est au pas de 1 seconde pour des durées allant jusqu'à quelques dizaines d'heures.

Approximation de type 1

M1.0 : Calculs préliminaires

Compte tenu de l'état de charge initial, calcul de la charge $Q(t) = Q_0 + \int i_b dt$ et de $c_{eq}(t)$.

Prédétermination de toutes les tensions moyennes

Prédétermination des courants de transfert $J_{ox}(x)$ et $J_{Hy}(x)$, $x(t) = c_{eq}(t)/c_f$

Calcul préliminaire des courants d'injection $[I_1(t), I_2(t)]$ sur la base de $\tilde{i}_b = i_b(t)$.

M1.1 : Calcul séquentiel de l'injection des majoritaires, connaissant $[I_1(t), I_2(t)]$ tirés de l'étape précédente, selon le modèle du paragraphe 4.2.1.2.

On peut en tirer l'évolution du profil de concentration

On obtient les pseudo-tensions $V_p(t)$ et $V_n(t)$ (ou les concentrations correspondantes).

M1.2 : Calcul séquentiels des tensions u_1 et u_2 des cellules activation/double couche hors hydrolyse du modèle de la figure 4.53 :

- Pour l'électrode négative, en fonction du courant total $i_b(t)$
- Pour l'électrode positive en fonction de $i_b(t)$ et $u_{d1}(t) = 2uu_1(t)$

M1.3 : Calcul de toutes les tensions du modèle de la figure 4.53. On peut en déduire de façon immédiate toutes les tensions de la batterie.

Approximation de type 2

M2.0 : Calculs préliminaires, identique à M1.0

Compte tenu de l'état de charge initial, calcul de la charge $Q(t) = Q_0 + \int i_b dt$ et de $c_{eq}(t)$.

Prédétermination de toutes les tensions moyennes

Prédétermination des courants de transfert $J_{ox}(x)$ et $J_{Hy}(x)$, $x(t) = c_{eq}(t)/c_f$

Calcul préliminaire des courants d'injection $[I_1(t), I_2(t)]$ sur la base de $\tilde{i}_b = i_b(t)$.

M2.1 : Identique à M1.1 : calcul test utilisé pour essai de prédétermination approchée de i_{Γ_1} .
On relève la valeur de i_{Γ_1} pour ces conditions d'essai (injection a partir de i_b seul)

M2.2 : calcul conjoint interactif de la diffusion et des cellules d'activation. Le calcul exact de i_{Γ_1} est fait récursivement dans la phase activation/double couche pour être utilisé dans la phase diffusion.

M'2.2 : Comparaison du courant i_{Γ_1} approché calculé dans la phase M2.1 et du courant exact calculé en M22.

M2.3 : Identique à M1.3

Approximation de type 3

M3.0, M3.2 : identiques à M2.0, M2.2.

On suppose que les calculs des tensions u_1 et u_2 ne sont pas perturbés par les réactions d'hydrolyse, considérées comme réactions secondaires.

M3.3 : Calcul des courants d'émission. Les tensions $u_1(t)$ et $u_2(t)$ sont considérées comme grandeurs d'entrées pour la partie hydrolyse de la figure 4.29. Les tensions $uu_1(t)$, $uu_2(t)$ et $EE_{eq}(t)$ sont aussi déduites des calculs des modules M3.0 et M3.2. Dans l'approximation $EE_{Ox} = EE_{Oy} = 0$, on en déduit les surtensions u_{EOx} , u_{EHy} et les courants d'émission i_{EOx} , i_{EHy} correspondants.

M3.4 : Courants de recombinaison. Les pseudo-tensions d'entrée et courants de recombinaison sont calculés par les programmes de diffusions des gaz, en utilisant le modèle développé au paragraphe 4.2.1.3. *Pour des raisons de temps, le mécanisme de recombinaison directe O_2/H_2 du schéma bloc 4.15 n'a pas fait l'objet de simulations.*

Approximation de type 4

M4.0, M4.2 : identiques à M2.0, M2.2.

M4.3 : On calcule les pré-surtensions \tilde{u}_{EOx} , \tilde{u}_{EHy} comme pour M3.3 mais on fait un calcul récursif conjoint émission diffusion. Par exemple pour l'électrode positive :

- Phase diffusion, calcul de V_{EOx}
- Phase émission, calcul de $EE_{Ox} = \eta V_0/4 \text{ Log}(V_{EOx}/V_{satOx})$ et $u_{EOx} = \tilde{u}_{EOx} - EE_{Ox}$ et $i_{EOx} = J_{BOx} \exp(u_{EOx}/U_{Ox})$

Pour des raisons de temps, cette partie n'a pas fait l'objet de simulations.

M4.4 : identique à M3.4

4.3 Simulations

Les simulations sont faites en réponse à un créneau de courant d'amplitude I_b , en charge ou en décharge, à partir d'une batterie au repos. Dans l'hypothèse des porteurs HSO_4^- lents ($\sigma_S \ll \sigma_H$), les courants d'injection $i_{\Gamma_1}(t)$ et $i_{\Gamma_2}(t)$ sont essentiellement égaux à $I_b/2$ sauf pour ce qui est du terme transitoire $i_{\Gamma_1}(t) = \Gamma_{\text{dc1}} du_1/dt$.

Dans le paragraphe 4.3.1, hors hydrolyse, on fait la simplification supplémentaire de négliger ce terme correctif en i_{Γ_1} . L'avantage est d'étudier, sous cette approximation, les phénomènes de diffusion indépendamment des phénomènes d'activation, dans la mesure où les courants d'injection ne dépendent alors que du courant total de batterie (Module de simulation M1.2). Les aspects envisagés sont les suivants :

- Evolution du profil de concentration, avec établissement d'un profil quasi-stationnaire
- Evolution comparée des pseudo-tensions et tensions de diffusion, avec illustration de l'effet de l'introduction de la non linéarité
- Evolution de la surtension (avec stabilisation dans l'état quasistationnaire). Comparaison à la chute ohmique.

On met en évidence : le fait que la chute de tension due à la diffusion est très supérieure à la chute ohmique, et le bénéfice considérable de l'agitation.

Au paragraphe 4.3.2, on introduit l'étude des phénomènes d'activation. L'étude est directe pour l'électrode négative, par contre pour l'électrode positive, on doit utiliser la valeur de la surtension d'activation calculée à partir de 4.3.1. Pour un calcul exact il y a couplage entre les deux algorithmes : pour le calcul exact de la diffusion on a besoin de i_{Γ_1} , issu de l'algorithme d'activation ; pour l'algorithme d'activation on a besoin de la surtension de diffusion. En réalité on a donc besoin d'un algorithme composite diffusion /activation, qui sera introduit au début du paragraphe 4.2.2. Parallèlement on validera une structure de simulation par modules découplés, plus claire à interpréter, avec procédure d'approximation de l'effet de i_{Γ_1} et de correction.

4.3.1 Diffusion seule (calcul hors hydrolyse et i_{Γ_1})

4.3.1.1 Profil de concentration

Evolution du profil de concentration (charge à courant constant $I_b = 10 \text{ A}$).

Partant d'un état de repos à concentration normale uniforme, on applique un créneau de courant de charge de 10A et on relève l'évolution des pseudo-tensions sur les capacités de la ligne du modèle.

- Les pseudo-tensions sont l'image des concentrations normalisées $c/c_R = \mathbf{V}/U_0$
- Pour chaque cellule la résistance cumulée depuis la première cellule est proportionnelle à la distance z à l'électrode.

On peut donc interpréter le résultat comme l'image de l'évolution de la concentration en fonction de z .

Un exemple est donné de $\mathbf{V}(N)$ figure 4.54, en fonction du numéro N de la cellule RC. La figure est traduite en « profil de concentration » $c(z)$ figure 4.55 (sauf pour le dernier point traduisant la concentration moyenne de la réserve d'électrolyte extérieur).

Suite à l'application du créneau de courant on a un régime transitoire, suivi d'un régime quasi-stationnaire. Sur la figure 4.55 on voit que cet état stationnaire s'établit assez rapidement entre les électrodes ($t < 1000\text{s}$, soit un quart d'heure), avec un gradient

concentration de concentration, alors que le gradient continue à augmenter avec l'électrolyte extérieur.

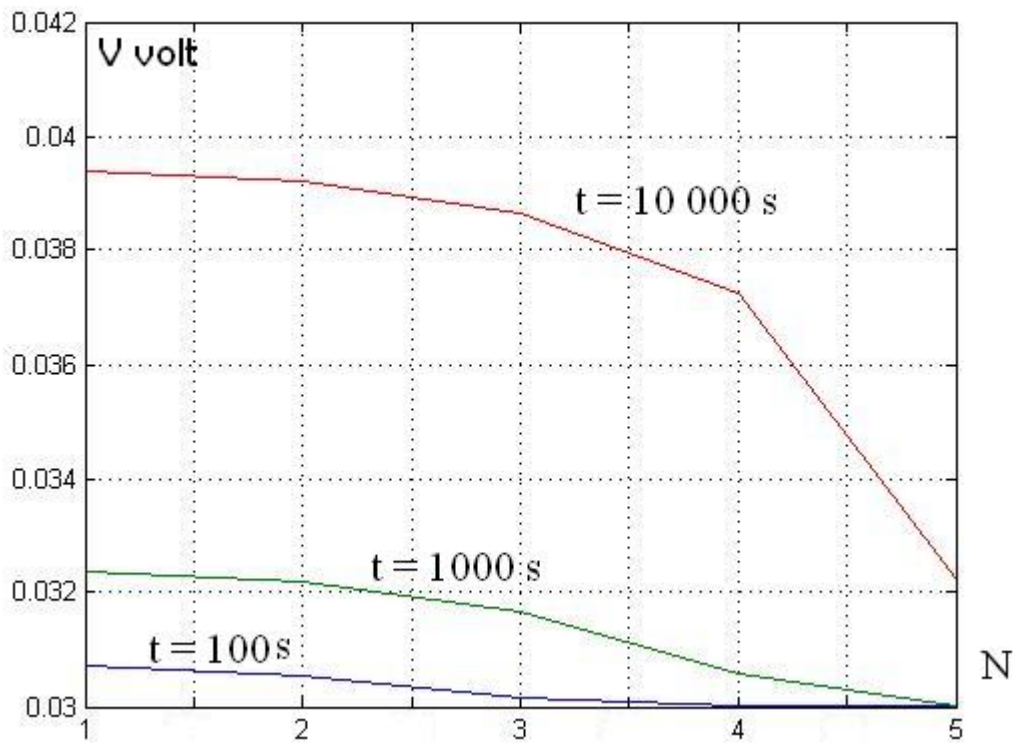


Figure 4.54 : Profil de pseudo tension (fonction du numéro de cellule)

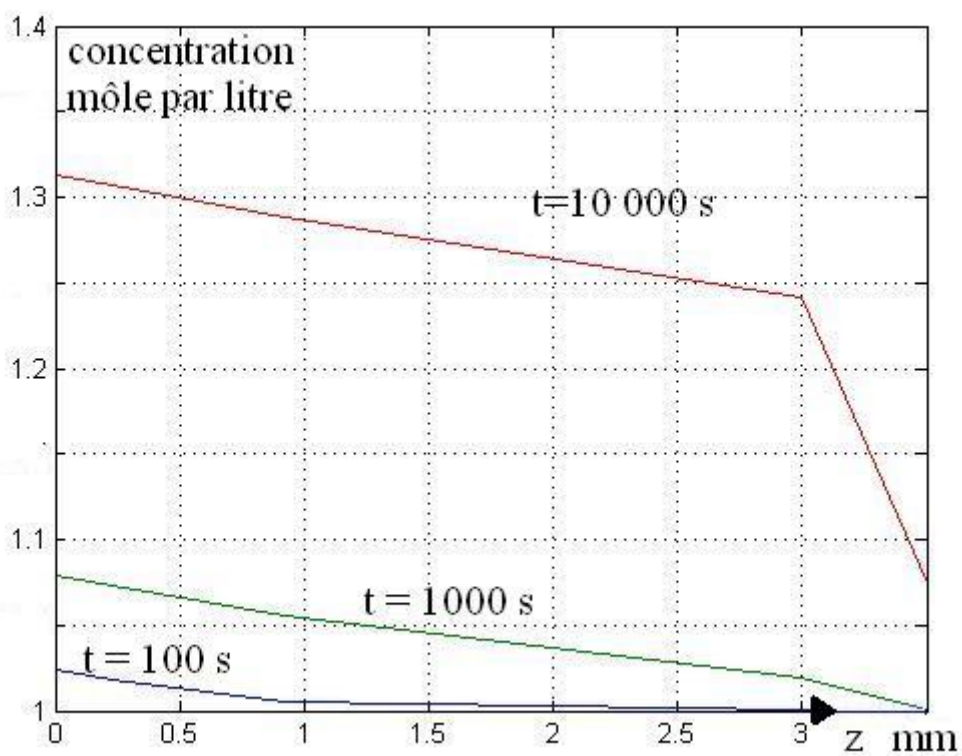


Figure 4.55 : Interprétation des mêmes données en termes de profil de concentration

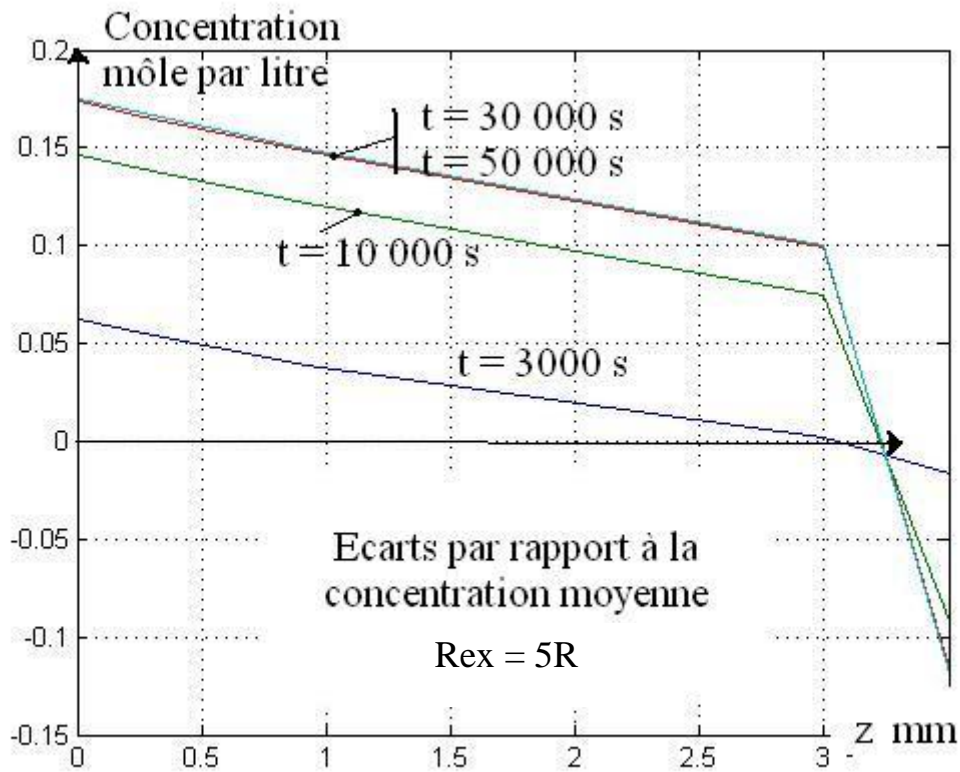


Figure 4.56 : Convergence du profil de concentration ($R_{ex} = 5R$)

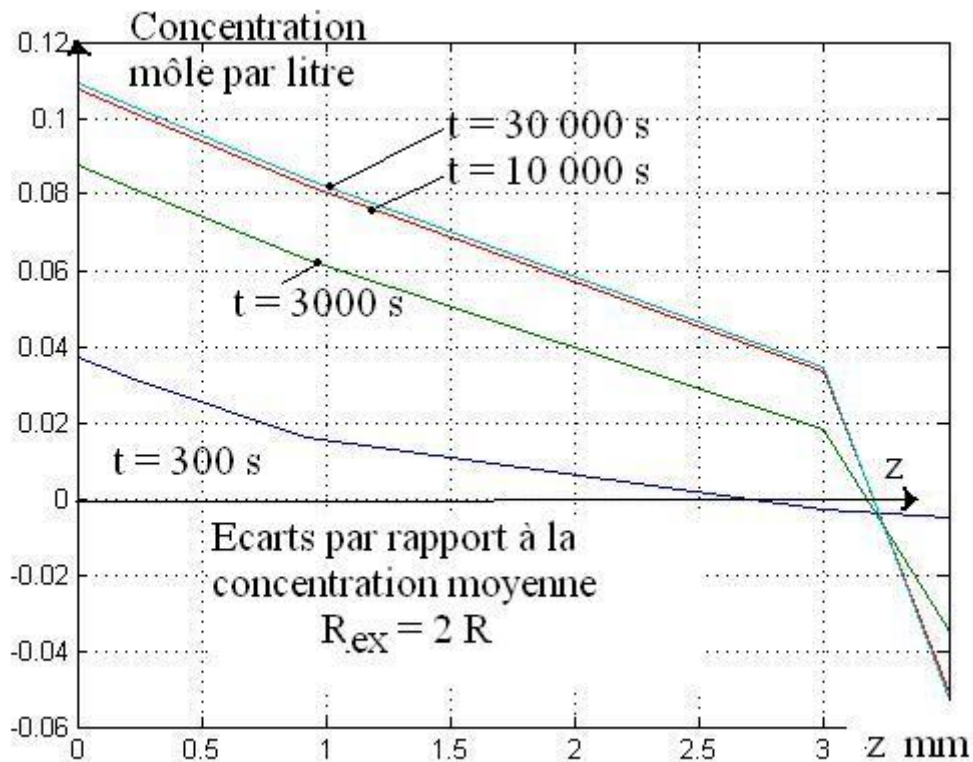


Figure 4.57 : Convergence du profil de concentration ($R_{ex} = 2R$)

Pour mieux apprécier la durée du régime transitoire, on représenté l'évolution à t donné des écarts entre concentrations et concentration moyenne $c_{eq}(t)$, calculée en fonction de la charge $Q(t)$ de l'électrolyte. Des simulations ont été faites en faisant varier la valeur de la résistance R_x , traduisant l'efficacité de la diffusion entre électrolyte « interne » et « externe ». La figure 4.56 correspond à $R_{ex} = 5 R$, la figure 4.57 à $R_{ex} = 2 R$ (valeur qui avait été retenue lors d'expériences précédentes).

- Avec $R_{ex} = 2 R$, la convergence est acquise pour $t = 10\ 000$ s (2h 3/4)
- Avec $R_{ex} = 5R$ il faut attendre environ 30 000 s (8 heures)

Dans des expérimentations précédentes, avec un modèle R,C moins élaboré, on avait été conduit à choisir une valeur $R_{ex} \approx 2 R$.

4.3.1.2 Pseudo-tension de diffusion

Evolution des tensions et pseudo-tensions en fonction du temps : Lignes directrices

On a jugé utile, dans l'encadré récapitulatif ci-dessous de préciser les définitions et notations pour les tensions et pseudo-tensions.

Récapitulatif sur la notation des tensions et pseudo-tensions

Electrode positive

$V_1(N,t)$: pseudo-tension sur la cellule N

$V_1(t) = V_1(1,t)$: pseudo-tension à l'entrée de la ligne, prise égale à celle de la première cellule

$V_{1eq}(t)$: valeur d'équilibre de $V_1(t)$

$V_{d1}(t) = - k_s \eta U_0 \text{Log}(V_1(t)/U_0)$: tension de diffusion

Décomposition : $V_{d1}(t) = e_{pont}(t) + u_{1d}(t)$

$e_{pont} = - k_s \eta U_0 \text{Log}(V_{1eq}(t)/U_0)$: Valeur d'équilibre de V_{1d}

$u_{1d}(t) = V_{d1}(t) - e_{pont}(t)$: surtension de diffusion (nulle à l'équilibre à $I_b = 0$)

$V_{N1}(t) = e_1^0 + 2 \eta U_0 \text{Log}(V_1(t)/U_0)$: tension de Nernst (électrode positive)

$V_{N2}(t) = e_2^0$: tension de Nernst (électrode négative : réduite au potentiel standard)

Décomposition : $V_{N1}(t) = e_1^0 + e_1(t) + u_1(t)$

e_1^0 : potentiel standard électrode positive

$e_1(t) + u_1(t) = 2 \eta U_0 \text{Log}(V_1(t)/U_0)$

$e_1(t) = 2 \eta U_0 \text{Log}(V_{1eq}(t)/U_0)$

Electrode négative : Indice 2 à la place de 1 (sauf tensions de Nernst, déjà explicitées)

- Ce récapitulatif souligne l'importance des pseudo-tensions $V_1(t)$ et $V_2(t)$, dont se déduisent toutes les autres. La relation entre courant et pseudo-tensions est un filtrage linéaire, ce qui rend assez simple l'interprétation, indépendamment de l'amplitude des signaux
- Concernant les tensions, dans ce paragraphe, on ne s'intéresse qu'aux tensions hors activation (Nernst et tensions électrostatiques de diffusion). Dans les simulations, nous nous attacherons à bien illustrer séparément les variations de la tension d'équilibre et de la surtension. Les variations de la tension d'équilibre sont associées aux variations de l'état de charge de la batterie dans un mode réversible de conversion d'énergie, alors que les surtensions, fonction du courant,

correspondent à une perte de rendement entre l'énergie fournie en charge et l'énergie restituée en décharge.

Hors diffusion et capacités de double couche, le schéma de diffusion est symétrique, $I_1(t) = I_2(t) = I_b(t)/2$. Si l'on se réfère au schéma global de la figure 4.41, les pseudo-tensions d'électrolyte, indiquées en bleu, sont alors identiques sur les deux électrodes. On constate que dans la tension de batterie $V_1 + V_2$, les tensions de diffusion u_{d1} et u_{d2} , opposées, s'éliminent.

Pour être plus concrets, on a fait deux séries de simulation, préfigurant les valeurs hors activation (et hors hydrolyse) :

- de la tension batterie V_{bat} d'une part,
- des tensions différentielles d'électrode ΔV_1 et ΔV_2 d'autre part.

La tension V_{bat} est reconstruite à partir des tensions différentielles ΔV_1 et ΔV_2 par :

$$V_{bat} = V_1 + V_2 = \Delta V_1 + \Delta V_2 + e_1^0 - e_2^0$$

En utilisant la valeur typique :

$$V_{bat} = V_1 + V_2 = \Delta V_1 + \Delta V_2 + 1.95$$

Rappelons que c'est au paragraphe 4.2.2 que sera amenée l'étude conjointe de diffusion et activation.

Evolution des pseudo-tensions

➤ *Simulation de charge à courant constant*

Rappelons que pour les pseudo-tensions on est en modèle linéaire. Pour la figure 4.58-a on a pris l'exemple d'une charge à 10 A. Le passage à la décharge s'obtiendrait en changeant le signe, à un courant quelconque par le changement d'échelle correspondant. La pseudo-tension initiale est $V(0) = U_0$ (correspondant à $c = c_R = 1$ mole/litre).

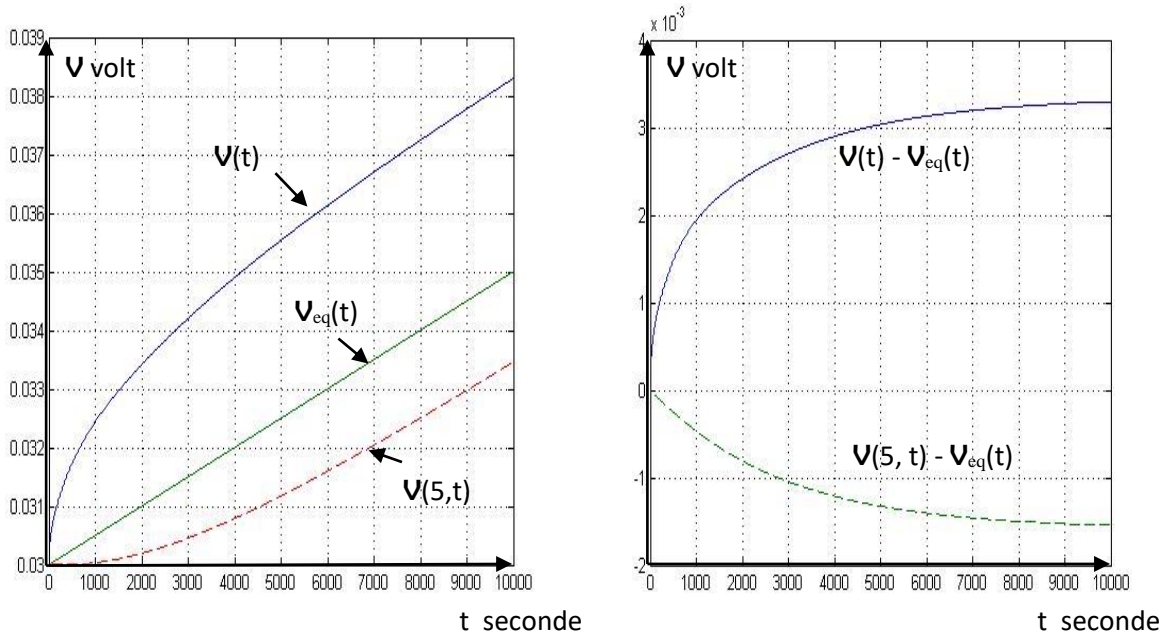
Sur la même figure, on a représenté la tension de référence $V_{eq}(0)$: on obtient une droite correspondant à la charge à courant constant I_b de la capacité totale ($\Gamma + \Gamma_{ex}$).

On a représenté également la pseudo-tension $V(5,t)$ sur la capacité Γ_{ex} , pour recouper l'analyse faite au paragraphe précédent sur la durée du régime transitoire (la simulation est faite avec $R_{ex} = 2R$).

Figure 4.58-b on a visualisé les pseudo-surtensions correspondantes, en retranchant la valeur de référence, ce qui permet de mieux repérer la convergence.

➤ *Créneau de charge à 10 A et retour à l'équilibre à courant nul.*

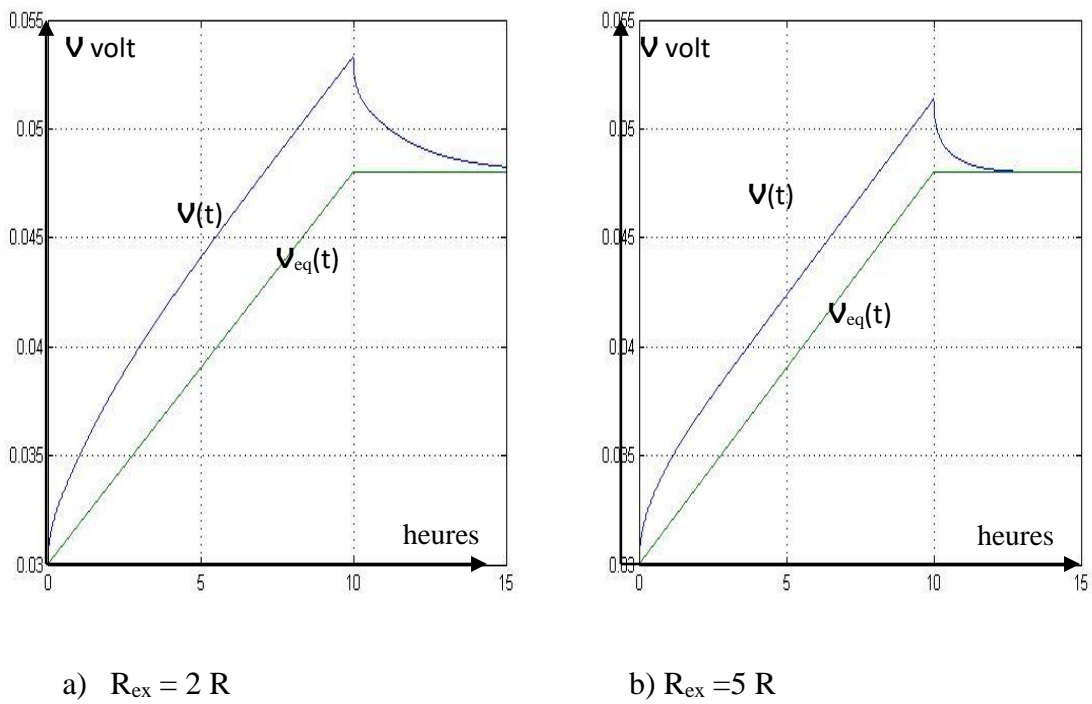
Ceci correspond aux conditions de l'essai de la figure 4.59: créneau de 10A dix heures, suivi d'une période de repos de 5 heures. La simulation est indiquée figure 4.59, en a) avec $R_{ex} = 2R$, en b) avec $R_{ex} = 5R$. La confrontation avec l'expérience devra être faite pour le modèle global, incluant la surtension d'activation et la capacité de double couche.



a) Pseudo-tension

b) Pseudo-surtensions

Figure 4.58 : Simulation de charge à courant constant



a) $R_{ex} = 2 R$

b) $R_{ex} = 5 R$

Figure 4.59 : Créneau de courant avec retour à l'équilibre $I_b = 0$

4.3.1.3 Tensions de diffusion en décharge

Cas de la tension de batterie

Ce qui caractérise le passage de pseudo-tensions à tension, c'est la transformation logarithmique :

$$\begin{aligned} V_{d1/2}(t) &= - k_s \eta U_0 \text{Log}(\mathbf{V}_{1/2}(t)/U_0) \\ V_{N1}(t) &= e_1^0 + 2 \eta U_0 \text{Log}(\mathbf{V}_1(t)/U_0) \end{aligned}$$

On perd toute les propriétés simplificatrices liées à la linéarité. La manifestation principale du caractère logarithmique de la transformation est que les variations de tensions sont proportionnelles aux variations relatives de la pseudo-tension :

$$dV \propto (U_0/V) dV = c_R/c dV$$

Les variations de tension sont amplifiées, proportionnellement à U_0/V (ou c_R/c) quand la pseudo-tension (ou la concentration) diminue.

La conséquence de cette non linéarité est que l'on aura un comportement complètement différent en charge ou en décharge et selon l'intensité du courant. En relation avec la tension de batterie, on se contentera de la simulation d'une charge ou une décharge « complète » à courant constant, en évoquant une partie des limitations pratiques. On utilisera les valeurs :

Courant faible : $I = 10\text{A}$ (500Ah en 50h)

Courant moyen : $I = 50\text{A}$ (500Ah en 10h, valeur typique pour caractériser une batterie)

Courant fort : $I = 200\text{A}$ (500Ah en 2h1/2, peu adapté à ce type de batterie)

➤ Simulation de décharge à courant constant

Simulations effectuées à partir de la pleine charge de la batterie. On compare les résultats sans agitation ou avec agitation telle qu'analysée ci-dessus, correspondant aux conditions expérimentales (temps de renouvellement 1h). On a également fait une projection avec une agitation plus rapide (temps de renouvellement ¼ heure).

Pour un courant 10 A, la figure 4.60 représente une projection de la tension batterie (hors surtension d'activation). La figure 4.61 a) représente les valeurs comparées de la surtension de diffusion et de la chute ohmique, la figure 4.61 b) la valeur du rapport de ces surtensions.

Pour un courant 50 A, les résultats correspondants sont indiqués figures 4. 62 et 4.63 (seul le rapport des surtensions aux chutes ohmiques, plus lisible, est indiqué).

Pour un courant 200A, même chose avec les figures 4.64 et 4.65.

Discussion :

Le premier point marquant en décharge est « l'anticipation » de la décharge de l'électrolyte liée à la chute de la concentration au niveau des électrodes liée au gradient de concentration : la tension de Nernst s'effondre bien avant la décharge globale de l'électrolyte. C'est ce que l'on voit sur les courbes de tension de la batterie sans agitation. Ce phénomène s'accroît naturellement à fort courant.

A courant faible (figure 4.60), partant de la pleine charge on arrive à décharger 500Ah sans surtension importante.

A courant modéré (figure 4.62), on n'arrive à décharger que 450Ah

A courant fort (figure 4.64), on ne décharge qu'environ 200Ah avant effondrement de la tension.

Cette diminution de la capacité en fonction du courant de décharge est bien connue et traduite par la célèbre « loi de Peucker ». Les simulations permettent de la relier précisément au

modèle de diffusion des porteurs dans la batterie (nous avons déjà introduit qualitativement cette idée dans une ancienne publication [11]).

Ce phénomène est particulièrement accentué pour le type de batterie étudié, ayant vocation pour une utilisation en stockage à long terme (par exemple, photovoltaïque en site isolé), avec une forte proportion (1/2) d'électrolyte externe, plus difficile à mobiliser. Par contre, après une décharge rapide écourtée, la batterie a la possibilité de « récupérer », pour une décharge ultérieure. Ceci est illustré figure 4. 66 (sans agitation). Décharge rapide de 1h à 200A, période à courant nul de 5h puis décharge à 10A pendant 29.5h, à concurrence d'un total de 475Ah. Il est évident que les notions héritées de la vieille loi de Peucker sont totalement caduques dans ce contexte (sans parler du cas général pour ces batteries d'alternance arbitraire de charge et de décharge).

Le deuxième point à souligner est l'efficacité remarquable de l'agitation pour réduire la surtension de diffusion, même au débit très faible utilisé (8l/heure). Cette réduction a deux effets importants : réduction des pertes (donc de l'échauffement) associées d'une part, réduction quasi-totale des pertes de capacités liées à « l'effet Peucker » (du moins en restant aux valeurs de courant proposées) d'autre part. L'accent est volontiers mis sur l'importance pour la batterie de réduire les pertes ohmiques. Nous avons tenu à souligner, par une comparaison systématique (figures 4.61, 4.63) le fait que les pertes par diffusion sont bien supérieures et méritent une attention toute particulière. Les figures démontrent que l'agitation permet de réduire facilement les pertes par diffusion au niveau des pertes ohmique.

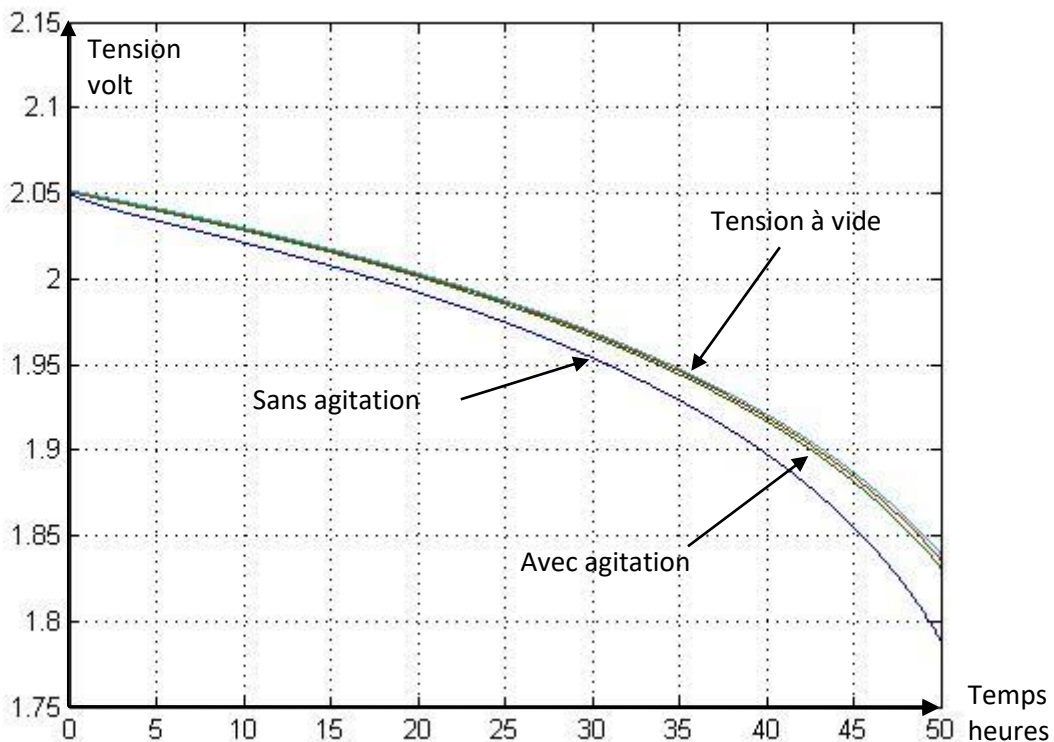
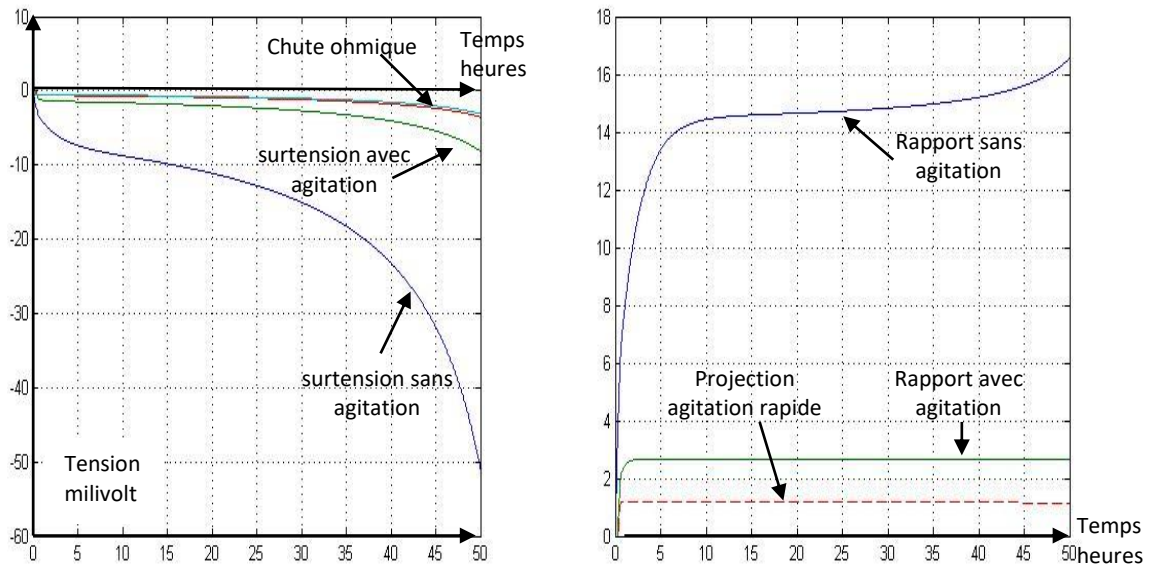


Figure 4.60 : Tension batterie (hors activation) en décharge sous 10A



a) Comparaison surtensions, chute ohmique

b) Rapport des surtensions à la chute ohmique

Figure 4.61 : Décharge sous 10A : Comparaison entre les surtensions de diffusion et la chute ohmique

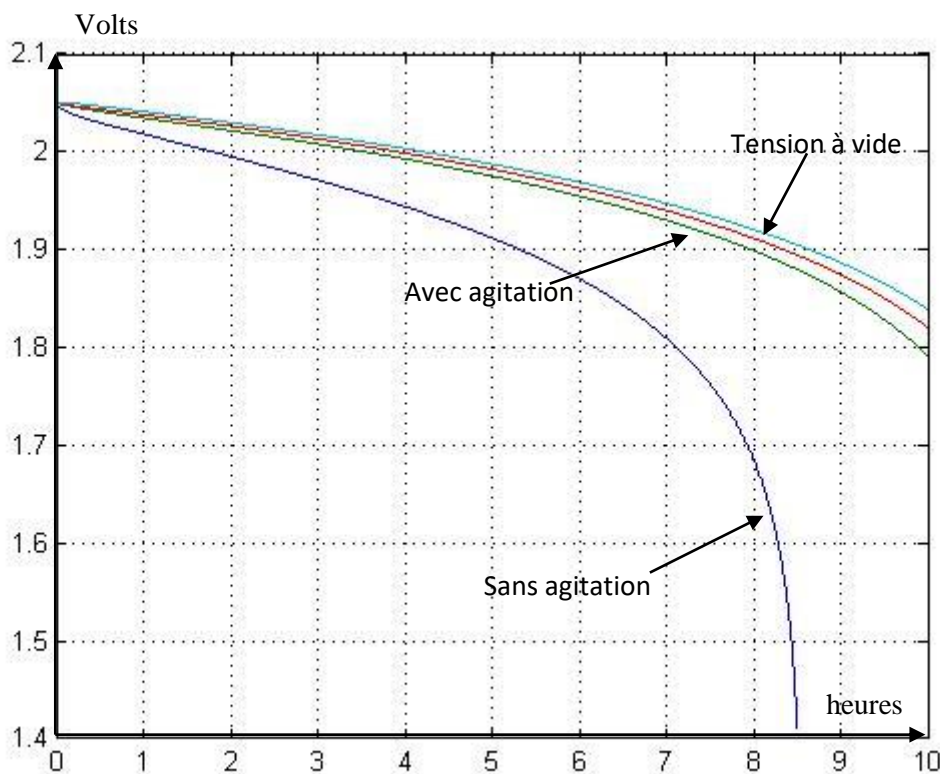


Figure 4.62 : Tension batterie (hors activation) en décharge sous 50A

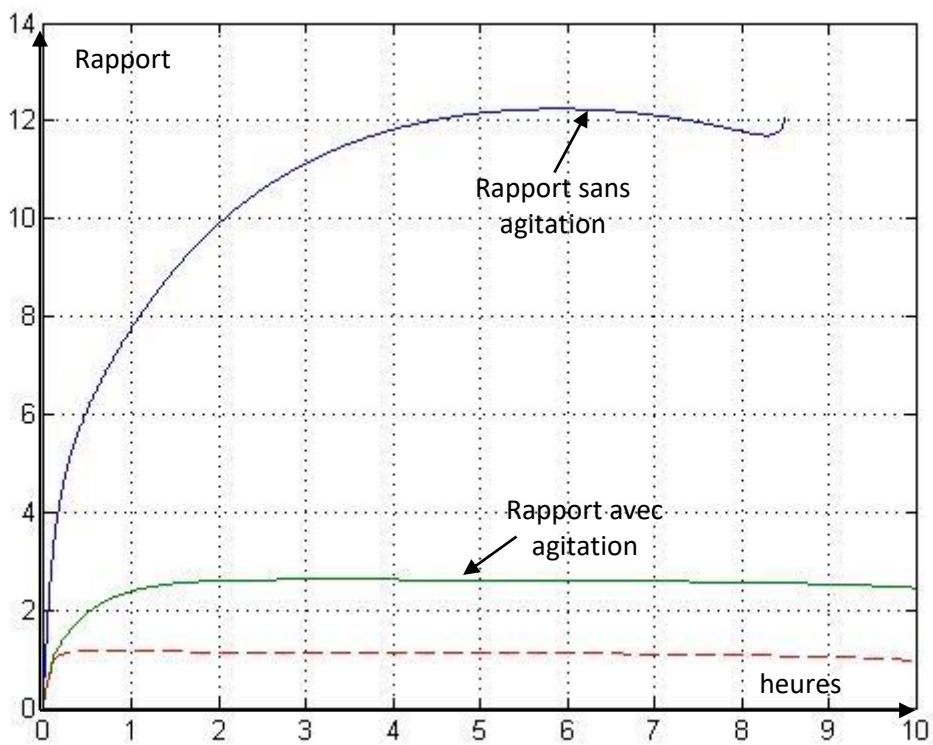


Figure 4.63 : Décharge sous 50A : Rapport entre les surtensions de diffusion et la chute ohmique

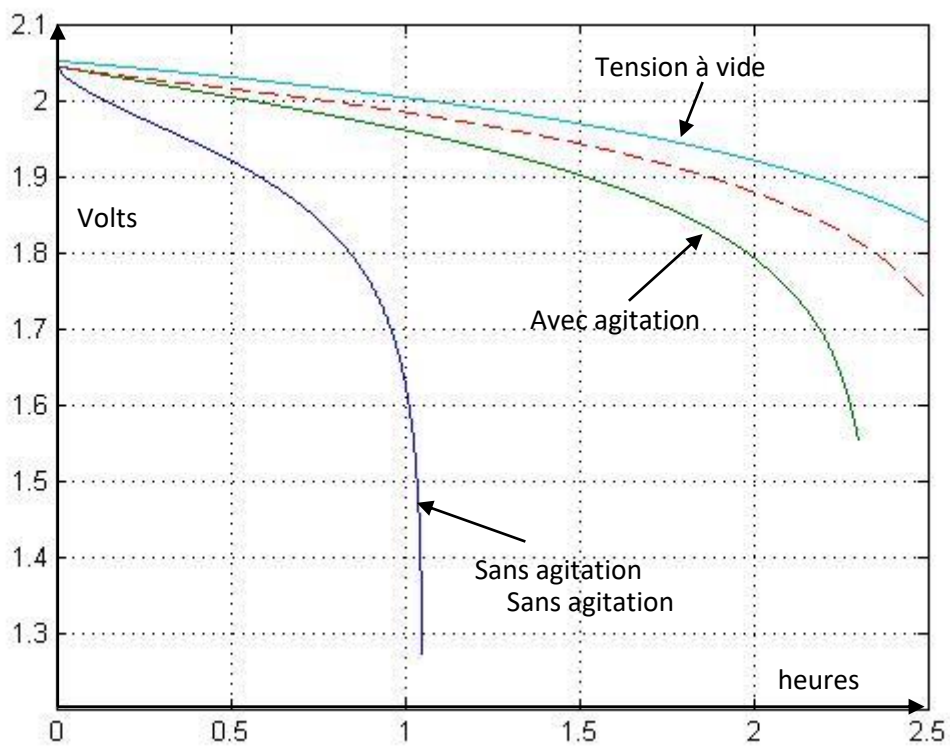


Figure 4.64 : Tension batterie (hors activation) en décharge sous 200A

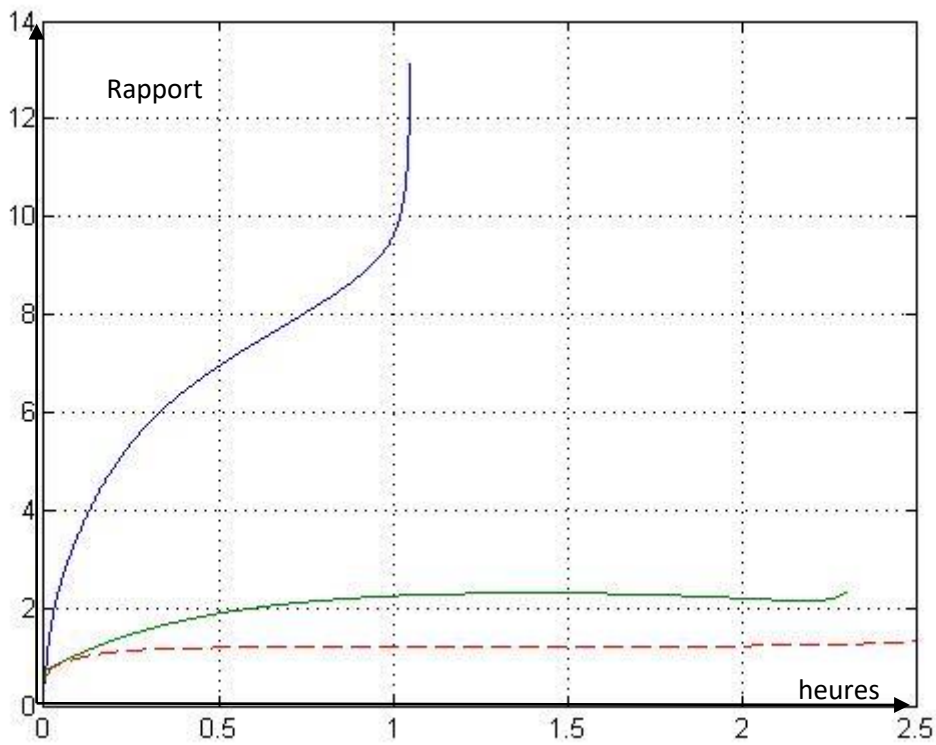


Figure 4.65 : Décharge sous 200A : Rapport entre les surtensions de diffusion et la chute ohmique

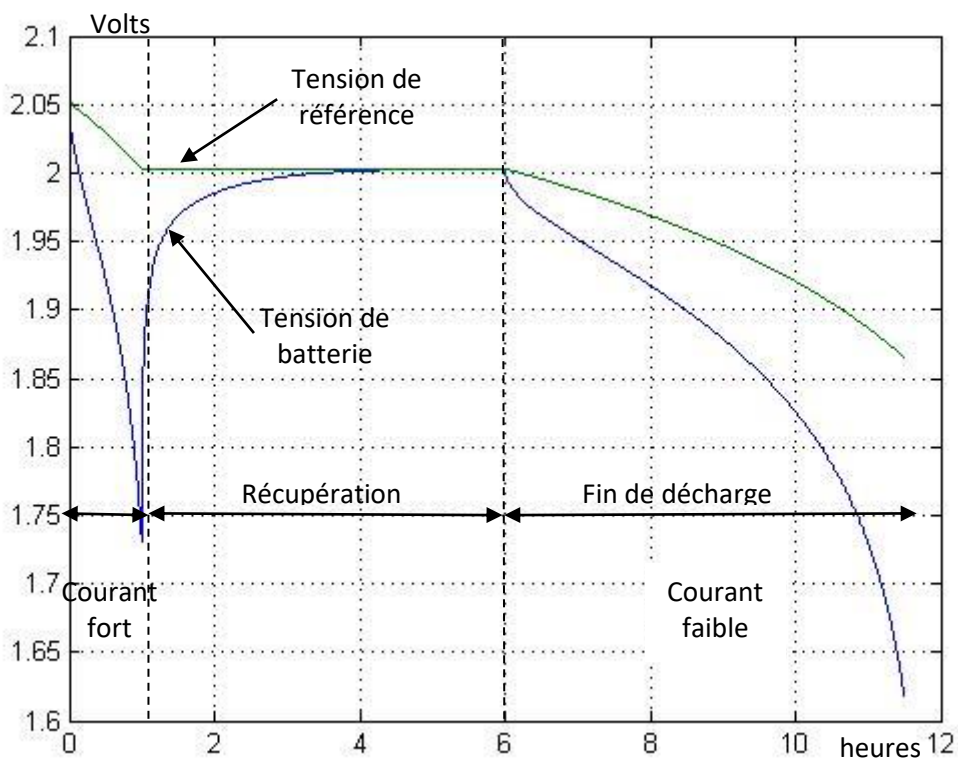


Figure 4.66 : Régime mixte de décharge, avec récupération (sans agitation)

4.3.1.4 Tensions de diffusion en charge

- Simulation de charge à courant constant

On a utilisé en charge les mêmes valeurs de courant (faible, modéré, fort). L'état initial correspond à un électrolyte fortement déchargé : charge résiduelle à 10% de la charge totale. La fin de charge est déterminée non par l'électrolyte mais par les plaques, liée à la disparition « totale » de PbSO₄ sur l'électrode correspondante.

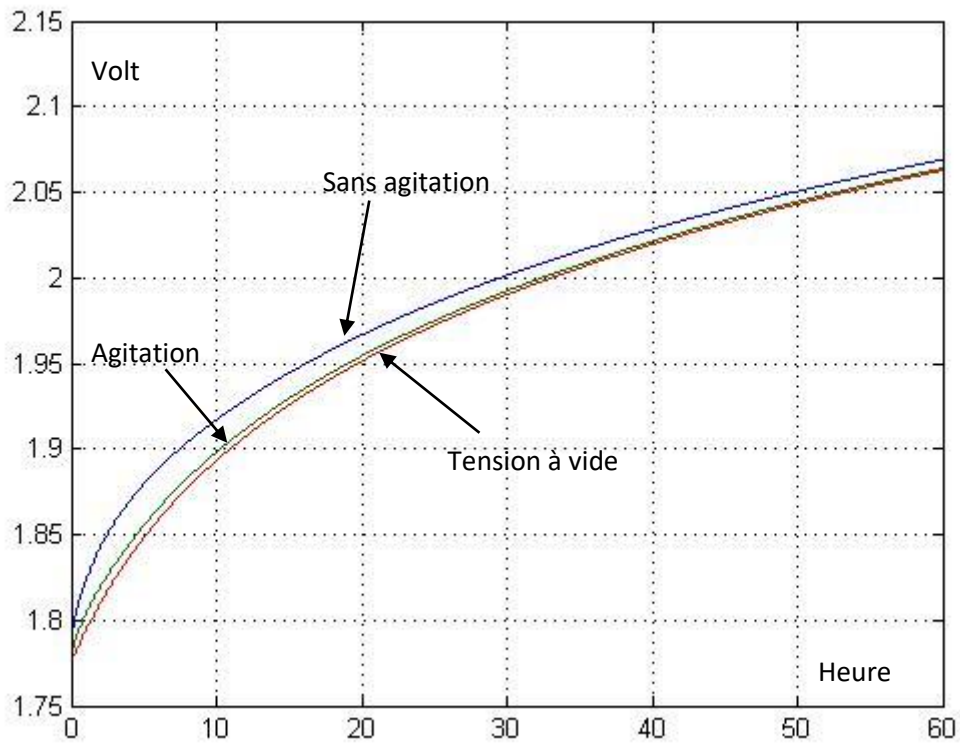
Expérimentalement, nous n'avons pas noté d'influence de l'état de charge des électrodes sur la tension de Nernst. L'effet observé concerne une divergence des surtensions d'activation accompagnant la disparition de PbSO₄, qui a été modélisée à partir des relevés expérimentaux.

En pratique, le phénomène marquant pour toute la fin de charge est l'hydrolyse : elle interdit en particulier une fin de charge à fort courant. En relation avec le courant, c'est la surtension d'activation qui aura le rôle prépondérant ; la surtension de diffusion a son rôle, mais sa contribution est minimisée au voisinage de la pleine charge par la non-linéarité de la transformation logarithmique.

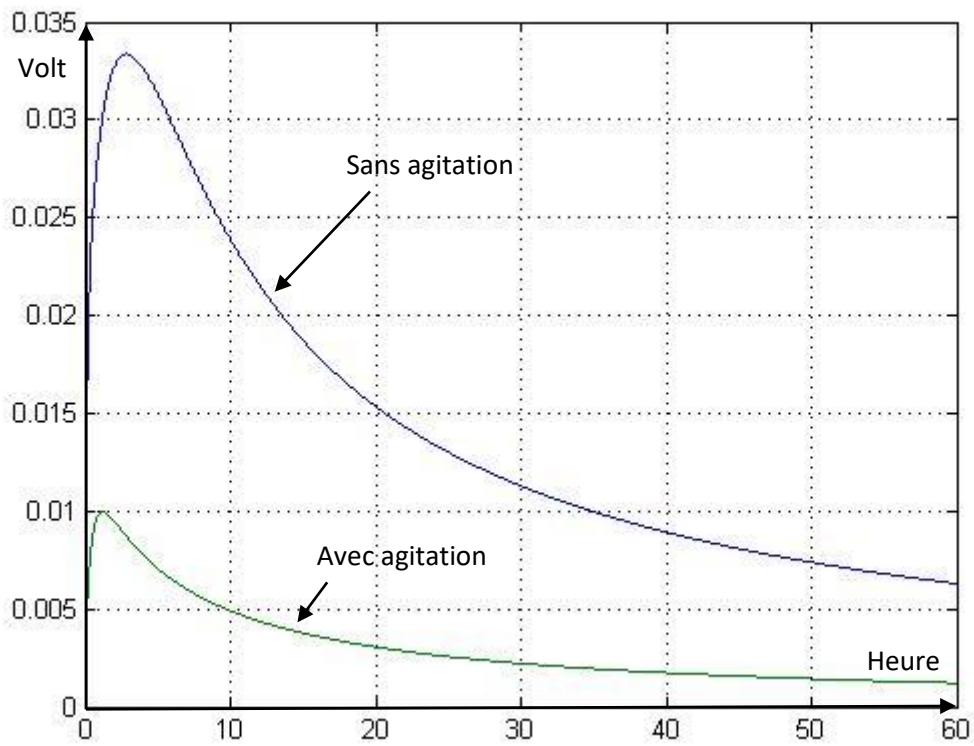
Comme dans le cas de la décharge on a simulé figure 4.67, 4.68, 4.69 la tension de la batterie, hors surtension d'activation, pour les trois mêmes niveaux de courants.

- Pour les raisons que l'on vient d'évoquer, toute la partie fin de charge n'a qu'une valeur académique dans le cas de 50 A, et à fortiori 200A.
- Pour une batterie fortement déchargée, l'application de fort courant conduit à de fortes surtensions et des dissipations d'énergie préjudiciable à la batterie.

Ici encore, l'utilisation d'une agitation efficace permet d'améliorer les capacités de recharge rapide.

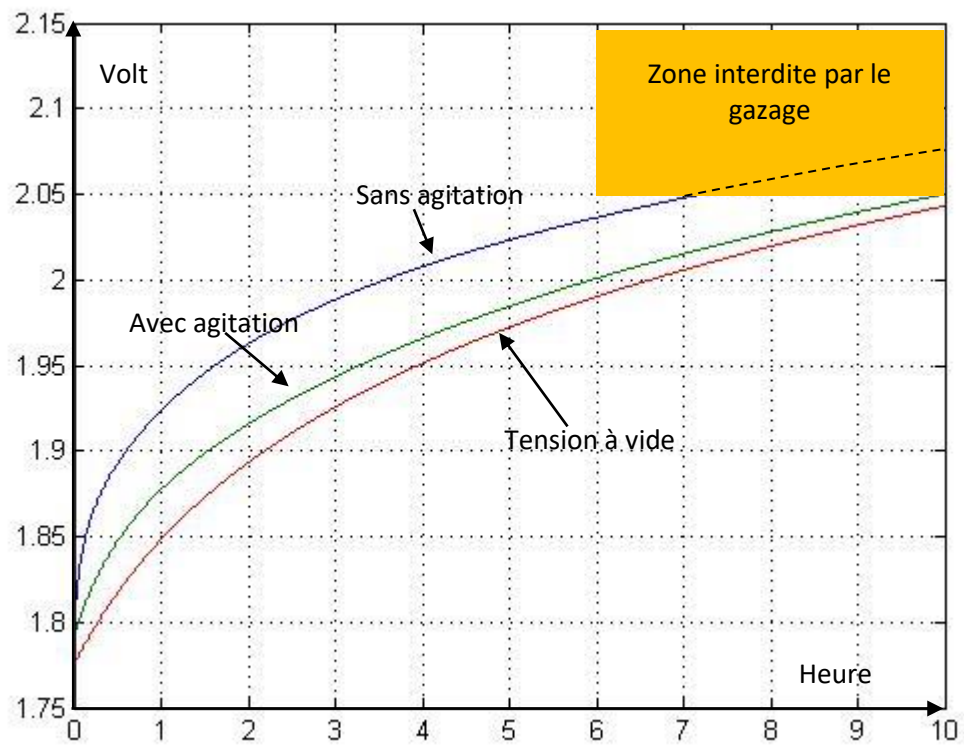


a) Tension de batterie (hors activation)

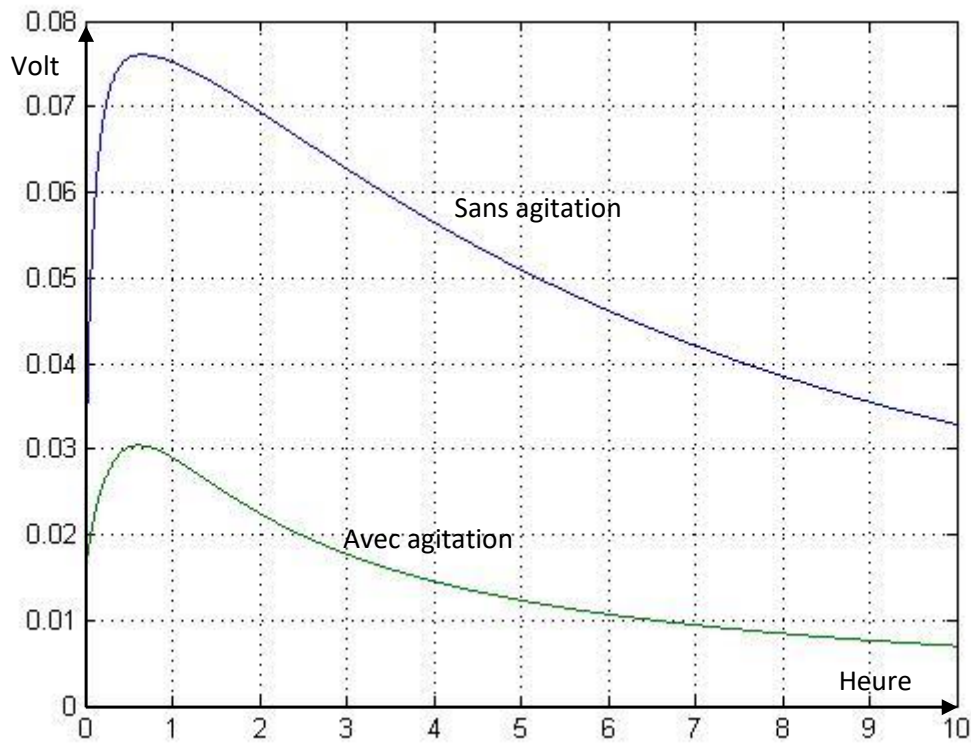


b) Surtension de diffusion

Figure 4.67 : Charge sous 10A

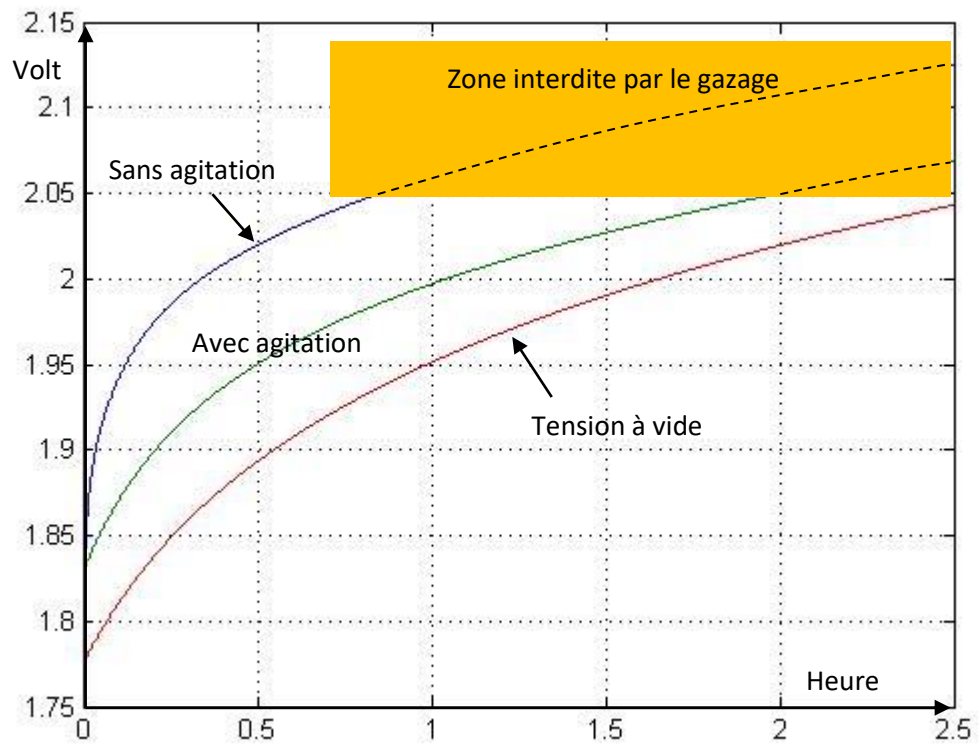


a) Tension de batterie (hors activation)

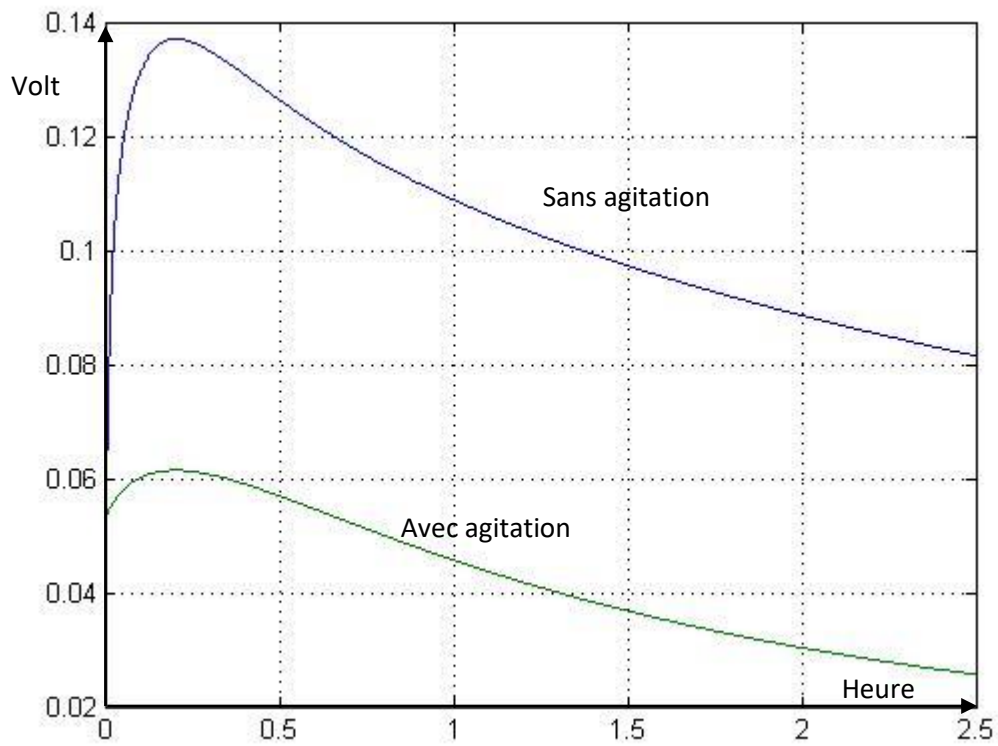


b) Surtension de diffusion

Figure 4.68 : Charge sous 50A



a) Tension de batterie (hors activation)



b) Surtension de diffusion
Figure 4.69 : Charge sous 200A

4.3.2 Simulations diffusion et activation (hors hydrolyse)

4.3.2.1 Etude des transitoires de commutation

Comme on l'avait indiqué en introduction, à l'électrode positive, il y a un couplage croisé entre les calculs de diffusion et d'activation : si on se réfère au schéma global, pour le calcul de l'activation à l'électrode positive, on doit connaître la surtension de diffusion u_{e1} . Or, pour un calcul exact de la diffusion, d'après la relation on a besoin de $i_{\Gamma 1}$, issu du calcul du transitoire d'activation à cette même électrode.

L'effet de $i_{\Gamma 1}$ est important à étudier car il peut avoir un effet notable sur les transitoires au moment des commutations, ou agir sur l'impédance en cas de variation « rapides » (fréquences au voisinage du hertz). Une attention toute particulière a été accordée à cet aspect, dans l'idée d'essayer de justifier les régimes transitoires complexes enregistrés au moment des commutations. Ces transitoires se sont révélés particulièrement gênants dans la méthode dynamique de mesure des paramètres d'activation utilisée au paragraphe 4.1.4.2. Les nombreuses simulations effectuées (essais, en échelons, diagrammes d'impédances) ne conduisent pas à un résultat probant et ne seront pas rapportés ici¹².

4.3.2.2 Comparaison de différents types de surtensions

Contrairement au cas précédent, il n'a qu'un effet négligeable de $i \ll 1$ sur le comportement quasi-stationnaire en charge ou décharge à courant constant. Hors $i \ll 1$ le calcul est plus simple dans la mesure où l'on reste sur des courants d'injection symétriques, sans couplage croisé, ce qui permet une structure séquentielle avec sous-programme modulaires indépendants : calcul de diffusion, utilisation de la surtension de diffusion u_{d1} calculée pour le calcul d'activation. L'accent sera mis sur la comparaison des différents types de surtension, pendant la décharge ou la charge.

Simulations en décharge

L'élément important en décharge reste la fin de décharge, contrôlé par l'évolution de la concentration, indépendamment du phénomène d'activation : l'activation rajoute une chute de tension supplémentaire, sans incidence fondamentale sur l'évolution de la décharge. L'allure type est indiquée figure 4.70, pour une décharge sous 50 A, avec agitation.

On a fait figurer la tension de référence, en rajoutant successivement la chute de tension de diffusion (courbe pointillée), puis la sous-tension d'activation de l'électrode moins, puis celle de l'électrode plus.

Un point important concerne le comportement en début de décharge : il y a un fort pic de surtension lié à l'hypothèse que le courant de transfert du modèle de Butler Volmer tend vers zéro à pleine charge. En charge cette hypothèse est cohérente avec l'image d'une « surface effective » de réaction (au sein de la matière active poreuse), proportionnelle à la quantité restante de $PbSO_4$. En décharge ceci amène à s'interroger sur le processus de recristallisation de $PbSO_4$: soit par croissance de la masse cristalline résiduelle, soit de façon concurrente par épitaxie sur la surface du plomb. Ce point est sans doute à relier aux régimes transitoires observés expérimentalement, plus généralement, au moment des changements de signe du courant.

¹² Après coup, il se révèle que des tests importants n'ont pas été faits : dans le calcul des courants de transfert $J_{ox}(x)$ de Butler Volmer à faible charge, remplacer la concentration moyenne par la concentration au niveau des électrodes. Ceci devrait expliquer un dépassement caractéristique de la surtension lors de la charge, liée à une montée rapide de la concentration au moment de l'établissement du courant.

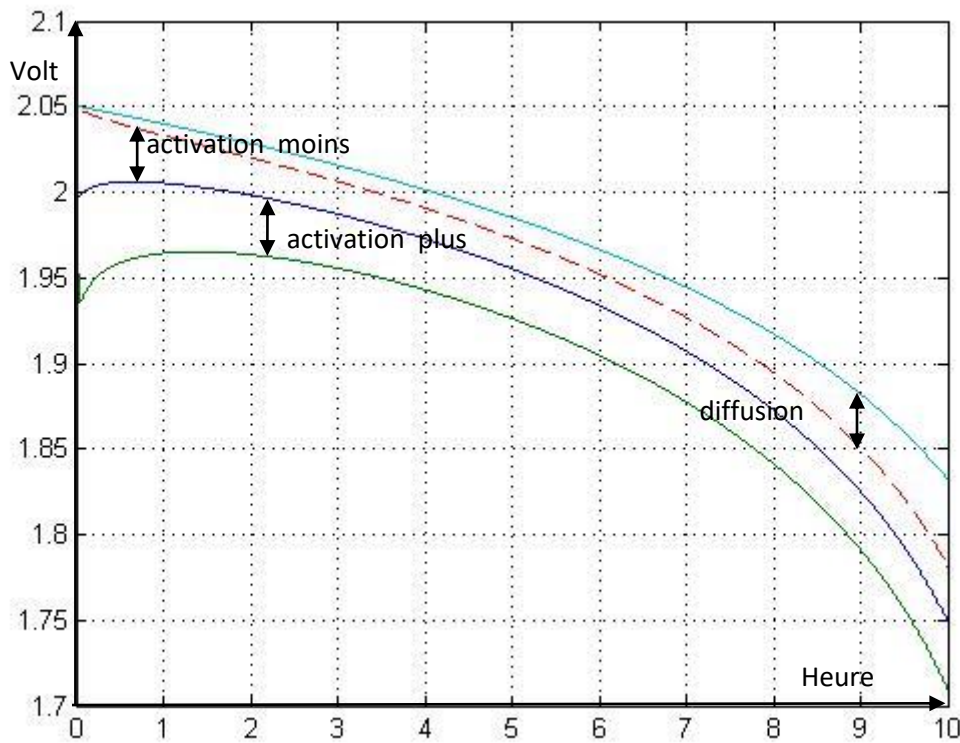


Figure 4.70 : Courbe typique en décharge (50A), avec les diverses surtensions (avec agitation)

Simulations en charge

En charge, comme on l'avait déjà dit, le principal problème est celui du gazage en fin de charge. Notons également que les surtensions d'activation (et la dissipation associée) sont plus importantes en charge. Pour une intensité d'émission de gaz I_E , sous la surtension u , on peut remarquer que la dissipation thermique est $I_E \cdot u$ si le gaz est évacué par gazage, contre $I_E \cdot V_{bat}$ si le gaz diffuse pour se recombinaison à l'autre électrode. Améliorer la recombinaison permet de se débarrasser du gazage, mais c'est au prix d'une forte augmentation de la dissipation thermique associée.

Pour être concret, ici encore, c'est la tension globale de batterie que nous avons représentée.

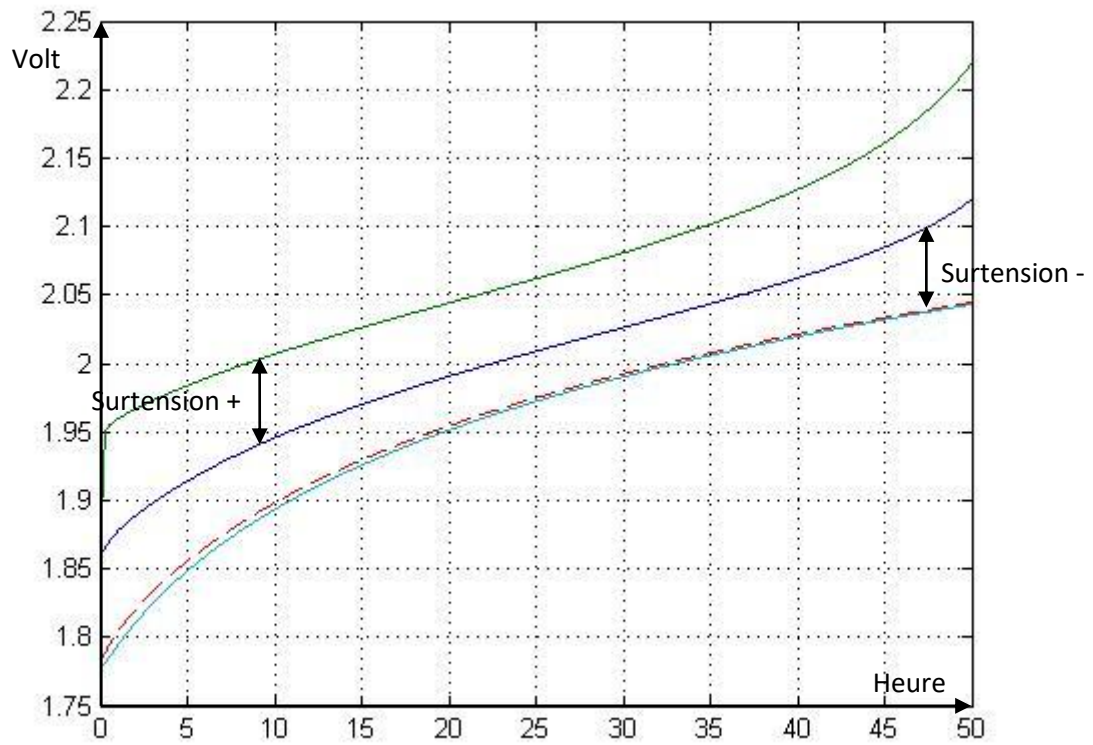


Figure 4.71 : Courbe de charge avec agitation à 10A (hors hydrolyse)

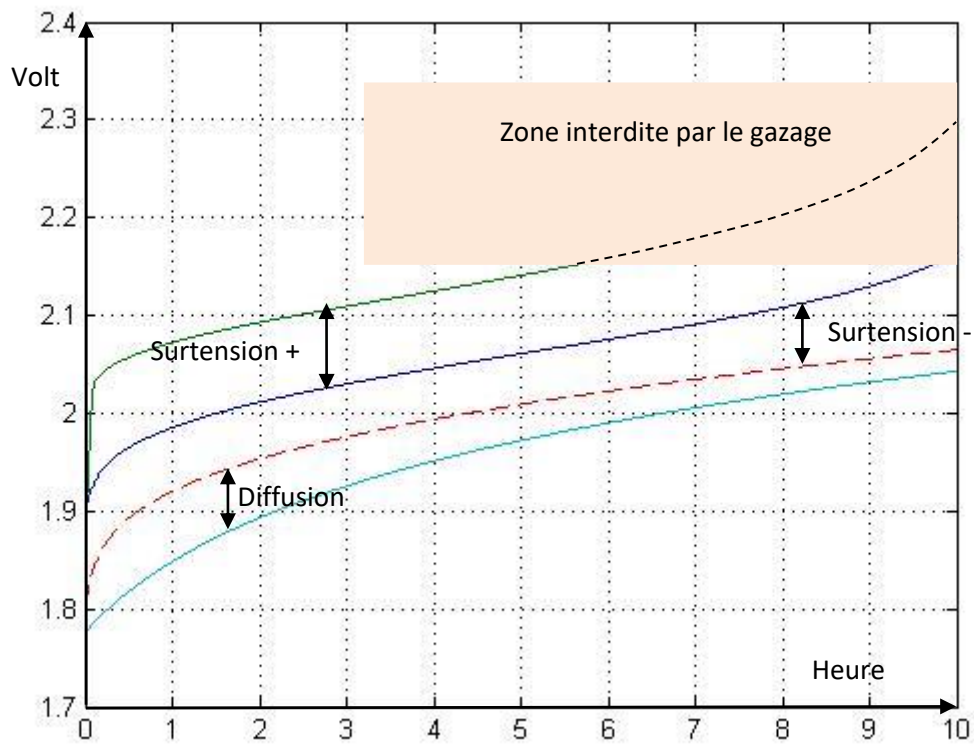


Figure 4.72 : Courbe de charge sans agitation à 50A (hors hydrolyse)

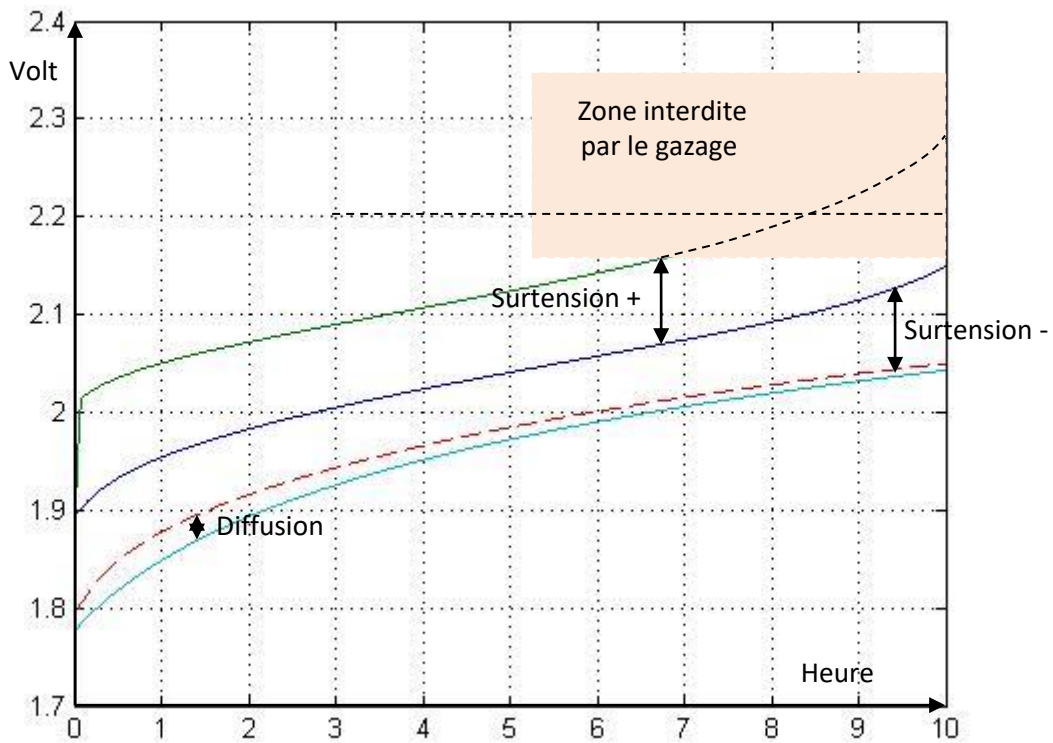


Figure 4.73 : Courbe de charge avec agitation à 50A (hors hydrolyse)

La figure 4.71 représente la charge à 10A, avec agitation, elle correspond aux conditions de l'étude expérimentale de l'activation au paragraphe 4.1.4 .2. Elle justifie l'hypothèse que dans ces conditions, la surtension d'activation est largement prépondérante par rapport à la diffusion.

Les figures 4.72 et 4.73 illustrent les difficultés de charge complète rapide de la batterie. Sur la tension totale de batterie, on peut grossièrement placer un seuil de gazage acceptable, aux environs de 2.15 Volts. Même avec un courant modéré de 50 A, on constate que l'on ne recharge que 300Ah à courant constant sans agitation.

Dans la mesure où c'est la tension d'activation qui est largement prépondérante, l'agitation améliore peu les choses et on ne gagne que 50Ah de charge si l'on garde le seuil à 2.15 V. Par contre l'agitation agit aussi sur la diffusion des gaz en augmentant le courant critique, donc le seuil de tension acceptable. Avec un seuil à 2.2 volts on atteindrait 420 Ah rechargés.

Une discussion détaillée doit nécessairement prendre en compte la partie hydrolyse, ce qui correspond au paragraphe suivant.

4.3.3 Simulations avec hydrolyse

4.3.3.1 Modes de simulation

Le cas général nécessite la prise en compte de tous les paramètres dans un modèle global et n'a pas été programmé.

Un cas pratique important assez général est celui où les courants d'hydrolyse ont une valeur relative faible : les réactions d'hydrolyse peuvent être traitées comme des « réactions secondaires », les réactions principales imposant les tensions d'électrodes calculées comme si elles drainaient le courant de batterie total. C'est toujours le cas en décharge, ou pendant la charge loin de la pleine charge et à courant pas trop important : cette approche permet de préciser les limites à partir desquelles les conditions de charge deviennent préjudiciables à la batterie.

Par contre, arriver avec des courants nécessairement réduits et en présence de gazage modéré à la pleine charge est un point essentiel pour l'entretien de la batterie. Des hypothèses simplificatrices peuvent être introduites pour cette situation. Un autre cas important est celui de la surcharge (partielle ou totale) ou c'est l'hydrolyse qui devient la réaction principale.

4.3.3.2 Simulations avec hydrolyse comme « réaction secondaire »

Courants d'émission en fonction des surtensions « brute »

A partir des calculs du paragraphe précédent, on dispose de tous les éléments pour calculer les surtensions d'émission (voir figure 4.53, page 78) :

Les courants correspondants sont calculés en utilisant les valeurs déterminées expérimentalement au paragraphe 4.1.4.3.

Les simulations ont été faites pour une charge sous 200A (recharge théorique de 600Ah en 3h), avec une charge initiale au tiers de la capacité. Ces résultats plus précis sont moins pessimistes qu'estimés au paragraphe précédent. Les tensions d'hydrolyse aux deux électrodes sont représentées figure 4.74 (sans agitation). Les courants correspondants sont indiqués figure 4.75a sans agitation et avec agitation en figure 4.75b.

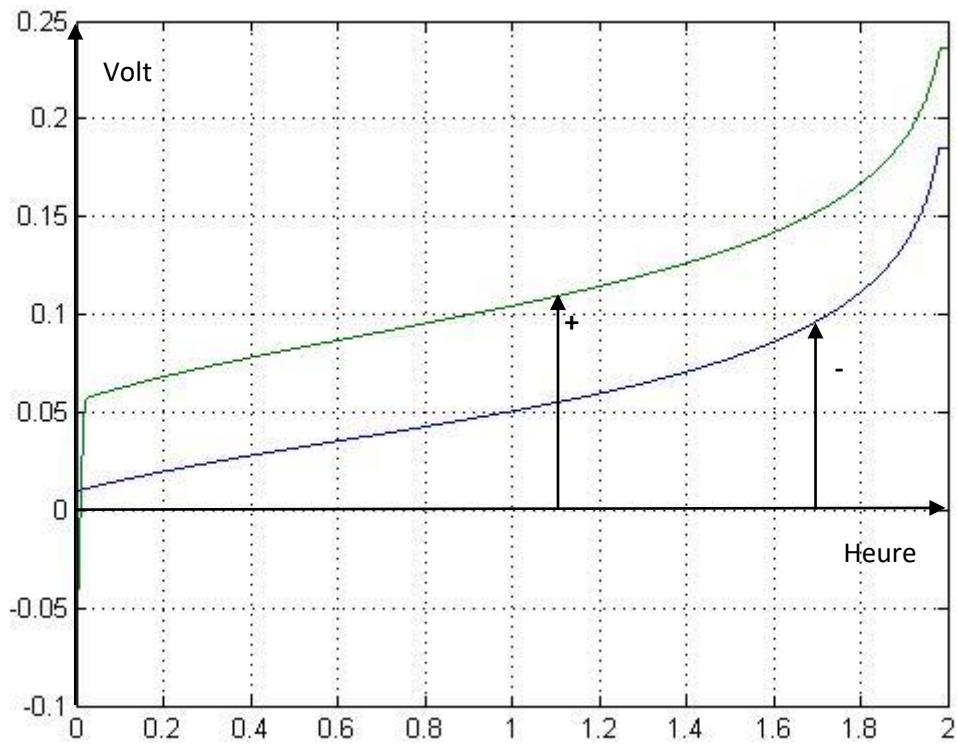
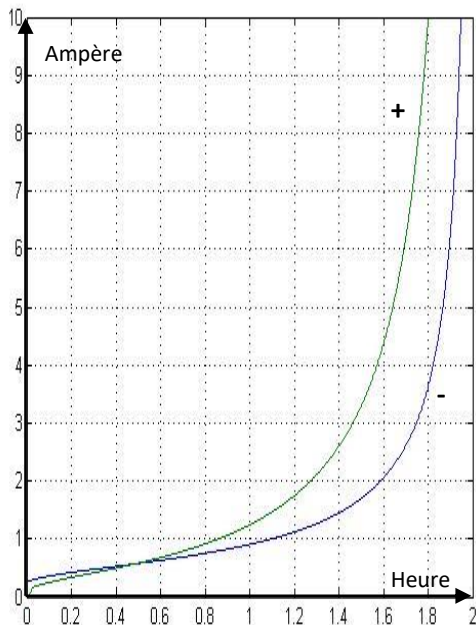
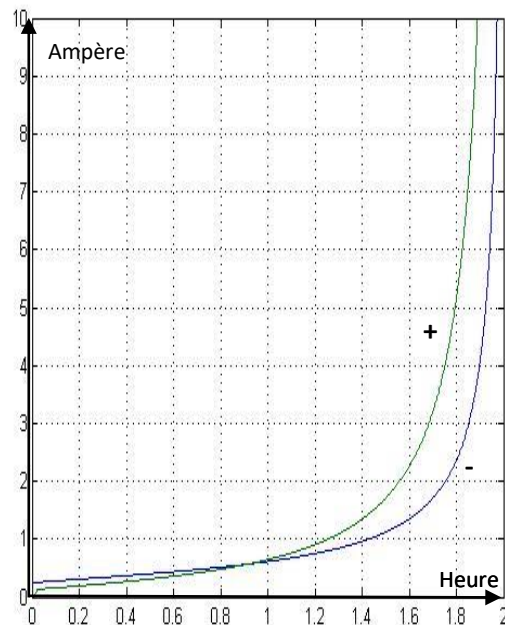


Figure 4.74 : Tensions d'hydrolyses. Charge sous 200A sans agitation



a) sans agitation



b) avec agitation

Figure 4.75 : Courants d'hydrolyses. Charge sous 200A

4.5 Conclusion du chapitre

Nous avons réalisé l'objectif de formaliser et mettre en œuvre un modèle global de la batterie. Un apport significatif a été rajouté concernant la modélisation discrète (en termes de cellules RC) des phénomènes de diffusion, ayant un caractère optimal en termes du nombre d'éléments. Un modèle semi-empirique original a été introduit pour représenter les variations du courant d'activation en fonction de l'état de charge. Les expériences préliminaires présentées au cours du chapitre ont permis de compléter un jeu complet de paramètres permettant de rendre opérationnels les programmes.

Un éventail de simulation a été présenté, démontrant la capacité du modèle à décrire les situations les plus diverses. Pour des raisons de temps, il manque un volet de simulations plus complexes, en particulier pour le comportement en charge, au voisinage de la pleine charge, correspondant au cas où l'hydrolyse représente une part importante, voire prépondérante du courant total.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] Guillaume DILLENSEGER, « Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2004.
- [2] A. Kirchev, M. Perrin, E. Lemaire, F. Karoui, et F. Mattera, « Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications: Part I. Factors influencing the mechanism of the pulse charge of the positive plate », *J. Power Sources*, vol. 177, n° 1, p. 217-225, févr. 2008.
- [3] T. B. Reddy et D. Linden, *Handbook of Batteries, 4th Ed.* 2011.
- [4] M. C. Valérie Bertagna, *L'indispensable en électrochimie*. ISBN 978-2-84291-835-4.
- [5] F. Coupan, A. Abbas, I. Sadli, I. M. Joseph, et H. Clergeot, « Structural Design of a Dynamic Model of the Battery for State of Charge Estimation », 2011.
- [6] « Source internet ».
- [7] D. Pavlov, « Thermal phenomena during operation of the oxygen cycle in VRLAB and processes that cause them », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 964-976, août 2006.
- [8] L. T. Lam, H. Ceylan, N. P. Haigh, T. Lwin, et D. A. J. Rand, « Influence of residual elements in lead on oxygen- and hydrogen-gassing rates of lead-acid batteries », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 14, p. 4494-4512, juill. 2010.
- [9] X. Lang, D. Wang, C. Hu, S. Tang, J. Zhu, et C. Guo, « The use of nanometer tetrabasic lead sulfate as positive active material additive for valve regulated lead-acid battery », *J. Power Sources*, vol. 270, p. 9-13, déc. 2014.
- [10] F. Miomandre, S. Sadki, et P. Audebert, *Électrochimie : Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés Ed. 3*. Dunod.
- [11] Marie-Joseph I., Clergeot H., Oukaour A., Linguet L., « Dynamic model of an electrochemical accumulator, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Proceeding », vol. Munich Germany, 2004.

Chapitre 5 : Conclusion

5.1 Positionnement sur le marché des ENR

Nous nous sommes efforcés de mettre en évidence l'intérêt spécifique de la batterie au Plomb.

- Atouts principaux : robustesse, expérience, coût.
- Créneau : stockage stationnaire pour les ENR, en particulier le solaire, nécessitant une grande capacité de stockage pour faire face à de longues périodes de sous- production. Parmi les options technologique, cette application oriente vers le choix des batteries à électrolyte libre, avec réserve importante hors des plaques. *Accent spécifique* : atouts potentiels de la mise en œuvre d'une circulation.
- Face à la concurrence, importance du marketing et de l'aspect ingénierie système. Il est indispensable de s'orienter vers de gros systèmes modulaires « clefs en mains » avec suivi et service maintenance intégrés.
- Conclusion : de forts atouts pour un marché énorme mais très concurrentiel.

D'un point de vue expérimental et pratique, on peut souligner les points suivants.

- *Importance de l'agitation de l'électrolyte.* L'agitation avait été introduite pour remédier à la non reproductibilité des mesures liées à la stratification de l'électrolyte. Puis, pour limiter la surtension de diffusion pour faciliter une étude séparée des tensions d'activation. Il s'avère qu'en accélérant la diffusion, l'agitation permet d'améliorer significativement les performances. Pour les porteurs de charge, ceci permet une mobilisation plus rapide de la réserve d'électrolyte « externe » (en décharge rapide notamment). La réduction de la tension de diffusion entraîne aussi une limitation de la dissipation thermique à fort courant. L'agitation agit aussi sur la diffusion et favorise ainsi la recombinaison (augmentation du courant critique de gazage).
- *Rôle décisif d'un accès séparé aux tensions d'électrodes* dans le développement de ce travail. La mise en place de ce dispositif, malgré les aléas associés, a marqué un tournant décisif. Tout le travail expérimental d'identification des paramètres repose dessus. L'analyse même de son fonctionnement a été l'occasion de mieux élucider les mécanismes de diffusion/migration associés.

5.2 Travail original de modélisation

- Aspect pédagogique en vue d'une appropriation du domaine de la conversion électrochimique d'énergie par les ingénieurs EEA.
Modélisation sous forme de dipôles et quadripôles (analogue à ce qui a été fait en physique des composants SC, avec des bibliothèques de composants).
- Démarquation par rapport à l'approche globale par éléments finis, où l'on met toutes les équations dans une boîte noire.
Modèle à la fois détaillé et précis, mais à faible charge de calcul. Découpage en modules qui restent près de la physique du sous ensemble étudié.

Notre travail était axé sur l'analyse et la compréhension du fonctionnement de la batterie. L'objectif est de mieux cerner les points constituant une limite aux performances, pour une amélioration éventuelle, et de donner les bases pour une méthode de suivi de paramètres internes caractéristiques de l'état de la batterie.

Le modèle est orienté autour de trois modules fonctionnels diffusion, activation, hydrolyse interdépendants mais pour lesquels on a essayé de découpler les effets pour une meilleure compréhension. Ce modèle dont les paramètres initiaux découlent soit de donnée physique connues, soit d'expériences préliminaires, est validé par des simulations montrant l'aptitude à représenter et expliquer le comportement de la batterie dans des situations les plus variées.

Comme points forts de ce travail de modélisation on peut citer les suivants.

- *Mise en évidence de l'importance fondamentale et modélisation précise des phénomènes de migration/diffusion des porteurs dans l'électrolyte.* Le modèle intègre le fonctionnement expérimental avec batterie de référence et pont électrolytique
- *Modèle semi-empirique de variation du courant de transfert dans la surtension de Butler-Volmer.* Ce modèle utilise comme paramètre l'état de charge de l'électrolyte, qui contrôle l'annulation du courant pour une décharge complète, et l'état de charge des plaques, qui contrôle l'annulation du courant de transfert à pleine charge (disparition de PbSO₄ pour l'électrode correspondante)
- *Intégration à l'hydrolyse du schéma de recombinaison directe O₂/H₂ à l'électrode négative mis en évidence par Pavlov [ref].* On a souligné également l'importance du courant de recombinaison de l'oxygène à l'électrode négative (et son amplification par « effet transistor » pour la batterie en surcharge)

5.3 Place du travail de simulation

Démonstration (ou test) de la pertinence et des potentiels du modèle pour décrire le comportement du système dans les situations les plus diverses.

Eventuellement mise en évidence des insuffisances, ou paramètres à affiner.

5.4 Approfondissement et prolongements

Parmi les points importants identifiés que l'on n'a pas eu le temps d'explorer on peut citer les suivants :

- *Comportement de la batterie en présence d'inversion du courant.* Expérimentalement, on a pu constater une évolution transitoire lente inexplicée lorsqu'il y a inversion du courant. Une différence de comportement pourrait être due au fait que l'on passe, en charge, d'une dissolution de PbSO_4 , à une recristallisation, qui pourrait se partager en croissance des cristaux de PbSO_4 existant et épitaxie sur la surface de Plomb nu. On avait aussi pensé à ce problème concernant la réversibilité du modèle de courant de Butler Volmer au voisinage de la pleine charge. On a pensé aussi, pour l'électrode positive) à un phénomène d'hystérésis dans l'évolution de la couche de PbOH_2 (voir ci-dessous).
- *Place de la réaction de dissolution/cristallisation de PbSO_4 dans le modèle cinétique de la réaction principale.* On a utilisé la relation de Butler-Volmer associée à la réaction globale. Même si la réaction de dissolution elle-même est rapide, comment intégrer les problèmes éventuels de transfert des ions Pb^{++} , notamment en charge à fort courant ? Il nous manque autant les données expérimentales que le support théorique.
- *Rôle et comportement de la couche de gel PbOH_2 à l'électrode positive.* La réaction purement chimique d'hydratation n'est pas tenue d'évoluer au même rythme que la réaction d'oxydo-réduction. Qu'est-ce qui contrôle la variation d'épaisseur de cette couche ? D'autre part le comportement de cette couche à double conduction ionique et électronique n'est apparemment pas élucidée dans la littérature. Dans [Pavlov] on cite une hystérésis dans la valeur de la capacité de double couche entre charge et décharge : n'est-elle pas liée à une hystérésis dans l'épaisseur de la double couche ? La valeur élevée de la capacité à l'électrode positive n'est-elle pas liée à son origine même dans une charge stockée dans la couche de gel ?

Malgré son temps d'existence respectable, la batterie au plomb garde ses mystères. Du point de vue pratique, elle reste la mieux positionnée pour le stockage d'énergie stationnaire à moyen et long terme, ce qui justifie que l'on cherche à continuer à l'améliorer.

Nous espérons que notre travail peut contribuer à une meilleure appréhension de son fonctionnement. D'un point de vue plus terre-à-terre nous avons mis en évidence les avantages significatifs que peut amener l'utilisation d'une agitation de l'électrolyte, au prix d'une contrainte minimale. Nous pensons que la mise en œuvre pratique mériterait une évaluation plus approfondie.

ANNEXE ELECTROCHIMIE

Cette annexe est née du besoin, en tant que non spécialiste, de disposer d'un corpus de résultats de base en chimie et électrochimie pour avancer le travail de thèse, conçu essentiellement comme un travail de modélisation par schéma équivalent électrique. Elle se présente ainsi par rapport à la thèse comme un ensemble relativement auto-consistant, divisé en deux sections, structurées globalement comme suit.

Annexe A : Système à l'équilibre

Les parties de I) à V) sont un rappel des connaissances de base nécessaires pour décrire un système à l'équilibre : énergie moyenne des particules de réactants au sein du mélange (potentiel chimique et électrochimique), équilibres chimiques et électrochimique, potentiels d'électrode, équation de Nernst.

Annexe B : Introduction aux aspects cinétiques

Cette section, plus avancée et originale, aborde les aspects cinétiques. Elle est très orientée sur la modélisation par analogie électrique, sous forme de réseau d'impédances électrochimiques et les mécanismes de transfert des réactants.

Dans la partie I) on introduit la cinétique dans le cas simple de la réaction en milieu homogène, permettant d'éviter les problèmes de transport. On introduit une dualité entre grandeurs chimiques et électrique permettant une description en termes d'impédance chimique équivalente, préfigurant l'impédance électrochimique.

A partir de cette dualité, dans la partie II, la réaction électrochimique est interprétée et modélisée comme un outil de conversion idéal d'énergie chimique en énergie électrique. On analyse comment la réaction électrochimique, hétérogène, s'accompagne nécessairement de phénomènes de transport, qui doivent être analysés pour compléter le modèle initial.

La partie III) s'intéresse ainsi logiquement aux phénomènes de transport, à travers trois exemples importants.

- Le premier concerne la diffusion pure en modèle 1D, traité dans le cas de particules neutre, sur l'exemple de la diffusion inter-électrodes des gaz d'hydrolyse (paragraphe 1 et 2).
- Le deuxième exemple s'intéresse au partage entre diffusion et migration dans le transport de porteurs majoritaires de signe contraire. L'exemple est celui des ions H^+ et HSO_4^- , applicable à la batterie au plomb (paragraphe 3 et 4).
- Le troisième exemple concerne un exemple de cascade entre une réaction surfacique d'oxydoréduction et une réaction volumique, appliqué à la réaction à l'électrode négative de la batterie au Plomb. Le point délicat concerne la diffusion des ions minoritaires Pb^{2+} au sein de $PbSO_4$ poreux : on propose un modèle empirique « symbolique » 1D de diffusion/recombinaison qui permet de se rattacher au modèle classique d'injection de porteurs minoritaires dans un milieu infini en présence de recombinaison¹ (paragraphe 5).

¹ Ceci correspond en particulier au modèle basique de la diode en physique des semi-conducteurs

SOMMAIRE DE L'ANNEXE

ANNEXE ELECTROCHIMIE A : Notions de base – Potentiel d'électrode.....	A-5
I) Energie de GIBBS	A-5
1) Choix de l'énergie de GIBBS	A-5
2) Particules indépendantes – Energie particulaire, énergie molaire	A-5
a) Gaz pur « parfait »	A-5
b) Mélange de gaz parfaits	A-6
3) Particules en interaction – Potentiel chimique – Notion d'activité	A-7
a) Potentiel chimique	A-7
b) Activité, fugacité pour un gaz réel - Potentiel chimique standardisé	A-8
II) Types de mélanges - Généralisation du potentiel chimique standardisé du cas gazeux	A8
1) Gaz - Forme générale standardisée proposée pour le potentiel chimique	A-9
2) Particules d'un milieu dense.....	A-10
3) Electrons dans des cristaux conducteurs ou semi-conducteurs homogènes	A-10
a) Potentiel chimique des atomes du matériau	A-11
b) Potentiel chimique des électrons dans le cristal conducteur	A-11
4) Particules en solution dans un milieu dense	A-12
a) La solution diluée, comme « gaz » de molécules de soluté	A-12
b) Potentiel chimique du « gaz » de particules en solution	A-12
5) Particules chargées : potentiel électrochimique – Tension de Galvani	A-13
a) Energie électrostatique et potentiel de Galvani	A-13
b) Energie interne et énergie de Gibbs modifiées.....	A-13
c) Potentiel électrochimique	A-14
d) Remarque 1 : Correction de Debye et Huckel au potentiel électrochimique	A-15
e) Remarque 2 : Echanges réversibles de chaleur associés à une réaction électrochimique	15
III) Equilibres chimiques.....	A-17
1) Equation de réaction - Energie de réaction.....	A-17
a) Equation de réaction - Coefficients stœchiométriques.....	A-17
b) Exemple formel	A-17
c) Energie de réaction	A-18
2) Relation entre potentiels chimiques à l'équilibre	A-19
a) Energie de réaction à l'équilibre	A-19
b) Relation entre potentiels chimiques à l'équilibre	A-19
c) Cas particulier important : relation binaire.....	A-20
3) Relation entre activités à l'équilibre - Relation de Guldberg et Waage	A-21
a) Condition d'équilibre.....	A-21

b)	Relation de Guldberg et Waage	A-21
c)	Exemples importants.....	A-22
IV)	Equilibres électrochimiques – Potentiel E pour une demi-cellule.....	A-25
1)	Généralisation des résultats précédents aux cas d'équilibres électrochimiques	A-25
	Cas particulier : interface métal/métal – Potentiel de Volta en électrocinétique classique	A-25
2)	Expression de la différence de potentiel pour une demi-cellule électrochimique	A-26
a)	Ecriture conventionnelle de la réaction d'oxydation/réduction.....	A-27
b)	Condition d'équilibre et tension électrochimique de la demi-cellule.....	A-28
3)	Dépendance de E vis à vis des activités : Equation de Nernst.....	A-29
V)	Mesure de E : Electrode de référence et échelle relative \mathcal{E} de l'hydrogène	A-30
1)	Utilisation d'une électrode de référence – Potentiel normalisé d'électrode	A-30
2)	Electrode standard à hydrogène.....	A-30
3)	Echelle de mesure de l'électrode standard à hydrogène. Potentiel standard d'électrode ..	A-31
a)	Echelle de l'hydrogène	A-31
b)	Equation de NERNST dans l'échelle de l'hydrogène	A-32
4)	Autres électrodes de référence.....	A-32
ANNEXE ELECTROCHIMIE B :		
CINETIQUE - MODELISATION.....		A-33
I)	Introduction aux aspects cinétiques – Réactions en cascade	A-33
1)	Introduction aux aspects cinétique d'un système électrochimique.....	A-33
a)	Importance des aspects cinétiques	A-33
b)	Notions de réaction élémentaire – Complexe réactionnel	A-33
2)	Cas de la réaction chimique volumique, en milieu homogène	A-34
a)	Chemin de réaction et constante de vitesse	A-34
b)	Normalisation de la vitesse de réaction	A-37
c)	Introduction d'une représentation dipolaire – Impédances équivalentes chimiques... ..	A-38
d)	Impédances équivalentes associées à la réaction chimique élémentaire	A-39
3)	Cas homogène : exemple de réactions en cascade simple.....	A-41
a)	Exemple théorique et schéma équivalent.....	A-41
b)	Equilibre et évolution pseudo-stationnaire.....	A-42
c)	Ecart au régime pseudo-stationnaire	A-44
II)	Cas de la réaction électrochimique (hétérogène).....	A-45
1)	Adaptation des concepts du cas homogène	A-45
a)	Caractéristiques du milieu hétérogène - Exemple	A-45
b)	Réaction électrochimique élémentaire – Complexe électrochimique.....	A-46
c)	Principe d'un modèle dipolaire spécifique pour les éléments de stockage/transfert	A-48
2)	Réaction électrochimique et schéma de conversion d'énergie	A-50

a)	Conversion idéale associée à la réaction chimique élémentaire	A-50
b)	Schéma équivalent électrochimique – Impédance de Butler Volmer	A-51
III)	Cinétique : Modélisation du transport	A-54
1)	Mécanismes envisagés – Diffusion pure	A-54
a)	Convection, diffusion, migration	A-54
b)	Exemple de la diffusion de l'hydrogène entre les électrodes	A-54
c)	Equations de diffusion	A-54
d)	Analogie électrique : pseudo tension - Reformulation des équations de diffusion	A-55
2)	Résolution des équations de diffusion	A-56
a)	Paramètres d'onde de la diffusion	A-56
b)	Coefficient de réflexion sur une impédance terminale - Impédance d'entrée	A-57
c)	Caractéristiques générales du phénomène de diffusion	A-58
3)	Particules chargées : équilibre et compétition entre diffusion et migration	A-61
a)	Equilibre « statique » des forces – Relation au potentiel électrochimique	A-61
b)	Courants de diffusion et de migration : condition d'équilibre « dynamique »	A-63
c)	Expression de la densité de courant totale	A-63
d)	Equations de conservation et équations du champ – Approximation de neutralité	A-63
4)	Exemple typique de partage entre diffusion et migration	A-66
a)	Exemple considéré	A-66
b)	Equations de départ et approches	A-66
c)	Conditions aux limites. Interprétation dans le plan (j_H, j_S)	A-68
d)	Equations de diffusion pour la concentration c – Analogie électrique	A-70
e)	Complément concernant la tension de diffusion V_D (voir (A250))	A-71
5)	Exemple réaction mixte surface/volume : diffusion des ions minoritaires Pb^{++} dans la batterie au Plomb	A-73
a)	Présentation du problème traité	A-73
b)	Approche phénoménologique simplifiée du problème	A-75
c)	Mise en équation	A-76
d)	Résolution des équations (cas stationnaire)	A-76
	Bibliographie de l'annexe	A-79

ANNEXE ELECTROCHIMIE A : Notions de base – Potentiel d'électrode

I) Energie de GIBBS

1) Choix de l'énergie de GIBBS

En chimie, on raisonne idéalement sur des évolutions à pression et température constantes : ces évolutions se font en équilibre avec un milieu à température donnée T (thermostat) et pression constante P (pressostat). Elles autorisent donc une variation de l'énergie interne U sous forme d'énergie mécanique ($-Pd\mathcal{V}$) et calorifique ($d\mathcal{Q}$) reçues :

$$dU = -Pd\mathcal{V} + d\mathcal{Q} \geq,$$

avec $d\mathcal{Q} = TdS$ pour une transformation réversible. On introduit l'énergie de GIBBS, ou enthalpie libre,

$$G = U + P\mathcal{V} - TS,$$

telle que pour une évolution à P et T constantes :

$$[dG]_{P,T} = dU + Pd\mathcal{V} - TdS = d\mathcal{Q} - TdS.$$

Pour une évolution réversible ($d\mathcal{Q} = TdS$), l'énergie de GIBBS reste donc constante ($dG=0$). Plus généralement, dans le cas général d'après le second principe :

$$d\mathcal{Q} \leq TdS \quad \text{donc} \quad [dG]_{P,T} \leq 0$$

- Le second principe permet donc de conclure que l'évolution spontanée d'un système à P et T constant se fait dans le sens d'une énergie de GIBBS décroissante.
- C'est la variation d'énergie de GIBBS ΔG qui est utilisée comme mesure de l'énergie associée au travail des forces d'interaction lors d'une réaction chimique.
- Plus précisément, on se propose d'examiner l'énergie de Gibbs par particule (ou par mole de particules) dans différents mélanges (atomes, molécules, ions) et son incidence sur ΔG .

2) Particules indépendantes – Energie particulaire, énergie molaire

a) Gaz pur « parfait »

Pour des particules indépendantes, on applique le modèle de gaz parfait. Pour n moles de gaz dans un volume \mathcal{V} :

$$P\mathcal{V} = nRT \quad R : \text{constante des gaz parfaits} \quad T : \text{température absolue}$$

A température donnée T, on se propose de chercher l'expression de G fonction de P ; il vient :

$$\begin{aligned} dG &= \mathcal{V}dP = nRT dP/P \\ G(P,T) &= G(P_0,T) + nRT \text{Log}(P/P_0) \end{aligned} \quad (A1)$$

Compte tenu du caractère extensif de l'énergie, en divisant par n, on obtient l'expression de l'énergie molaire :

$$g(P,T) = G(P,T)/n = g(P_0,T) + RT \text{Log}(P/P_0) \quad (A2)$$

- Les chimistes raisonnent en général sur l'énergie molaire, mais en physique on préfère souvent raisonner sur l'énergie moyenne d'une particule, en divisant par le nombre d'Avogadro N_{av}

$$g(P,T) = g(P,T)/N_{av} = g(P_0,T) + kT \text{Log}(P/P_0) \quad (A3)$$

k : constante de Boltzmann $k = R/N_{av}$
 P_0 : pression normale, 1 atmosphère

- Pour les applications en électrochimie, il est particulièrement pertinent d'exprimer cette énergie moyenne en électron volt, grandeur homogène à une tension :

$$g_{eV}(P,T) = g(P,T)/q = g_{eV}(P_0,T) + (kT/q_e) \text{Log}(P/P_0) \quad (A4)$$

$$g_{eV}(P,T) = g_{eV}(P_0,T) + V_0 \text{Log}(P/P_0)$$

q_e : charge de l'électron
 $kT/q_e = V_0 = 25.6 \text{ mV}$ à 25°C, énergie d'agitation thermique
 $V_0 = kT/q_e = RT/Q_e$,
 $Q_e = qN_{av} = 1\text{Faraday}$, charge d'une molécule gramme d'électron

b) Mélange de gaz parfaits

D'après le principe d'indépendance, chaque gaz « i » se comporte indépendamment à l'intérieur du volume total commun V, conformément à la loi des gaz parfait :

Nombres de moles :	n_i	$n = \sum_i n_i$
Concentrations :	$c_i = n_i/V$	
Pressions partielles :	$P_i = (n_i/V) RT = c_i RT$	
Pression totale :	$P = \sum_i P_i$	$P_i = (n_i/n) P$

Toujours en vertu de l'indépendance entre particules, les énergies molaires des particules du mélange restent inchangées, à pression partielle donnée, et s'ajoutent, à l'intérieur du volume V :

$$\text{Energies molaires :} \quad g_i(P_i,T) = g_i(P_0,T) + RT \text{Log}(P_i/P_0) \quad (A5)$$

$$\text{Energie totale :} \quad G(P_1, \dots, P_i, T) = \sum_i G_i(P_i, T) = \sum_i n_i g_i(P_i, T) \quad (A6)$$

Le cas du mélange de gaz parfait est fondamental, car il est à la base d'une « généralisation formelle » très schématique mais universellement utilisée² que nous allons présenter au paragraphe suivant, à partir de la notion de potentiel chimique.

Remarque : on peut remarquer dès maintenant que l'on pourrait indifféremment utiliser les concentrations comme variables à la place des pressions partielles (comme on le fera pour les particules en solution³), du fait de la relation de proportionnalité $P_i = c_i RT$.

² En particulier pour établir l'équation de Nernst

³ Notons toutefois que l'on aurait $P_i/P_0 = c_i/c_0$ si on prenait comme concentration de référence $c_0 = P_0/RT = 0.045$ mole/litre (pour P et T normales, inverse du volume molaire de 22.4 litres), très inférieure à la concentration normale adoptée en solution $c_N = 1$ mole/litre. Dans la batterie au plomb par exemple, on atteint à pleine charge des concentrations ioniques de 5 moles/litre, soit un volume molaire qui est moins du centième du volume molaire normal, donc une distance inter-particule environ cinq fois plus faible que dans un gaz parfait dans les conditions normales.

3) Particules en interaction – Potentiel chimique – Notion d'activité

La notion de potentiel chimique, qui se confond avec l'énergie molaire pour des particules indépendantes, va permettre de généraliser formellement la relation (A6) pour un mélange de particules en présence d'interactions.

a) Potentiel chimique

A pression P et température T données, l'état du mélange est entièrement déterminé par le nombre de mole de chaque type de particules⁴. En particulier l'énergie peut ainsi être exprimée comme fonction $G(n_1, \dots, n_i, P, T)$. A P et T constant, il vient :

$$G = G(n_1, \dots, n_i, P, T) \quad [dG]_{P,T} = \sum_i (\partial G / \partial n_i) dn_i \quad (A7)$$

En utilisant le caractère extensif des variables G et n_i , en suivant un raisonnement dû à Euler, on démontre, et on admettra, que ceci entraîne la relation :

$$G = \sum_i n_i (\partial G / \partial n_i) \quad (A8)$$

On définit le potentiel chimique de l'élément « i » (dans la phase considérée) par

$$\mu_i = \partial G / \partial n_i \quad (A9)$$

Montrons que le potentiel chimique ainsi défini peut-être considéré comme la généralisation, en présence d'interaction, de l'énergie molaire g_i introduite pour le gaz parfait.

- On vérifie, en appliquant cette définition à la relation (A6) dans le cas du gaz parfait que, pour un gaz parfait, $\mu_i = g_i$, autrement dit dans ce cas le potentiel chimique se ramène à l'énergie molaire du gaz considéré, pris comme s'il était seul.
- Les relations (A7), (A8) peuvent se récrire :

$$\begin{aligned} [dG]_{P,T} &= \sum_i \mu_i dn_i \\ G &= \sum_i n_i \mu_i \end{aligned} \quad (A10)$$

Elles généralisent la relation (A6) exprimant l'énergie totale comme somme pondérée des énergies molaires, proportionnellement aux nombres de moles correspondants.

Remarque 1. Comme on l'avait fait pour le gaz parfait, au lieu de l'énergie molaire, on peut raisonner sur l'énergie moyenne d'une particule, en divisant par le nombre d'Avogadro.

Remarque 2 : systèmes multi-phases. En utilisant l'additivité de G pour des phases en équilibre en Pression et Température, on vérifie que la définition du potentiel chimique correspondant aux relations (A7) à (A10) s'applique à des systèmes multi-phases. L'indice i différencie alors les particules **et** la phase dans laquelle elle se trouve : pour une même molécule présente dans plusieurs phases, on verra apparaître les nombres de molécules dans chaque phase (et autant de potentiels chimiques correspondants).

Remarque 3 : systèmes sans échange de matière. Dans le cas de systèmes ouverts, avec échange de matière, on devra utiliser l'expression générale (A7), $G = G(n_1, \dots, n_i, P, T)$, de l'énergie de Gibbs. Pour un système **sans échange de matière**, les échanges réversibles d'énergie se font uniquement sous forme d'énergie mécanique – PdV et calorifique TdS. L'énergie de Gibbs pourra alors s'exprimer comme fonction de P et T seuls : $G = G(n_1, \dots, n_i, P, T) = G_{eq}(P, T)$. Pour une évolution isolée réversible, on retrouve la relation $dG = \partial G_{eq} / \partial P dP + \partial G_{eq} / \partial T dT = VdP - SdT$. Ceci est évident en l'absence de réaction chimique

⁴ Les nombres de mole dans chaque phase si on étend le raisonnement aux systèmes multi-phases.

(les n_i sont des paramètres constants), mais c'est valable aussi en présence de réaction chimique : les valeurs des n_i **à l'équilibre** sont entièrement déterminés par le couple (P, T).

b) Activité, fugacité pour un gaz réel - Potentiel chimique standardisé

D'une façon générale, on considère que lorsque la pression partielle (ou la concentration) des composants tend vers zéro, la distance moyenne inter-particules tend vers l'infini et les interactions tendent vers zéro : on retrouve asymptotiquement la situation du gaz parfait. Ceci peut se traduire par une relation de la forme suivante (en prenant comme variables d'état les l pressions partielles), en introduisant un terme correctif $r(P_1, \dots, P_l, T)$ dans l'expression de l'énergie molaire du gaz parfait :

$$\begin{aligned} \mu_i(P_1, \dots, P_l, T) &= g_i(P_i, T) + r(P_1, \dots, P_l, T) & (A11) \\ \text{Où : } r(P_1, \dots, P_l, T) &\rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad P_1, \dots, P_l \rightarrow 0 \end{aligned}$$

Compte tenu de la forme (A5) de l'énergie molaire (potentiel chimique) on obtient :

$$\mu_i(P_1, \dots, P_l, T) = g_i(P_i, T) + RT \log(P_i/P_0) + r(P_1, \dots, P_l, T) \quad (A12)$$

En faisant rentrer le terme correctif dans le logarithme, on en déduit la « forme standardisée » du potentiel chimique pour un mélange de gaz réels :

$$\begin{aligned} \mu_i(P_1, \dots, P_l, T) &= \mu_i^0(T) + RT \log(g \gamma_i^f(P_1, \dots, P_l, T) P_i/P_0) & (A13) \\ \left\{ \begin{array}{l} \mu_i^0(T) = g_i(P_i, T) \\ RT \log(\gamma_i^f(P_1, \dots, P_l, T)) = r(P_1, \dots, P_l, T) \\ \gamma_i^f(P_1, \dots, P_l, T) \rightarrow 1 \quad \text{quand} \quad P_1, \dots, P_l \rightarrow 0 \end{array} \right. & (A14) \end{aligned}$$

Le terme correctif récrit sous forme multiplicative $\gamma_i^f(P_1, \dots, P_l, T)$ est appelé **coefficient de fugacité** du gaz « i » et tend vers 1 quand les pressions partielles tendent vers zéro⁵.

Dernière étape de ce jeu d'écriture, on définit l'activité a_i du composant « i » :

$$\begin{aligned} a_i(P_1, \dots, P_l, T) &= \gamma_i^f(P_1, \dots, P_l, T) P_i/P_0 & \text{d'où la forme finale :} & (A15) \\ \mu_i(P_1, \dots, P_l, T) &= \mu_i^0(T) + RT \log(a_i(P_1, \dots, P_l, T)) & (A16) \end{aligned}$$

Formellement, on retrouve l'expression (A5) de l'énergie molaire du gaz parfait, l'activité a_i étant la forme corrigée de la pression normalisée P_i/P_0 .

Remarque : Lorsque P_i tend vers zéro le potentiel chimique tend vers moins l'infini⁶ comme $\log(P_i/P_0)$. D'après (A14) on a la propriété :

$$RT \log(a_i) - RT \log(P_i/P_0) = RT \log(\gamma_i^f) \rightarrow 0 \quad (A17)$$

Autrement dit $RT \log(P_i/P_0)$ est la partie principale du terme divergent inconnu $RT \log(a_i)$, si bien que la constante $\mu_i^0(T)$ peut être déterminée comme limite de :

$$\mu_i^0(T) = \lim_{\{P_k\} \rightarrow 0} (\mu_i(P_1, \dots, P_l, T) - RT \log(P_i/P_0)) \quad (A18)$$

II) Types de mélanges - Généralisation du potentiel chimique standardisé du cas gazeux

⁵ Pour mémoire, on désigne par *fugacité* la quantité $f_i = \gamma_i^f P_i/P$, qui étend la notion de pression partielle pour un gaz réel, en prenant en compte les forces d'interaction entre molécules.

⁶ Par contre sa contribution $n_i \mu_i$ à l'énergie totale tend vers zéro puisque n_i tend vers zéro proportionnellement à P_i .

Pour des raisons de commodité, il a été proposé d'étendre la forme (A16) introduite pour les gaz réels à une grande généralité de situations, moyennant une adaptation ad hoc de la définition de l'activité dans chaque cas. L'objet de ce paragraphe est d'examiner les principaux cas que nous aurons à rencontrer dans les applications en électrochimie. Les résultats seront résumés dans le tableau A.1 en fin de ce paragraphe.

Cette convention d'écriture a l'avantage de conduire à un formalisme commun rassurant pour les différents types d'équilibre chimiques (Loi de Guldberg et Waage), ou électrochimiques (Loi de Nernst) [ref : électrochimie].

1) Gaz - Forme générale standardisée proposée pour le potentiel chimique

C'est l'exemple qui a servi au paragraphe I) à l'introduction du potentiel chimique, sous forme idéale dans le cas du gaz parfait (relation (A2)) sous forme standard généralisée (A16) pour un gaz réel.

On garde la définition du potentiel chimique et l'expression résultante de l'énergie du système (relations (A7), (A9), (A10), entendues pour un système multi-phase) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_i = \partial G / \partial n_i \\ [dG]_{P,T} = \sum_i \mu_i dn_i \\ G = \sum_i n_i \mu_i \end{array} \right. \quad (A19)$$

FORME STANDARDISEE DU POTENTIEL CHIMIQUE

On se propose de formuler la variation du potentiel chimique en fonction des pressions, ou des concentrations des composants du mélange sous la forme générale inspirée de (A16) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_i(\text{concentrations}, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \text{Log}(a_i(\text{concentrations}, T)) \\ \text{Comportement asymptotique « idéal » à préciser au cas par cas si } \text{concentrations} \rightarrow 0 \end{array} \right. \quad (A20)$$

Le potentiel chimique est donné pour un système supposé toujours en équilibre avec un milieu à la température T et à la pression totale $P_0 = 1 \text{ atm}$.

Dans le cas du gaz, rappelons la forme du potentiel chimique introduit en I.3.b), qui sert de modèle pour la généralisation :

POTENTIEL CHIMIQUE D'UN GAZ (A21)

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \text{Log}(a_i) \\ a_i(P_1, \dots, P_i, T) \approx P_i/P_0 \text{ quand } \{P_j\} \rightarrow 0$$

Plus précisément, on pose :

$$a_i = \gamma_i^f(P_1, \dots, P_i, T) \cdot (P_i/P_0), \quad \gamma_i^f \text{ coefficient de fugacité} \\ \gamma_i^f \rightarrow 1 \text{ quand } \{P_j\} \rightarrow 0$$

2) Particules d'un milieu dense

Le milieu peut être considéré comme quasiment incompressible ($dV=0$), au moins pour les valeurs usuelles de pression : on considère que le potentiel chimique est invariable, soit $\mu_i = \mu_{i0}(T)$.

On utilise cette approximation pour les éléments en phase solide, ou les solvants comme l'eau (au moins à concentration faible). Pour se rattacher à la forme générale (A20), on utilise l'artifice d'une activité égale à 1 ($\text{Log}(a_i) = 0$).

POTENTIEL CHIMIQUE D'UN ELEMENTS EN PHASE SOLIDE : (A22)

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \text{Log}(a_i)$$

Idéalement : $a_i = 1$ (sauf à épuisement de l'élément, $a_i \rightarrow 0$)

On considère que a_i tend vers zéro quand, dans une réaction, on approche de l'épuisement de cet élément. On peut rapprocher ceci du fait que l'épaisseur résiduelle e de matériau actif devient inférieure à l'épaisseur e_0 de la zone active d'interface ; on pourra au cas par cas envisager un modèle empirique de a_i fonction de e/e_0 .

CAS D'UNE SOLUTION : POTENTIEL CHIMIQUE DU SOLVANT : (A23)

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \text{Log}(a_i)$$

Modèle asymptotique : $a_i = 1$ à faibles concentrations

3) Electrons dans des cristaux conducteurs ou semi-conducteurs homogènes

C'est la situation considérée en physique des dispositifs à semi-conducteurs (et conducteurs). C'est une référence particulièrement intéressante, pour comparaison avec le cas des solutions ionisées. Une telle discussion sera ébauchée au 4).

Le matériau est ionisé, avec des ions positifs fixes et les électrons constituant un « gaz » de particules chargées. On peut distinguer deux échelles d'analyse.

- *A l'échelle atomique*, les charges positives du réseau cristallin créent un potentiel périodique au sein duquel évoluent les électrons. Le problème peut être formalisé par la mécanique quantique comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés. Les niveaux d'énergie des atomes isolés se subdivisent en une suite semi-continue de sous-niveaux (bandes d'énergie « permises », un sous niveau par atome du cristal). Pour un électron d'énergie (permise) donnée, chaque atome peut ainsi s'interpréter comme un site d'insertion possible, la probabilité de saut entre sites voisins (comme le remplissage des niveaux) étant régis par la statistique de Fermi-Dirac : la probabilité de transition est proportionnelle non seulement à la densité d'occupation du site de départ mais aussi à la densité de vacance du site d'arrivée. De ce fait la mobilité est nulle pour les bandes d'énergie inférieures, occupées à 100%, considérés comme des états liés des électrons. Seuls les électrons de la bande de conduction (et du haut de la bande de valence pour les semi-conducteurs) peuvent se déplacer et constituent le « gaz » de particules chargées (électrons de la bande de conduction et « trous » de la bande

de valence). A ce titre, ils participent à la conduction électrique et peuvent acquérir une part d'énergie cinétique.

- A l'échelle macroscopique, le matériau est traité de façon semi-classique comme un milieu continu avec des densités de charges définies par des moyennes locales, auxquelles on applique les équations de Maxwell et les lois de conduction usuelles. Pour un milieu conducteur homogène à l'équilibre, le champ électrique doit être nul, ce qui impose (d'après la loi de Poisson) la condition de neutralité électrique. Le gaz d'électron obéit à la loi de Fermi-Dirac. Si le taux d'occupation pour les niveaux concernés n'est pas trop élevé, on reste près de la statistique de Boltzmann et on retrouve un comportement de gaz parfait⁷.

a) Potentiel chimique des atomes du matériau

On n'introduit pas le potentiel chimique des ions positifs : si le métal est consommé dans une réaction, on raisonne sur l'atome neutre regroupant ion positif et électron, qui entre dans la catégorie des matériaux neutres en phase solide.

b) Potentiel chimique des électrons dans le cristal conducteur

Par contre les électrons sont les supports spécifiques du courant entrant dans l'électrode depuis le circuit extérieur et sont échangés avec l'électrolyte dans les réactions d'oxydation ou réduction : c'est donc le potentiel chimique des électrons participant à la conduction que l'on est amené à définir.

Pour un matériau homogène, les électrons participant à la conduction sont assimilables à un gaz de particules (chargées mais dans un champ nul à l'échelle macroscopique). A température donnée, **la concentration de particule est fixe** :

- Pour les conducteurs la concentration d'électrons est imposée par le nombre d'électrons de conduction par atome
- Pour les semi-conducteurs N, la concentration d'électrons est fixée par le dopage en donneurs, supposés totalement ionisés
- Pour les semi-conducteurs P, la concentration en trous (places vacantes dans la bande de valence) est fixée par le dopage en accepteurs

Pour se ramener au modèle standardisé (A20), en présence d'une concentration constante, on aura recours à nouveau à l'artifice d'une activité égale à 1.

POTENTIEL CHIMIQUE DES ELECTRONS DANS UN CRISTAL CONDUCTEUR

(A24)

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \text{Log}(a_i)$$

$$\text{Avec } a_i = 1$$

Le potentiel chimique $\mu_i^\circ(T)$ dépend des caractéristiques du matériau et notamment du niveau de dopage dans le cas d'un semi-conducteur.

⁷ Dans la bande de valence, ce sont les « trous » qui suivent la loi de Boltzmann

4) Particules en solution dans un milieu dense

a) La solution diluée, comme « gaz » de molécules de soluté

Dans le cas dissymétrique d'une solution très diluée, on se trouve dans une situation de diffusion aléatoire d'un « **gaz** » de molécules de soluté dans le solvant.

Dans le cas de diffusion dans un solide cristallin, le mouvement se fait par sauts aléatoires entre sites d'insertion du réseau⁸. Dans un liquide, l'arrangement compact des molécules du solvant induit nécessairement une régularité « locale » de cet empilement, avec création également de sites potentiels d'insertion. Du fait de la moins grande rigidité du réseau, la diffusion est beaucoup plus facile que dans un cristal⁹. Ces deux exemples mettent en évidence une « quantification spatiale » analogue à celle du mouvement des électrons dans un cristal, avec une densité maximale des positions possibles pour les particules, et une répartition qui serait régie par une statistique de Fermi-Dirac.

Ceci est avéré de façon encore plus patente et bien reconnue dans le cas des solutions acides, concernant les ions H^+ (valable également pour OH^-). Dans ce cas, ce sont les molécules H_2O du réseau elle-même qui sont les sites d'accueil des ions H^+ , sous forme d'ions H_3O^+ : il n'y a pas de mouvement d'« ions H_3O^+ » mais de simples échanges d'ions H^+ entre molécules H_2O du réseau, ce qui explique la grande mobilité observée (Dans le cas des ions OH^- , les molécules H_2O perdent un ion H^+ : ici encore il n'y a pas de déplacement « d'ions OH^- », liés au réseau, mais échange d'ion H^+ entre molécules H_2O voisines du réseau).

b) Potentiel chimique du « gaz » de particules en solution

Les particules en solution diluée sont assimilées à un gaz parfait : elles ont une interaction, fixe et en moyenne isotrope, avec le solvant, mais n'interagissent pas entre elles. On reprend l'expression de l'énergie molaire d'un gaz parfait, exprimée en fonction de la concentration au lieu de la pression. En transposant les relations (A5), (A6) on obtient :

$$\text{Energies molaires :} \quad \mu_i(c_i, T) = \mu_i(c_R, T) + RT \log(c_i/c_R) \quad (A40)$$

$$\text{Energie totale :} \quad G(c_1, \dots, c_i, T) = \sum_i n_i \mu_i(c_i, T) \quad (A41)$$

c_R concentration de référence, $c_R = 1$ mole par litre

on pose : $\mu_i(c_R, T) = \mu_i^\circ(T)$.

L'interaction avec le solvant est prise en compte dans la constante $\mu_i(c_R, T) = \mu_i^\circ(T)$. La concentration c_R est une concentration de référence, fixée à 1 mole par litre. Rappelons que la pression totale du mélange (même si elle a peu d'influence pour les milieux denses) est toujours supposée égale à $P_0 = 1$ atm. Ces relations constituent la forme asymptotique que doit prendre le potentiel standardisé lorsque les concentrations tendent vers zéro. On obtient finalement le résultat suivant.

CAS D'UNE SOLUTION : POTENTIEL CHIMIQUE D'UN SOLUTE

(A42)

⁸ Hormis le fait que la constante de diffusion est très faible à température ambiante

⁹ Le déplacement d'une molécule de soluté s'accompagnerait alors d'une onde de déformation du réseau. Cette représentation paraît plus satisfaisante que l'image habituellement utilisée d'ions hydratés se déplaçant entourée d'une sphère de molécules d'eau : cette image est invalidée par les exemples d'immobilisation de l'électrolyte par un gel ou un matelas absorbant, qui affectent peu la mobilité des ions.

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \log(a_i)$$

$$a_i(c_1, \dots, c_i, T) \approx c_i/c_R \text{ quand } \{c_j\} \rightarrow 0$$

$$c_R = 1 \text{ mole par litre}$$

Plus précisément, on pose

$$a_i = \gamma_i(c_1, \dots, c_i, T) \cdot (c_i/c_R), \quad \gamma_i \text{ coefficient d'activité} \quad (A43)$$

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } \{c_j\} \rightarrow 0$$

5) Particules chargées : potentiel électrochimique – Tension de Galvani

Grandeurs thermodynamiques et Energie de Gibbs pour une cellule électrochimique :

- Par rapport aux définitions générales du paragraphe I), en présence de particules chargées, on doit prendre en compte dans l'énergie du système l'énergie potentielle électrostatique des charges présentes dans le système. Les considérations du paragraphe 3) concernant le traitement « macroscopique » des équations du champ par un modèle continu restent valables.
- On doit prendre en compte également les échanges d'énergie électrique liés à la circulation d'une charge Q entre les électrodes sous la différence de potentiel E.

a) Energie électrostatique et potentiel de Galvani

On définira le potentiel électrostatique par le potentiel de Galvani V, circulation du champ électrostatique depuis l'infini (potentiel nul) jusqu'au point considéré. Dans ces conditions, pour une charge q, l'énergie qV correspond au travail des forces électrostatiques si l'on amenait en ce point la charge q depuis l'infini. De façon un peu formelle¹⁰, dans l'hypothèse de phases conductrices homogènes équipotentielles V_i, en reprenant les notations du paragraphe I.3), on obtient l'expression de l'énergie potentielle électrostatique globale U_E :

$$U_E = \sum_i n_i q_i V_i \quad (A44)$$

q_i désigne la charge des particules « i »

En l'occurrence, **pour une cellule électrochimique**, notons que V_i ne prend que trois valeurs correspondant à la phase à laquelle appartient la particule i : électrode positive, électrode négative ou électrolyte.

b) Energie interne et énergie de Gibbs modifiées

¹⁰ On peut faire les remarques suivantes.

- L'hypothèse de phases équipotentielle est naturellement associée à celle de la neutralité électrique, d'après l'équation de Poisson. Ce n'est évidemment pas vrai dans les zones d'interfaces : ceci est notamment corrigé partiellement par la prise en compte des capacités de double couche.
- On peut remarquer que dans l'hypothèse de neutralité, globalement, W_E = 0.
- Rappelons que l'hypothèse de neutralité induit une relation de dépendance entre les concentrations, à l'origine d'un débat de fond pour la définition même du potentiel chimique pour les espèces ionisées par (A19).
- En pratique, sauf dans des cas très simples, le potentiel de Galvani n'est pas calculable directement et n'apparaît que comme support de calcul. Ce sont en général des différences de potentiel entre phases qui pourront être déterminées, le potentiel lui-même demeurant indéterminé à une constante près.

L'énergie interne doit être modifiée pour prendre en compte l'énergie potentielle électrostatique. On posera :

$$\tilde{U} = U + U_E \quad (A45)$$

D'autre part la **cellule électrochimique**, outre l'énergie mécanique et l'énergie calorifique, peut échanger de l'énergie électrique en tant que dipôle accessible par les connexions aux électrodes plus et moins, phases du système aux potentiels respectifs V_p et V_m . En désignant par E la différence de potentiel, dQ la charge entrant par l'électrode positive, l'énergie électrique reçue par le système est¹¹ :

$$\left\{ \begin{array}{l} dW_E = E dQ \\ E = V_p - V_m \\ dQ : \text{charge entrant par l'électrode plus} \end{array} \right. \quad (A47)$$

La variation totale de l'énergie \tilde{U} pour une transformation réversible devient ainsi :

$$\begin{aligned} d\tilde{U} &= dW_M + dW_E + d\mathcal{Q} & \text{avec} & \quad d\mathcal{Q} = TdS \\ d\tilde{U} &= -P d\mathcal{V} + T dS + E dQ \end{aligned} \quad (A48)$$

L'énergie de Gibbs modifiée est alors définie ainsi :

$$\tilde{G} = G + U_E = U + U_E + PV - TS \quad (A49)$$

Si bien que pour une transformation élémentaire réversible quelconque on obtient :

$$d\tilde{G} = V dP - S dT + E dQ \quad (A50)$$

Outre la pression P et la température T , l'énergie électrochimique est maintenant fonction de la variable extensive Q , correspondant à la charge stockée par le système, soit $G(P,T,Q)$. En particulier pour une évolution réversible à P , T , Q constants, l'énergie de Gibbs modifiée est donc elle-même constante :

$$[d\tilde{G}]_{P,T,Q} = 0 \quad (A51)$$

Notons, plus précisément, que l'énergie électrochimique dépend de la composition chimique du système et devra donc être explicitée sous la forme $G = G(\{n_i\}, P, T, Q)$.

c) Potentiel électrochimique

Le potentiel électrochimique reprend en fait la définition (A9) du potentiel chimique, appliquée à la valeur effective G de l'énergie (A49), prenant en compte l'énergie potentielle électrostatique. On obtient, pour l'élément i :

$$\tilde{\mu}_i = \partial\tilde{G}/\partial n_i = \partial G/\partial n_i + \partial U_E/\partial n_i \quad (A52)$$

Soit :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + q_i V_i \quad (A53)$$

Avec :

$$G = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i \quad (A54)$$

¹¹ Cette relation de base de l'électrocinétique suppose en fait que ce sont « les mêmes électrons » (même potentiel chimique) qui entrent à l'électrode positive et qui sortent à l'électrode négative. C'est une hypothèse implicite en générale, justifiée globalement dans l'hypothèse simplificatrice où l'on a le même métal à température uniforme T dans tout le circuit étudié. Ce point sera rediscuté au paragraphe III-4), conduisant à introduire la tension de Volta, incluant une correction du potentiel chimique des électrons.

On retrouve de façon intuitive que « l'énergie électrochimique » $\tilde{\mu}_i$ d'une particule de charge q_i est égale à l'énergie « chimique » μ_i , plus l'énergie potentielle $q_i V_i$ de la charge q_i placée au potentiel V_i de la phase considérée.

d) Remarque 1 : Correction de Debye et Huckel au potentiel électrochimique

Ces auteurs proposent une certaine remise en cause du principe de neutralité électrique moyenne pour une solution ionique, telle qu'énoncée au paragraphe II.3). Un ion positif $+q$ par exemple repousse les particules positives et attire les particules négatives : il crée ainsi un halo négatif au voisinage de l'ion, qui devient ensuite positif. La superposition des halos centrés sur les ions uniformément répartis de façon aléatoire redonne bien une densité de charge *moyenne* uniforme. La clef de l'analyse proposée réside, au sein de la perturbation aléatoire du potentiel V , dans la corrélation entre la part ΔV de la perturbation créée par un ion particulier et la charge q de cet ion, qui ressort dans le produit $q \Delta V$ représentant précisément la correction à apporter au potentiel électrochimique [référence : l'essentiel en électrochimie].

La théorie de Debye et Huckel donne des résultats en bon accord avec l'expérience à faible concentration. Le calcul initial peut être amélioré notamment en tenant compte d'une concentration maximale du nuage d'ions négatifs (avec deux stades correspondant à l'empilement compact d'abord des ions hydratés, puis des ions nus).

e) Remarque 2 : Echanges réversibles de chaleur associés à une réaction électrochimique

On peut étendre la remarque 3 de la page 7 à une cellule électrochimique : pour un système sans échange de matière les nombres de moles $\{n_i\}$ à l'équilibre sont entièrement déterminée par les variables d'état P, T, Q . En particulier pour l'énergie du système à l'équilibre (ou lors d'une évolution réversible), on peut écrire, en notations plus explicites :

$$G = \tilde{G}(\{n_i\}, P, T, Q) = \tilde{G}_{eq}(P, T, Q) \quad (A55)$$

Conformément à (A50) :

$$\begin{aligned} dG &= VdP - SdT + E dQ && \text{d'où} \\ \left\{ \begin{array}{l} V = \partial \tilde{G}_{eq} / \partial P \\ S = - \partial \tilde{G}_{eq} / \partial T \\ E = \partial \tilde{G}_{eq} / \partial Q \end{array} \right. && (A56) \end{aligned}$$

En présence d'une variation réversible de la charge Q à P et T constants, on en déduit :

$$\partial S / \partial Q = - \partial^2 \tilde{G}_{eq} / \partial T \partial Q \quad (A57)$$

Soit, compte tenu de la symétrie des dérivations partielles :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial S / \partial Q = - \partial^2 \tilde{G}_{eq} / \partial Q \partial T = - \partial / \partial T (\partial \tilde{G}_{eq} / \partial Q) \\ \partial S / \partial Q = - \partial E / \partial T \end{array} \right. \quad \text{soit encore,} \quad (A58)$$

On obtient finalement l'expression de la quantité de chaleur $d\mathcal{Q}$ échangée de façon réversible par la cellule électrochimique en fonction de la charge reçue dQ :

$$d\mathcal{Q}_{rév} = T dS = T \partial S / \partial Q dQ = - T [\partial E / \partial T]_{P,Q} dQ \quad (A59)$$

qui est ainsi relié simplement au coefficient de température $\partial E / \partial T$ de la tension E de la cellule.

Potentiel chimique d'un composant d'un mélange (Pression totale P_0)		
$\mu_i(T, \{C_k\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \text{Log}(a_i(T, \{C_k\}))$ μ_i° : potentiel chimique standard a_i : activité		
Type de composant	Activité	Comportement asymptotique
Gaz	$a_i = \gamma_i^f P_i / P_0$ γ_i^f : coefficient de fugacité $P_0 = 1 \text{ atm}$	$\gamma_i^f \rightarrow 1$ quand $\{P_k\} \rightarrow 0$ Gaz parfait : $\gamma_i^f = 1$
Soluté en solution diluée	$a_i = \gamma_i C_i / C_R$ γ_i : coefficient d'activité $C_R = 1 \text{ mole par litre}$	$\gamma_i \rightarrow 1$ quand $\{C_k\} \rightarrow 0$
Solvant	$a_i = 1$	
Corps pur en phase condensée (solide ou liquide)	$a_i = 1$	$a_i \rightarrow 0$ à épuisement du composant
Electrons dans un métal ou semi-métal	$a_i = 1$	
Potentiel Electrochimique :		
Particules chargées de charge $z q_e$ dans une phase au potentiel de Galvani V		
$\tilde{\mu}_i(T, V, \{C_k\}) = \mu_i(T, \{C_k\}) + z Q_e V$		
q_e : charge de l'électron $Q_e = 1 \text{ Faraday}$: charge d'une mole (N_{av}) d'électrons		

Tableau A.1 : Potentiels chimique d'un composant d'un mélange

III) Equilibres chimiques

Equilibres chimiques et électrochimiques

On parlera de **réaction chimique** s'il s'agit d'espèces neutres ou si les espèces chargées sont dans une même phase (donc au même potentiel). Dans ce cas l'énergie électrostatique n'intervient pas, on n'a besoin que des potentiels chimiques.

On parlera de **réaction électrochimique** si des espèces chargées appartenant à des phases séparées (donc à des potentiels différents) interviennent. Dans ce cas on aura besoin de raisonner sur les potentiels électrochimiques de ces éléments.

Dans le présent paragraphe III on parlera de réactions chimiques.

Dans le paragraphe IV on verra l'extension à des réactions électrochimiques.

1) Equation de réaction - Energie de réaction

a) Equation de réaction - Coefficients stœchiométriques

L'équation de réaction décrit une transformation chimique d'un système.

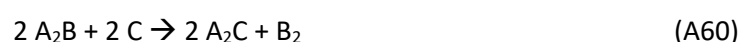
- Elle indique **les proportions** dans lesquels les composants réagissent, caractéristiques du mécanisme de la réaction.
- Plus précisément, de façon conventionnelle, elle fixe le **nombre de moles** sur lequel on va raisonner pour définir **l'énergie de réaction**.

L'interprétation naturelle de l'équation est à l'échelle atomique, où les « coefficients stœchiométriques », nécessairement entiers, indiqueraient les nombres de molécules de chaque espèce intervenant dans la réaction. Les coefficients des deux membres assurent que le nombre d'atomes constitutifs est inchangé d'un membre à l'autre, ainsi que le nombre de charges électriques dans le cas d'espèces chargées.

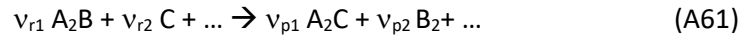
Les *proportions* restent invariantes par changement d'échelle : en réalité l'écriture normalisée est faite en nombre de *moles*, en gardant les mêmes coefficients entiers (ou en fractions simples). Pour pouvoir introduire quantitativement l'énergie de réaction associée, le nombre de moles *doit être fixé* dans l'écriture normalisée de la réaction (et non plus ajustable à un facteur près).

b) Exemple formel

Pour introduire les notations de façon concrète on raisonnera sur un exemple simple purement formel. Les l composants chimique du mélange total sont toujours supposés indicés de 1 à l . De façon générale, une réaction peut ne concerner qu'une partie, comprenant les réactants indicés r_1, r_2, \dots et les produits de réaction indicés p_1, p_2, \dots . On prend en exemple une réaction faisant intervenir deux réactants et deux produits de réaction :



De la forme :



Cette réaction décrit un simple réarrangement des atomes A, B, C. On vérifie que les valeurs choisies pour les coefficients stœchiométriques v_{rk} et v_{pk} aux deux membres assurent la conservation du nombre d'atomes.

Remarquons que le sens indiqué par la flèche pour la réaction est un sens *conventionnel* pour la réaction « directe ». Ceci ne préjuge pas du sens de l'évolution spontanée, qui peut d'ailleurs se faire dans le sens direct ou le sens inverse selon les concentrations. L'appellation réactants ou produits se réfère au sens conventionnel direct, ainsi que la définition ci-dessous de l'énergie de réaction. On verra que c'est le signe de l'énergie de réaction qui permet de connaître le sens de l'évolution spontanée, une énergie nulle correspondant à l'équilibre.

c) Energie de réaction

On se propose de déterminer l'énergie dG échangée lors d'une progression élémentaire de la réaction. A un paramètre sans dimension dx , on peut associer un « avancement élémentaire de la réaction », avec une incrémentation des nombres de mole proportionnels à dx tout en respectant les proportions stœchiométriques, comme résumé dans le tableau suivant :

	Composants	Indices « i »	Coeff. stœchiom.	Potentiel chimique	Nombre de mole n_i	Incréments dn_i
Réactants	A_2B	r_1	$v_{r1} = 2$	μ_{r1}	n_{r1}	$dn_{r1} = -v_{r1}dx$
	C	r_2	$v_{r2} = 2$	μ_{r2}	n_{r2}	$dn_{r2} = -v_{r2}dx$
Produits	A_2C	p_1	$v_{p1} = 2$	μ_{p1}	n_{p1}	$dn_{p1} = v_{p1}dx$
	B_2	p_2	$v_{p2} = 1$	μ_{p2}	n_{p2}	$dn_{p2} = v_{p2}dx$

Tableau A.2 : Progression élémentaire d'une réaction

Les incréments sont négatifs pour les réactants, qui sont consommés par la réaction, et positifs pour les produits de réaction.

D'après la relation générale (A10), on peut en déduire la variation correspondante dG d'énergie interne :

$$[dG]_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i = \{ - (v_{r1}\mu_{r1} + v_{r2}\mu_{r2}) + v_{p1}\mu_{p1} + v_{p2}\mu_{p2} \} dx \quad (A62)$$

On pose les définitions suivantes :

DEFINITION DE L'ENERGIE DE REACTION¹²

$$\left\{ \begin{array}{ll} G_r = \nu_{r1}\mu_{r1} + \nu_{r2}\mu_{r2} + \dots & \text{« Energie des réactants »} \\ G_p = \nu_{p1}\mu_{p1} + \nu_{p2}\mu_{p2} + \dots & \text{« Energie des produits de réaction »} \\ \Delta G = G_p - G_r & \text{« Energie de réaction »} \end{array} \right. \quad (A63)$$

D'où l'écriture de la variation d'énergie interne associée à l'avancement élémentaire dx :

$$dG = \{ G_p - G_r \} dx = \Delta G dx \quad (A64)$$

Comme on l'a indiqué au paragraphe I.1), l'évolution spontanée d'un système à Pression et Température constante se fait dans le sens d'une énergie de Gibbs G décroissante, donc $dG < 0$, dans la mesure où la variation de G se réduit alors à une dissipation irréversible de chaleur¹³. On peut en déduire le **sens d'évolution spontané** de la réaction formelle décrite par (A63) :

$$\begin{array}{ll} \text{Sens direct (} dx/dt > 0 \text{)} : & \text{si } \Delta G < 0 \\ \text{Sens inverse (} dx/dt < 0 \text{)} : & \text{si } \Delta G > 0 \\ \text{Equilibre (} dx/dt = 0 \text{)} : & \text{si } \Delta G = 0 \end{array}$$

2) Relation entre potentiels chimiques à l'équilibre

a) Energie de réaction à l'équilibre

Comme on l'a indiqué au paragraphe I.1), l'évolution spontanée d'un système à Pression et Température constante se fait dans le sens d'une énergie de Gibbs G décroissante : un équilibre correspond donc à une énergie G minimale, donc stationnaire. Pour une évolution élémentaire au voisinage de l'état d'équilibre, on obtient la condition :

$$[dG]_{P,T} = \Delta G dx = 0 \quad (A65)$$

Donc la condition d'équilibre est que l'énergie de réaction soit nulle :

$$\Delta G = 0 \quad (A66)$$

b) Relation entre potentiels chimiques à l'équilibre

En substituant dans ΔG les valeurs de G_r et G_p en fonction des potentiels chimiques on obtient la condition :

$$G_p = \sum_l \nu_{pl}\mu_{pl} = \sum_k \nu_{rk}\mu_{rk} = G_r \quad (A67)$$

¹²INTERPRETATION SIMPLIFIEE DE CES DEFINITIONS. Par référence à une extension fictive du système par un facteur d'échelle infini et d'après (A10), G_r et G_p correspondraient respectivement à la part des réactants et des produits dans l'énergie de Gibbs globale. Leur différence ΔG correspondrait à la transformation « élémentaire » (A51) prise pour $x=1$, interprétée, pour le système infini, comme une transformation totale **à concentrations constantes** des réactants, tels que figurant dans la réaction, en produits de réaction.

¹³ L'énergie calorifique totale échangée inclue également la part réversible TdS , dont le signe dépend du sens de variation de l'entropie : on ne peut pas affirmer a priori que la réaction spontanée est exothermique (sauf si on est sûr que la part irréversible est prépondérante).

Cette relation se prête à une analogie mécanique d'équilibre entre moments de forces (à l'image de l'équilibre d'une balance), par une correspondance :

Force	<->	Potentiel chimique
Bras de levier	<->	Coefficient stœchiométrique

On peut illustrer cette analogie graphiquement pour l'équation chimique introduite en exemple. Dans cet exemple, la relation s'écrit :

$$2 \mu_{r1} + 2 \mu_{r2} = 2 \mu_{p1} + 1 \mu_{p2} \quad (\text{A68})$$

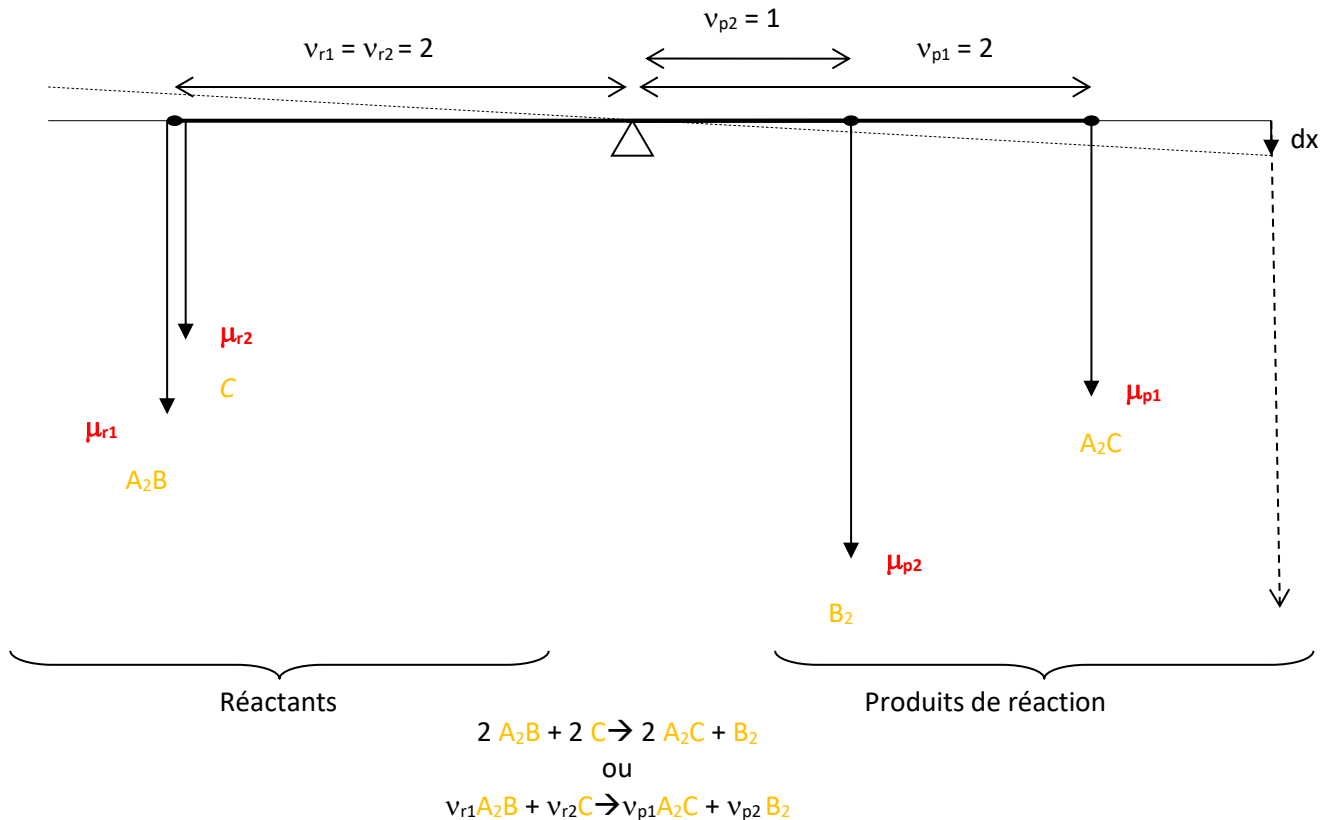
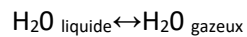


Figure A.1 : Interprétation de la condition d'équilibre pour les potentiels chimique

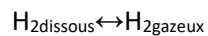
c) Cas particulier important : relation binaire

C'est le cas quand une molécule présente dans une phase se trouve en équilibre avec la même molécule dans une autre phase.

Exemples :



Equilibre liquide/vapeur



Equilibre gaz dissous/ gaz libre

Dans ce cas, le résultat est que le potentiel chimique de la molécule considérée est le même dans les deux phases.

3) Relation entre activités à l'équilibre - Relation de Guldberg et Waage

a) Condition d'équilibre

En utilisant la forme normalisée du potentiel chimique, la relation entre les potentiels chimiques se traduit de façon très automatique en relation entre les activités. En utilisant (A20), la relation écrite sous la forme :

$$\Delta G = G_p - G_r = 0, \quad (A69)$$

devient :

$$\Delta G = \{ \sum_l \nu_{pl} \mu_{pl}^\circ - \sum_k \nu_{rk} \mu_{rk}^\circ \} + RT \{ \sum_l \nu_{pl} \text{Log}(a_{pl}) - \sum_k \nu_{rk} \text{Log}(a_{rk}) \} = 0 \quad (A70)$$

Le premier terme est constant, indépendant des activités ; c'est la valeur que prendrait ΔG si toutes les activités étaient égales à 1 :

$$\Delta G^\circ = \sum_l \nu_{pl} \mu_{pl}^\circ - \sum_k \nu_{rk} \mu_{rk}^\circ \quad (A71)$$

Dans le deuxième terme, on regroupe la somme de logarithmes sous la forme de logarithme d'un quotient, le « quotient réactionnel » QR :

$$\text{Log}(QR) = \text{Log}[(\prod_l a_{pl}^{\nu_{pl}})/(\prod_k a_{rk}^{\nu_{rk}})] \quad (A72)$$

En reprenant sous forme logarithmique la relation (A70), la condition d'équilibre $\Delta G = 0$ est alors équivalente à la relation entre activités :

$$\text{Log}(QR) = \text{Log}[(\prod_l a_{pl}^{\nu_{pl}})/(\prod_k a_{rk}^{\nu_{rk}})] = -\Delta G^\circ/RT \quad (A73)$$

On peut introduire la « constante d'équilibre » K_{eq} par :

$$\text{Log}(K_{eq}) = -\Delta G^\circ/RT \quad \text{soit} \quad K_{eq} = \exp(-\Delta G^\circ/RT) \quad (A74)$$

On retrouve alors la forme classique de la relation entre activités à l'équilibre :

$$QR = (\prod_l a_{pl}^{\nu_{pl}})/(\prod_k a_{rk}^{\nu_{rk}}) = K_{eq} \quad (A75)$$

- QR est appelé quotient réactionnel de la réaction
- K_{eq} est appelée constante d'équilibre

Compte tenu de la dynamique importante de variation possible pour les activités et les constantes d'équilibre, on utilise volontiers une échelle logarithmique **décimale** pour la présentation des résultats numériques. On est ainsi conduit à introduire le p_{Keq} et la forme logarithmique de la condition d'équilibre :

$$\begin{aligned} \log_{10}(QR) &= p_{Ke} \\ \text{avec } p_{Ke} &= \log(K_{eq}) \end{aligned} \quad (A76)$$

b) Relation de Guldberg et Waage

On obtient plus généralement à partir de (A70) l'expression de ΔG en dehors de l'équilibre :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \text{Log}(QR) = RT \text{Log}(QR/K_{eq}), \quad (A77)$$

qui constitue la relation de Guldberg et Waage.

En logarithme décimal,

$$\Delta G = RT \text{Log}(10) \cdot \{ \log_{10}(QR) - p_{Keq} \} \quad (A78)$$

c) Exemples importants

L'objectif est d'illustrer les principes généraux par quelques exemples concrets. Les exemples choisis correspondent en fait en même temps à des aspects importants du fonctionnement de la batterie au Plomb, auxquels on pourra faire référence dans le reste du manuscrit.

Dissociation de l'eau : réaction de base dans le comportement de tout électrolyte aqueux.

Acidités de H₂SO₄ : réactions fondamentales pour analyser le degré de dissociation de l'acide. Dans le domaine de fonctionnement de la batterie au plomb, on verra que l'on se trouve dans le domaine de la première acidité, avec dissociation en ions H⁺ et HSO₄⁻.

Dissolution de PbSO₄ : La masse poreuse de PbSO₄ intervient aux deux électrodes comme intermédiaire incontournable dans le transfert des ions d'une électrode à l'autre. La dynamique de dissolution/cristallisation joue donc un rôle essentiel dans le fonctionnement de la batterie.

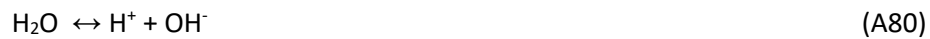
Hydratation de PbO₂ : Exemple de réaction atypique et mal connue, qui pourrait jouer un rôle dans certaines anomalies de fonctionnement. Elle sera évoquée au chapitre 3, au titre de « verrou technologique » dans la modélisation.

Remarque. On rappelle les notations usuelles pour l'activité du composant A et sa concentration normalisée en solution :

$$\begin{cases} \text{Activité de A :} & a_A = |A| \\ \text{Concentration normalisée de A :} & C_A/C_{\text{Ref}} = [A] \end{cases} \quad (\text{A79})$$

Exemple 1 : équilibre de dissociation de l'eau

L'équation de réaction est :



D'après (A69), (A70) :

$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - (\mu_{\text{H}^+}^\circ + \mu_{\text{OH}^-}^\circ) \quad K_{\text{eau}} = \exp(\Delta G^\circ - /RT) \quad (\text{A81})$$

$$QR = |\text{H}^+| |\text{OH}^-| / |\text{H}_2\text{O}| \quad (\text{A82})$$

Soit, en solution diluée, d'après le tableau A.1

$$QR \approx [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (\text{A83})$$

La condition d'équilibre $QR = K_{\text{eau}}$ s'exprime, en solution diluée :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{eau}} \quad (\text{A84})$$

$$\text{Avec } K_{\text{eau}} = 10^{-14} \quad p_{K_{\text{eau}}} = -\log_{10}(K_{\text{eau}}) = 14 \quad (\text{A85})$$

En échelle logarithmique décimale, la condition devient :

$$\log_{10}([\text{H}^+]) + \log_{10}([\text{OH}^-]) = -p_{K_{\text{eau}}} \quad (\text{A86})$$

On rappelle que le pH d'une solution est défini par :

$$p_H = -\log_{10}([\text{H}^+]) \approx -\log_{10}([\text{H}^+]) \quad (\text{A87})$$

La condition d'équilibre (A84) peut donc être mise sous la forme :

$$\log_{10}([\text{OH}^-]) = p_H - p_{K_{\text{eau}}} \quad (\text{A88})$$

Rappelons que pour l'eau pure, avec $[H^+] = [OH^-]$, on obtient ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 p_H = p_{K_{eau}} = 14, \quad \text{donc :} \quad p_H = 7 \\ \text{Pour } p_H < 7 \quad [H^+] > [OH^-], \quad \text{milieu acide} \\ \text{Pour } p_H > 7 \quad [H^+] < [OH^-], \quad \text{milieu basique} \end{array} \right. \quad (A89)$$

Exemple 2 : acidités de H_2SO_4

Un acide s'ionise dans l'eau en libérant des ions H^+ . L'acide sulfurique possède deux niveaux d'ionisation, correspondant aux réactions de dissociation successives suivantes :



Dans la solution acide, on va retrouver les quatre types de composant : H_2SO_4 , H^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} . Pour le fonctionnement de la batterie au Plomb, il sera essentiel de savoir si ce sont les ions HSO_4^- ou SO_4^{2-} qui sont prépondérants.

Pour déterminer les concentrations on dispose des relations d'équilibre associées aux deux équations et des équations de conservation des atomes H et des radicaux SO_4 (une des deux pouvant être remplacée par la condition de neutralité électrique).

Sans détailler le calcul, de façon assez grossière, en désignant par CA la concentration normalisée d'acide mise initialement en solution, on montre ainsi que :

- Si $CA \gg K_1$, l'acide n'est pas dissocié
- Si $CA \ll K_2$, l'acide est totalement dissocié en ions sulfate, $[H^+] = 2[SO_4^{2-}] = 2 CA$
- Si $K_1 \gg CA \gg K_2$, l'acide est totalement dissocié en ions sulfite, $[H^+] = [HSO_4^-] = CA$

C'est ce dernier cas intermédiaire qui correspond aux conditions normales de fonctionnement de la batterie au Plomb (sauf éventuellement en cas de forte décharge, où CA peut devenir voisin de K_2). On peut tout de même appliquer la relation d'équilibre (A89) pour calculer la concentration résiduelle d'ions SO_4^{2-} , en substituant les valeurs approchées $[H^+] \approx [HSO_4^-] \approx CA$. Par simplification il vient :

$$[SO_4^{2-}] \approx K_2 \ll CA \quad K_2 = 0.012 \quad (A92)$$

On vérifie bien que dans les hypothèses où l'on s'est placé, cette concentration est faible par rapport à celle des autres ions.

Exemple 3 : dissolution de PbSO₄

Pb SO₄, solide, se dissous selon la relation :



Si on revient à la batterie au plomb dans la situation CA \gg $K_2 = 0.012$, on a vu par (A92) que la concentration en ion sulfate est à peu près constante $[\text{SO}_4^{--}] \approx K_2 = 0.012$; on en tire d'après (A93)

$$[\text{Pb}^{++}] \approx K_{\text{diss}} / K_2 = 1.08 \cdot 10^{-6} \quad \text{(A94)}$$

On en tire les relations entre concentrations :

$$[\text{Pb}^{++}] \ll [\text{SO}_4^{--}] = K_2 \ll [\text{HSO}_4^-] = \text{CA} \quad \text{(A95)}$$

On verra que dans l'accumulateur au plomb, l'interface aux deux électrodes avec une couche poreuse de PbSO₄ permet de remplacer le transfert inter-électrode des ions Pb⁺⁺ par celui des ions HSO₄⁻, à une concentration qui est donc plus de 10 000 fois supérieure.

Exemple 4 : hydratation de PbO₂

On a pu montrer [1] qu'à l'électrode positive de la batterie au plomb, le dioxyde PbO₂ s'hydrate sous forme de « gel » selon la réaction :



Le gel constitue ainsi une phase intermédiaire aux propriétés mal connues qui s'intercale entre l'électrode proprement dite PbO₂ et l'électrolyte.

- Le gel PbO(OH)₂ se présenterait sous forme de chaînes polymères le long desquelles peuvent se propager les électrons ou les ions H⁺, lui conférant une double conductivité électronique et ionique.
- Une structure lacunaire permet également la diffusion depuis l'électrolyte des molécules d'eau nécessaires à la réaction (A96) à l'interface PbO₂/gel.
- C'est à l'interface entre le gel et l'électrolyte que se passe la réaction globale de réduction de PbO(OH)₂ en Pb⁺⁺ :



IV) Equilibres électrochimiques – Potentiel E pour une demi-cellule

1) Généralisation des résultats précédents aux cas d'équilibres électrochimiques

En présence de charges appartenant à des phases de potentiels différents, on doit simplement remplacer les potentiels chimiques par les potentiels électrochimiques, les résultats se généralisant de façon immédiate :

- Energie de réaction

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{G}_r = \nu_{r1}\tilde{\mu}_{r1} + \nu_{r2}\tilde{\mu}_{r2} + \dots = \sum_k \nu_{rk}\tilde{\mu}_{rk} \text{ « Energie des réactants »} \\ \tilde{G}_p = \nu_{p1}\tilde{\mu}_{p1} + \nu_{p2}\tilde{\mu}_{p2} + \dots = \sum_l \nu_{pl}\tilde{\mu}_{pl} \text{ « Energie des produits de réaction »} \\ \Delta G = \tilde{G}_p - \tilde{G}_r \text{ « Energie de réaction »} \end{array} \right. \quad (A97)$$

- L'énergie de réaction est nulle à l'équilibre $\Delta G = \tilde{G}_p - \tilde{G}_r = 0$ (A98)

- Relation entre potentiels chimiques à l'équilibre. La condition devient :

$$\tilde{G}_p - \tilde{G}_r = \sum_l \nu_{pl}\tilde{\mu}_{pl} - \sum_k \nu_{rk}\tilde{\mu}_{rk} = 0 \quad (A99)$$

- Cette relation se décline en remplaçant les potentiels électrochimiques par leur expression : par opposition au cas précédent elle va cette fois faire intervenir les potentiels de Galvani des différentes phases. C'est cette expression qui va être détaillée dans la suite de ce paragraphe.

Cas particulier : interface métal/métal – Potentiel de Volta en électrocinétique classique

A une interface métal1/métal2, il y a équilibre entre les électrons de part et d'autre de l'interface :

$$e^-_{M1} \leftrightarrow e^-_{M2} \quad (A100)$$

Il y a donc égalité des potentiels électrochimiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\mu}_{e1} = \mu_{e1} + (-Q_e) V_1 \quad \tilde{\mu}_{e2} = \mu_{e2} + (-Q_e) V_2 \\ \tilde{\mu}_{e2} - \tilde{\mu}_{e1} = \mu_{e2} - \mu_{e1} - Q_e(V_2 - V_1) = 0 \\ (-Q_e) \text{ est la charge associée à une mole d'électrons} \\ Q_e = N_{av} q_e = 1 \text{ Faraday } q_e, \text{ charge de l'électron (valeur absolue)} \end{array} \right. \quad (A101)$$

D'où l'expression de la différence de potentiel (ddp) de contact, *entre tensions de Galvani* :

$$\delta V = V_2 - V_1 = (\mu_{e2} - \mu_{e1})/Q_e \quad (A102)$$

Ceci pose a priori problème en électrocinétique « classique » (qui se limite à une conduction purement électronique), où le postulat implicite est que deux points en court-circuit sont au même potentiel ! D'autant plus que μ_e/Q_e (valeur de l'énergie μ_e exprimée en électron volt) peut prendre des valeurs de 2.3 volt pour le potassium à 5,3 volts pour l'or.

En pratique une mesure de différence de potentiel se fait nécessairement le long d'une chaîne fermée de telle sorte que même s'il y a des métaux différents, la somme algébrique des ddp de contact est nulle pour un système en équilibre thermique.

Par contre si la température n'est plus uniforme, la différence de potentiel est effectivement perturbée par deux phénomènes : variation du potentiel chimique en fonction de la température pour un métal donné (effet Thomson, la tension de Galvani n'est plus constante dans le métal) ; variation de la ddp de contact en fonction de la température (effet Pelletier).

La solution appropriée, pour un système isotherme, est de raisonner non pas en potentiel de Galvani V (potentiel électrostatique des électrons à l'intérieur du métal) mais en potentiel de Volta \mathcal{V} , directement dérivé du potentiel électrochimique des électrons, pour lequel la mise en contact des métaux entraîne bien l'équilibre, donc l'égalité, des deux potentiels électrochimiques.

POTENTIEL DE VOLTA ET MESURE DE DDP ENTRE METAUX

$$\mathcal{V} = - \tilde{\mu}_e / Q_e = V - \mu_e / Q_e = V - \Psi_e \quad (\text{A103})$$

$$\Psi_e = \mu_e / Q_e \quad (\text{A104})$$

Ψ_e : représente le potentiel d'extraction d'un électron du métal

\mathcal{V} : potentiel de Volta, s'interprète comme le potentiel électrostatique à la surface extérieure du métal.

Retenons en particulier qu'un voltmètre branché entre deux métaux indique la différence des potentiels **de Volta** entre les métaux

2) Expression de la différence de potentiel pour une demi-cellule électrochimique

Pour une demi-cellule électrochimique, il n'y a que deux phases, donc deux potentiels :

V_M : pour l'électrode métallique

V_S : pour la solution

La conduction dans l'électrode est uniquement électronique : les électrons sont les seules particules chargées apparaissant dans la phase métallique (dans l'écriture de la réaction, le métal apparaît sous forme d'atome neutre), toutes les autres particules chargées appartiennent à l'électrolyte.

Il résulte de ces remarques que le passage du potentiel chimique au potentiel électrochimique se fera en affectant le potentiel V_M aux électrons, le potentiel V_S aux autres particules chargées.

Autre conséquence, c'est la réaction électrochimique qui permet la continuité du courant entre conduction électronique dans le métal et conduction ionique dans la solution, nécessairement relation d'oxydation/réduction, le métal jouant le rôle de donneur d'électron.

a) Écriture conventionnelle de la réaction d'oxydation/réduction

Conventionnellement, cette réaction est écrite dans le sens de la réduction. A côté de l'énergie de réaction, le nombre n d'électrons échangés devient le deuxième paramètre clef. Dans cette écriture conventionnelle, les électrons apparaissent comme réactants mais seront traités à part.

On désignera par Q_{ox} la charge totale portée par les ions de réactants (hors électrons), qui constituent l'état initial oxydé. On désignera de même par Q_{red} la charge portée par les produits de réaction, représentant l'état final réduit.

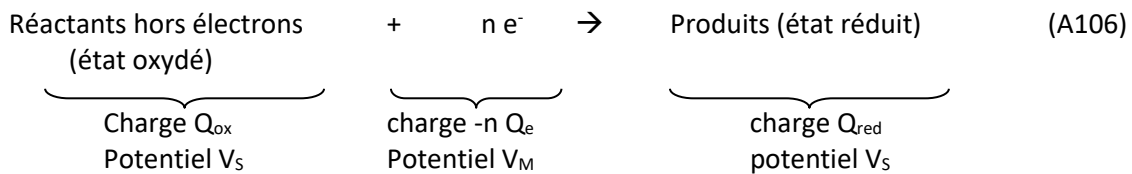
L'équilibre des charges impose que :

$$Q_{ox} - n Q_e = Q_{red}$$

Soit :

$$Q_{ox} - Q_{red} = n Q_e \quad (A105)$$

On obtient finalement l'écriture et les bilans suivants pour la réaction :



Les énergies chimiques peuvent s'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} G_R = G_{ox} + n \mu_e \\ G_P = G_{red} \\ \Delta G = G_P - G_R = G_{red} - G_{ox} - n \mu_e \end{array} \right. \quad (A107)$$

En rajoutant les énergies électrostatiques, on obtient les énergies électrochimiques. D'après le bilan des charges et potentiels de l'encadré (A106), il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{G}_R = G_{ox} + V_S Q_{ox} + n \mu_e - n V_M Q_e \\ \tilde{G}_P = G_{red} + V_S Q_{red} \\ \tilde{\Delta G} = \tilde{G}_P - \tilde{G}_R = \Delta G + n V_M Q_e - V_S (Q_{ox} - Q_{red}) \end{array} \right. \quad (A108)$$

Soit, compte tenu de la condition (A105) d'équilibre des charges ($Q_{ox} - Q_{red} = n Q_e$):

$$\tilde{\Delta G} = \tilde{G}_P - \tilde{G}_R = \Delta G + n Q_e (V_M - V_S) \quad (A109)$$

b) Condition d'équilibre et tension électrochimique de la demi-cellule

La condition d'équilibre est que ΔG soit nul, d'où la relation :

$$\begin{aligned} \Delta G + n Q_e (V_M - V_S) &= 0, & \text{soit :} \\ V_M - V_S &= -\Delta G/nQ_e \end{aligned} \quad (\text{A110})$$

En remplaçant d'après (A107) on obtient la forme :

$$V_M - V_S = (G_{\text{ox}} - G_{\text{red}})/nQ_e + \mu_e/Q_e \quad (\text{A111})$$

Pour comparaison (par un voltmètre) entre demi-cellules relatives à des métaux différents, on a vu que le bon choix est de raisonner en *potentiel de Volta pour les métaux*. On obtient alors :

$$\mathcal{V}_M - V_S = V_M - V_S - \mu_e/Q_e = (G_{\text{ox}} - G_{\text{red}})/nQ_e \quad (\text{A112})$$

On retient finalement cette expression comme définition de la tension d'électrode E par rapport à la solution. En résumé la tension d'électrode E s'introduit selon la démarche suivante :

DEFINITION DE LA **TENSION D'ELECTRODE E**
(demi-cellule électrochimique, échelle thermodynamique¹⁴ « absolue »)

a) $V_M - V_S = -\Delta G / nQ_e = (G_{\text{ox}} - G_{\text{red}})/nQ_e + \mu_e/Q_e$

b) $E = \mathcal{V}_M - V_S = (G_{\text{ox}} - G_{\text{red}})/nQ_e \quad (\text{A113})$

$\mathcal{V}_M = V_M - \mu_e/Q_e$: potentiel de Volta de l'électrode métallique*

* : potentiel électrostatique des électrons libres extérieurs en équilibre avec l'électrode métallique

Considérons une cellule électrochimique constituée de deux demi-cellules de tensions électrochimiques E_1 et E_2 , l'électrolyte étant commun, ou les électrolytes au même potentiel de Galvani. La tension de la cellule, telle que mesurée par un voltmètre, sera alors bien $E_2 - E_1 = \mathcal{V}_{M2} - \mathcal{V}_{M1}$, même si les métaux des électrodes sont différents.

¹⁴ La tension E ainsi définie apparaît comme grandeur conjuguée de la charge $Q = \int Idt$ ayant traversé la demi-cellule. Elle a ainsi un sens au point de vue de la conversion énergétique, contrairement au « potentiel d'électrode » dans l'échelle de l'hydrogène, utilisé conventionnellement (résultant d'un décalage arbitraire d'échelle lié au choix de l'électrode de référence), qui sera introduit au paragraphe suivant.

3) Dépendance de E vis à vis des activités : Equation de Nernst

Dans l'expression (A113), il suffit d'exprimer les énergies chimiques en fonction des potentiels chimiques. Remarquons que dans l'écriture conventionnelle (A106) de l'équation de réaction, l'état oxydé correspond aux réactants (hors électrons), et l'état réduit aux produits de réaction. En adaptant les notations de (A63), on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{ll} G_{ox} = \nu_{ox1}\mu_{ox1} + \nu_{ox2}\mu_{ox2} + \dots = \sum_k \nu_{oxk}\mu_{oxk} & \text{« Energie des réactants oxydés »} \\ G_{red} = \nu_{red1}\mu_{red1} + \nu_{red2}\mu_{red2} + \dots = \sum_l \nu_{redl}\mu_{redl} & \text{« Energie des produits de réaction réduits »} \\ G_{ox} - G_{red} = \sum_k \nu_{oxk}\mu_{oxk} - \sum_l \nu_{redl}\mu_{redl} & \end{array} \right. \quad (A114)$$

En utilisant la forme normalisée (A20) du potentiel chimique, il vient ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} G_{ox} - G_{red} = G_{ox}^\circ - G_{red}^\circ + RT \{ \sum_k \nu_{oxk} \text{Log}(a_{oxk}) - \sum_l \nu_{redl} \text{Log}(a_{redl}) \} \\ \text{Avec :} \\ G_{ox}^\circ - G_{red}^\circ = \sum_k \nu_{oxk}\mu_{oxk}^\circ - \sum_l \nu_{redl}\mu_{redl}^\circ \end{array} \right. \quad (A115)$$

On utilise une démarche similaire à celle du paragraphe I.3.b. En regroupant les logarithmes, on passe d'une forme additive à une forme multiplicative, faisant apparaître un « quotient de réaction », soit QR_E :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Log}(QR_E) = \sum_k \nu_{oxk} \text{Log}(a_{oxk}) - \sum_l \nu_{redl} \text{Log}(a_{redl}) \\ QR_E = \prod_k (a_{oxk})^{\nu_{oxk}} / \prod_l (a_{redl})^{\nu_{redl}} \end{array} \right. \quad (A116)$$

En liaison avec (A115), on obtient finalement la forme :

$$G_{ox} - G_{red} = (G_{ox}^\circ - G_{red}^\circ) + RT \text{Log}(QR_E) \quad (A117)$$

Le premier terme est constant. C'est le quotient réactionnel QR_E qui contient l'influence des activités conformément à (A116). En substituant cette relation dans (A113), on obtient finalement :

EQUATION DE NERNST (en échelle de tension « absolue »)

$$E = E^\circ + RT/nQ_e \text{Log}(QR_E) = E^\circ + kT/nq_e \text{Log}(QR_E) \quad (A118)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E^\circ = (G_{ox}^\circ - G_{red}^\circ)/nQ_e \\ QR_E = \prod_k (a_{oxk})^{\nu_{oxk}} / \prod_l (a_{redl})^{\nu_{redl}} \end{array} \right. \quad (A119)$$

Il y a un parallèle évident entre l'équation de Nernst et la relation de Guldberg et Waage. La relation (A118) aurait pu être établie en substituant simplement l'expression de Guldberg et Waage pour ΔG dans l'expression (A113-a), en adaptant les notations. Le signe moins devant ΔG explique que dans le quotient réactionnel QR_E , se sont les réactants (premier membre de (A106)) qui sont au numérateur contrairement à QR dans (A75).

V) Mesure de E : Electrode de référence et échelle relative \mathcal{E} de l'hydrogène

1) Utilisation d'une électrode de référence – Potentiel normalisé d'électrode

Principe de mesure – Echelle standard de tension relative

Un voltmètre ne peut pas être utilisé directement pour mesurer la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte : le contact entre la borne du voltmètre et l'électrolyte se comporterait comme une demi-cellule électrochimique « incontrôlée ». On la remplace par une « électrode de référence », demi-cellule aux caractéristiques parfaitement définies et reproductibles, qui pourra être :

- L'électrode standard à hydrogène, qui permet de définir une mesure normalisée d'un « potentiel d'électrode » égal, à une constante fixe près, à la différence de potentiel entre électrode et électrolyte. Toutes les données électrochimiques sont exprimées avec cette échelle.
- On utilise souvent en pratique une électrode secondaire d'usage plus commode, donnant une mesure à nouveau décalée d'une constante connue par rapport à l'échelle normalisée.

Pour simplifier, on admettra que l'on sait réaliser un « pont électrolytique idéal », assurant l'égalité des potentiels de Galvani entre l'électrolyte de la cellule étudiée et celui de l'électrode de référence.

2) Electrode standard à hydrogène

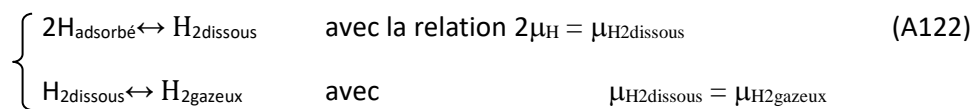
Pour une électrode à hydrogène, la relation de réduction est :



Avec le potentiel électrochimique de la demi-cellule :

$$E_{\text{H}} = (\mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}})/Q_e \quad (\text{A121})$$

En pratique, l'hydrogène adsorbé est en équilibre avec l'hydrogène dissous, lui-même en équilibre avec l'hydrogène de la phase gazeuse :



De façon résumée, la relation est écrite :



Avec le potentiel électrochimique de la demi-cellule :

$$E_{\text{H}} = (\mu_{\text{H}^+} - 1/2 \mu_{\text{H}_{2\text{g}}})/Q_e \quad (\text{A124})$$

Soit, en explicitant en fonction des activités :

$$E_{\text{H}} = (\mu_{\text{H}^+}^\circ - 1/2 \mu_{\text{H}_{2\text{g}}}^\circ)/Q_e + RT/2Q_e \log(|\text{H}^+|^2 / |\text{H}_{2\text{g}}|) \quad (\text{A125})$$

Activité de H^+ : $|\text{H}^+| = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$

γ_{H^+} : coefficient d'activité

$[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+}/C_{\text{R}}$ C_{R} : concentration de référence

Activité de H_{2g} : $|H_{2g}| = \gamma_{H_{2g}}^f (P_{H_2}/P_0)$ $\gamma_{H_2}^f$: coefficient de fugacité

P_0 : pression normale

L'électrode standard à hydrogène correspond à la situation théorique où les activités sont égales à 1:

$$\text{Electrode standard : } \begin{cases} |H^+| = |H_{2gazeux}| = 1 \\ E_H = E_H^\circ = (\mu_{H^+}^\circ - 1/2 \mu_{H_{2gazeux}}^\circ)/Q_e \end{cases} \quad (A126)$$

Ces conditions sont réalisées approximativement si :

$$\begin{cases} P_{H_2}/P_0 = 1 & \text{pression partielle d'hydrogène égale à la pression normale (1 atm)} \\ [H^+] = c_{H^+}/c_R = 1 & \text{concentration d'ions H+ égale à la concentration de référence} \\ & \text{(1 mole /litre)} \end{cases} \quad (A127)$$

On a alors :

$$\begin{cases} |H^+| = \gamma_{H^+} \approx 1 \\ |H_{2gazeux}| = \gamma_{H_2}^f \approx 1 \end{cases} \quad (A128)$$

La perturbation correspondante de E_H peut être déterminée une fois pour toute et corrigée.

En tout état de cause, on suppose la cellule, après correction éventuelle, capable de délivrer la tension E_H° par rapport à la solution (tension de Volta, à courant nul).

3) Echelle de mesure de l'électrode standard à hydrogène. Potentiel standard d'électrode

a) Echelle de l'hydrogène

Comme indiqué en début de ce paragraphe le principe de mesure de la tension E d'une demi-cellule est de former une cellule complète en lui associant la cellule de référence E_H° . La tension de cellule est alors :

$$\mathcal{E} = E - E_H^\circ \quad (A129)$$

Elle peut alors être mesurée par un voltmètre. La valeur de E s'en déduit alors théoriquement par $E = \mathcal{E} + E_H^\circ$, hormis le fait que E_H° n'est pas une « constante universelle » connue. On ne peut que calculer par (A126) une valeur estimée, soit $\langle E_H^\circ \rangle$, avec une précision fonction des avancées en chimie expérimentale. On peut toujours calculer une valeur estimée de E à partir de la meilleure valeur disponible de $\langle E_H^\circ \rangle$:

$$\langle E \rangle = \mathcal{E} + \langle E_H^\circ \rangle, \quad (A130)$$

En pratique, l'usage est de formuler, publier et archiver systématiquement les résultats de mesure dans l'échelle décalée \mathcal{E} , dite échelle de l'électrode standard à hydrogène.

Partant de E , exprimé conformément à (A113) par l'équation de Nernst, la formulation est adaptée à la nouvelle échelle de mesure par simple décalage de la constante, comme indiqué ci-dessous.

b) Equation de NERNST dans l'échelle de l'hydrogène

EQUATION DE NERNST DANS L'ECHELLE DE L'HYDROGENE- POTENTIEL STANDARD D'ELECTRODE

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + RT/nQ_e \text{Log}(QR_E) = \mathcal{E}^\circ + kT/nq_e \text{Log}(QR_E) \quad (\text{A131})$$

$$\begin{cases} \mathcal{E}^\circ = E^\circ - E_H^\circ & \text{potentiel standard d'électrode} \\ QR_E = \Pi_k (a_{\text{oxk}})^{\nu_{\text{oxk}}} / \Pi_l (a_{\text{redl}})^{\nu_{\text{redl}}} & \text{quotient réactionnel} \end{cases}$$

L'usage est de présenter les résultats expérimentaux numériques en logarithme décimal. Le passage se fait selon la correspondance $\text{Log}(x) = \text{Log}(10) \log_{10}(x)$. En pratique, l'équation de Nernst prend finalement la forme :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + V_0/n \log_{10}(QR_E) \quad (\text{A132})$$

$$\begin{cases} V_0 = \text{Log}(10) kT/q_e \\ (V_0 = 60 \text{ mV pour une température de } 25^\circ\text{C}) \end{cases}$$

4) Autres électrodes de référence

En pratique l'électrode à hydrogène est lourde à mettre en œuvre (sinon impossible, en fonction de l'électrolyte). Une variété d'électrodes secondaires est disponible, selon les applications [2]. Ces électrodes peuvent être plus ou moins précises, nécessiter éventuellement une calibration. On doit naturellement introduire un décalage d'échelle en fonction du potentiel standard de l'électrode considérée. On peut citer les suivantes.

Très courantes :

Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{sat} Electrode au calomel saturée (ECS, 0.24 V par rapport à l'ESH)

Ag/Ag₂Cl₂/KCl_{sat} Electrode au chlorure d'argent (0.20 V par rapport à l'ESH)

En présence d'acide sulfurique on préfère [3]:

Hg/Hg₂SO₄,

Ag/Ag₂SO₄ (+38mV versus Hg/Hg₂SO₄)

ANNEXE ELECTROCHIMIE B :

CINETIQUE - MODELISATION

I) Introduction aux aspects cinétiques – Réactions en cascade

1) Introduction aux aspects cinétique d'un système électrochimique

a) Importance des aspects cinétiques

Tout système chimique ou électrochimique est le siège d'un grand nombre de réactions simultanées en interaction complexe. L'analyse ne peut être abordée qu'en utilisant des simplifications, forcément réductrices, fondées sur l'application de quelques grands principes et en délimitant autant que nécessaire un domaine prioritaire d'intérêt : pour nous, les batteries, plus spécifiquement la batterie plomb acide. En particulier on est ainsi dans le cas de systèmes **hétérogènes**, où la plus part des réactions se produisent à *la surface des électrodes* (ou au voisinage) et où les *phénomènes de transport* jouent un rôle fondamental.

L'analyse des phénomènes à l'équilibre envisagée jusqu'ici doit être complétée, dans la mesure où elle ne donne qu'une vision très incomplète du système :

- Dans une chaîne de réactions en cascade, l'équation bilan détermine entièrement l'équilibre : le mécanisme réactionnel détaillé est indifférent.
- Dans une telle cascade, à l'équilibre, les étapes de transfert sont totalement ignorées (par exemple, diffusion des composants dans l'espace inter-électrodes, diffusion des gaz d'hydrolyse dissous)
- Dans le cas de réactions en parallèle, c'est l'aspect cinétique qui détermine l'importance relative des réactions concurrentes (par exemple, importance réelle des réactions dites « secondaires » d'hydrolyse).

b) Notions de réaction élémentaire – Complexe réactionnel

L'échelle naturelle pour l'analyse d'une réaction est évidemment l'échelle atomique : la réaction est un réarrangement des atomes constitutifs des réactants (« complexe » d'atomes) pour former les molécules produit. De façon imagée, il faut rassembler dans la même cellule élémentaire d'interaction $\Delta\psi$ (à l'échelle de la dimension atomique) les molécules de réactants, leur fournir par excitation thermique l'énergie nécessaire pour briser leurs liaisons (état activé du complexe) et permettre ainsi la formation des molécules produit en restituant sous forme thermique l'excès d'énergie.

On peut citer trois approches empiriques tentant de donner une expression quantitative de la vitesse de réaction [2] :

- **Une approche très générale** exprimant qu'à faible déséquilibre ΔG , la vitesse de la réaction globale doit être proportionnelle à $-\Delta G$ ($-\Delta\tilde{G}$ pour une réaction électrochimique). Notons que cette loi entraîne automatiquement la cohérence entre condition d'équilibre statique ($\Delta G = 0$) et condition d'équilibre dynamique (vitesse globale nulle).

- **La loi d'Arrhenius**, qui propose de prendre en compte l'énergie d'activation $w^\#$ par un facteur $\exp(-w^\#/kT)$, traduisant la probabilité d'obtenir l'activation sous l'effet de l'agitation thermique à la température T
- **L'approche à partir de la probabilité de choc entre molécules**. Prenons l'exemple d'une réaction dans un milieu en solution, interprétée à l'échelle atomique :



En fonction de la concentration, la probabilité de trouver une molécule AB dans une cellule élémentaire $\Delta\mathcal{V}$ est $p_{AB} = [AB] \Delta\mathcal{V}$. De même pour la molécule C, $p_C = [C] \Delta\mathcal{V}$. La probabilité de trouver les molécules simultanément est donnée par le produit des probabilités :

$$P_{\mathcal{R}} = p_{AB} p_C = [AB] [C]^2 \Delta\mathcal{V}^3 \quad (A134)$$

Si $\tau(T)$ est la durée moyenne de passage dans la cellule, fonction de la température en raison de l'agitation thermique, le nombre moyens de chocs par unité de temps dans le volume $\Delta\mathcal{V}$, qui détermine la vitesse de réaction, est égal à $P_{\mathcal{R}}/\tau$.

La relation (A134) introduit un concept important, qui est celui de la **molécularité** de la relation élémentaire, qui est le nombre total de molécules, soit mc intervenant dans la réaction. On doit remarquer que les probabilités individuelles sont très faibles : chaque molécule intervenant comme réactant introduit ainsi dans la vitesse un facteur supplémentaire très inférieur à 1. En notant p_0 une valeur moyenne de la probabilité, on trouve ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{\mathcal{R}} \approx p_0^{mc} \\ p_0 : \text{Valeur moyenne de la probabilité} \quad mc : \text{molécularité de la réaction} \end{array} \right. \quad (A135)$$

La vitesse se trouve donc fonction très rapidement décroissante de la molécularité. On considère en pratique qu'il n'existe pas de réaction *élémentaire* de molécularité supérieure à 3 : une réaction de molécularité supérieure à 3 se décompose en une cascade de réactions élémentaires de molécularité plus faible, conduisant à une cinétique plus favorable.

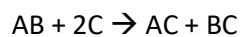
Approfondissement des approches empiriques. Ces approches introduisent des concepts fondamentaux complémentaires. Dans les deux paragraphes suivants, nous allons présenter de façon heuristique une formulation synthétique de la vitesse de réaction, fondée sur la notion de complexe réactionnel et la probabilité « d'activation » du complexe. L'analyse est introduite dans le cas simple des réactions chimiques en milieu homogène ; elle est ensuite généralisée aux réactions électrochimiques (relation de Butler Volmer). Nous pourrions vérifier que les résultats sont cohérents avec les approches empiriques citées.

Les résultats seront directement traduits en termes de modèle équivalent dipolaire, sous forme de réseau d'impédances non linéaires (impédances équivalentes chimiques, ou impédances électrochimiques).

2) Cas de la réaction chimique volumique, en milieu homogène

a) Chemin de réaction et constante de vitesse

On reprend l'exemple (A133) d'une réaction dans une solution homogène :



A l'échelle molaire, on désigne par G_P , G_R et ΔG , respectivement l'énergie des réactants, l'énergie des produits, l'énergie de réaction. On obtient, pour un modèle de solution diluée :

$$\left\{ \begin{array}{l} G_R = \mu_{AB} + 2 \mu_C = G_R^\circ + RT \text{Log}([AB]) + 2RT \text{Log}([C]) \\ G_P = \mu_{AC} + \mu_{BC} = G_P^\circ + RT \text{Log}([AC]) + RT \text{Log}([BC]) \\ \Delta G = G_P - G_R \end{array} \right. \quad (\text{A136})$$

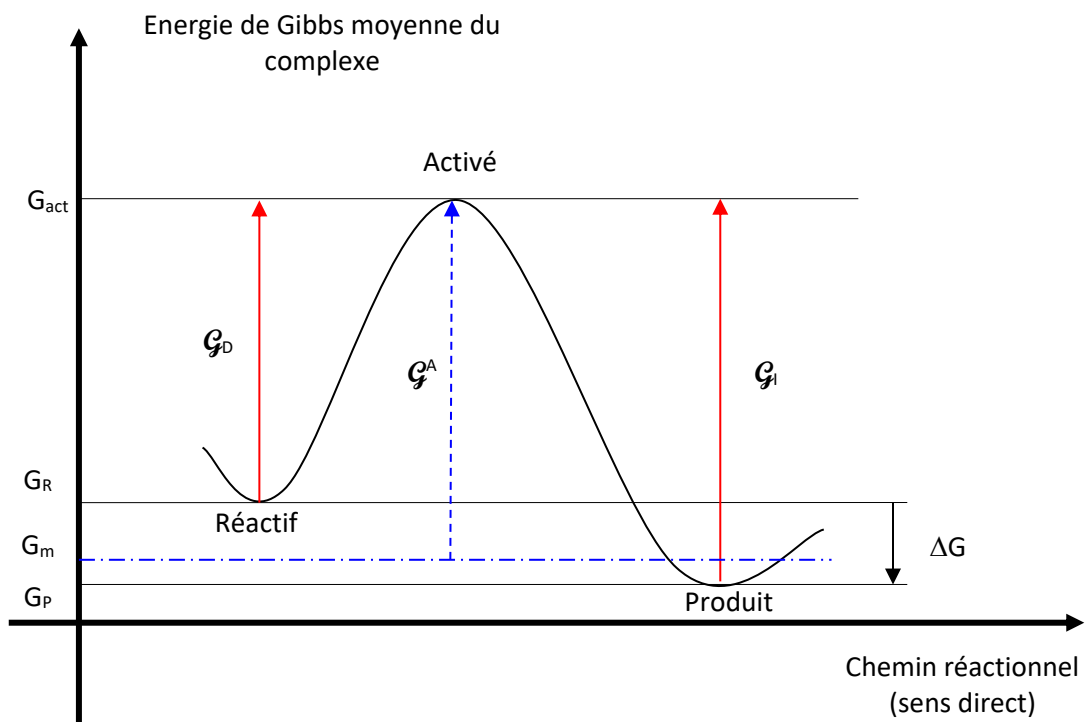
A l'échelle atomique, le complexe réactionnel introduit au paragraphe b) est formé des atomes A, B, C, C, qui peut exister sous la forme « Réactif » {AB, C, C}, sous la forme « Produit » {AC, BC}, ou sous une forme atomique transitoire « activée » {A, B, C, C}, avec les énergies *molaires* moyennes (on garde l'échelle molaire par cohérence avec le choix fait dès le départ dans tout le mémoire) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Forme Réactif} & G_R = G_R^\circ + RT \text{Log}([AB][C]^2) \\ \text{Forme Produit} & G_P = G_P/N_{Av} = g_P^\circ + kT \text{Log}([AC][BC]) \\ \text{Forme Activée} & G_{act} > G_R, G_P \end{array} \right. \quad (\text{A137})$$

Les énergies G_R , G_P , G_{act} peuvent aussi s'interpréter comme le « potentiel chimique¹⁵ du complexe » dans ses différents états (qui prend en compte les interactions avec le solvant et les autres solutés). La forme activée est une étape transitoire commune aux réactions directe et inverse ; l'énergie G_{act} est supérieure aux énergies G_R et G_P dans la mesure où elle suppose la rupture des liaisons moléculaires correspondantes.

Le chemin réactionnel correspondant aux réactions directe et inverse est illustré figure A2, avec les énergies de Gibbs d'activation correspondantes :

$$G_D = G_{act} - G_R \quad \text{et} \quad G_I = G_{act} - G_P. \quad (\text{A138})$$



¹⁵ Rappelons que le potentiel chimique d'une molécule représente l'énergie de Gibbs de cette molécule au sein du mélange (énergie moyenne, à l'échelle molaire).

Figure A.2 : Illustration du mécanisme interne de réaction par activation du complexe

Comme à l'habitude, l'analyse est transposée à l'échelle macroscopique, en raisonnant en moles. La probabilité d'activation thermique du complexe est en $\exp(-\Delta G/RT)$. Pour une réaction homogène en volume, on fait plus précisément l'hypothèse que ce facteur représente à une constante multiplicative près le nombre de complexes transformé par seconde.

On obtient ainsi l'expression des vitesses de réaction dans les sens direct et inverse, **comme flux de moles de complexes transformés** (homogènes à un nombre de moles par seconde) :

$$\Phi_D = A \exp(-(G_{act} - G_R)/RT) \quad \Phi_I = A \exp(-(G_{act} - G_P)/RT) \quad (A139)$$

Et la relation bilan :

$$\Phi = \Phi_D - \Phi_I = A \{ \exp(-(G_{act} - G_R)/RT) - \exp(-(G_{act} - G_P)/RT) \} \quad (A140)$$

Nous allons confronter ce résultat aux approches empiriques du paragraphe b).

Si on explicite G_R d'après A(138), par exemple dans l'expression de Φ_D , il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_D = A \exp(-(G_{act} - G_R^\circ)/RT) \cdot \exp(-1/RT(RT \text{ Log}([AB][C]^2))), \\ \Phi_D = A \exp(-G_D^\circ/RT) \cdot [AB][C]^2 \end{array} \right. \quad \text{soit:} \quad (A141)$$

On constate que :

- on retrouve la dépendance vis-à-vis des concentrations de la relation (A135) reliée aux probabilités de choc entre molécules du complexe,
- il se rajoute un terme exponentiel d'activation conforme la loi d'Arrhenius.

On pourrait naturellement raisonner sur la réaction inverse, qui conduirait, au lieu de (A141) à :

$$\Phi_I = A \exp(-G_I^\circ/RT) \cdot [AC][BC], \quad (A142)$$

avec les conclusions symétriques.

Pour relier la vitesse globale A(140) cette fois à ΔG , on peut exprimer G_R et G_P en fonction de $\Delta G = G_P - G_R$ et d'une *moyenne pondérée* $G_m = \alpha G_P + \beta G_R$, avec $\alpha + \beta = 1$. On obtient ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} G_m = \alpha G_R + \beta G_P \quad (\alpha + \beta = 1) \\ G_R = G_m - \alpha \Delta G \\ G_P = G_m + \beta \Delta G \end{array} \right. \quad (A143)$$

En substituant dans (A139) on obtient¹⁶ :

¹⁶ Les paramètres α et β traduisent la façon dont la variation globale ΔG de potentiel chimique se répartit entre produits et réactants, pour chaque application, en fonction de l'avancement de la réaction.

$$\Phi = A \cdot \exp(-(G_{\text{act}} - G_m)/RT) \{ \exp(-\alpha \Delta G/RT) - \exp(\beta \Delta G/RT) \} \quad (\text{A144})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{D'où, en posant} \quad \mathcal{G}^A = G_{\text{act}} - G_m \\ \Phi = A \cdot \exp(-\mathcal{G}^A/RT) \{ \exp(-\alpha \Delta G/RT) - \exp(\beta \Delta G/RT) \} \end{array} \right. \quad (\text{A145})$$

- En développant les exponentielles pour ΔG petit on obtient le développement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G \rightarrow 0 \\ \Phi \approx (A/RT) \cdot \exp(-\mathcal{G}^A/RT) \cdot (-\Delta G) \end{array} \right. \quad (\text{A146})$$

On retrouve bien cette fois la loi empirique de proportionnalité de la vitesse à $-\Delta G$ (et la loi d'Arrhenius).

b) Normalisation de la vitesse de réaction

Pour un système chimique homogène en volume, la vitesse de réaction va être proportionnelle au volume réactionnel V . Pour obtenir l'invariance d'échelle des résultats, on est conduit à normaliser les paramètres extensifs : le paramètre d'avancement x de la réaction élémentaire considérée, est ramené à l'unité de volume de la solution, soit $x^v = x/V$. On se propose de faire la relation entre dx^v/dt et la vitesse de réaction telle qu'introduite en (A139), (A140).

Comme on l'a déjà rappelé, on se place à l'échelle macroscopique en raisonnant en moles, mais **par unité de volume**.

- $x = 1$ représente la transformation d'une mole de complexe pour l'unité de volume.
- $\phi^v = dx/dt$ représente donc le nombre normalisé de moles de complexe transformé par seconde et pour l'unité de volume
- les coefficients stœchiométriques ν_j correspondent aux nombre de *moles de particules* atomique du complexe. Le nombre normalisé de moles de particules correspondantes transformées par seconde est ainsi donné en fonction de ces coefficients par $\phi^v \cdot \nu_j$.

On vérifie que $\phi^v = dx/dt$ correspond bien à la notion de vitesse telle qu'introduite en (A139), (A140), mais transposée pour l'unité de volume :

VITESSE DE REACTION VOLUMIQUE NORMALISEE

$$\phi^v = dx/dt \quad (\text{A147})$$

x : paramètre d'avancement de la réaction élémentaire (rapportée à un **volume unité**)
 ϕ^v : nombre de mole de complexes transformé par seconde (et **par unité de volume**)

- En milieu homogène, la grandeur normalisée associée au nombre total n_i de môles de particules est la concentration $c_i = n_i/V$. Le nombre de moles de particules « i » correspondantes transformées par seconde (et par unité de volume) est ainsi donné par :

$$1/V \, dn_i/dt = dc_i/dt = \nu_j \, dx/dt \quad (\text{A148})$$

où la vitesse $\phi^v = dx/dt$ est elle-même reliée aux potentiels chimiques, donc aux concentrations par les relations (A139), (A140).

- L'ensemble de ces relations, écrites pour les différentes réactions chimiques dont il est le siège, constituent le système d'équations différentielles régissant l'évolution du système chimique, pour des conditions initiales données.

c) Introduction d'une représentation dipolaire – Impédances équivalentes chimiques

Une modélisation sous forme dipolaire peut être introduite pour tout couple de grandeurs thermodynamiques intensive et extensives conjuguée, sur le modèle du couple {tension, courant dq/dt } pour les dipôles électriques. Ici, c'est le couple {potentiel chimique, vitesse de réaction dx/dt } auquel on s'intéresse. Notons que d'autres approches de la modélisation des systèmes énergétiques existent, par exemple la représentation énergétique macroscopique (REM) [4], inspirée de la philosophie du Graphe Informationnel Causal (GIC) [5]. On peut citer un exemple d'application de la REM à la pile à combustible [6]. La démarche GIC a l'avantage d'orienter l'analyse vers un découpage fonctionnel modulaire, avec la mise en évidence de chaînes causales d'action et de réaction, démarche bien adaptée à une meilleure interprétation du fonctionnement d'un système, en particulier en vue de la commande, ou de l'intégration à un système plus vaste. La modélisation dipolaire, sous forme « d'impédances chimiques équivalente » a cependant été retenue ici, pour sa simplicité et l'aspect familier (en particulier pour un lecteur issu du Génie électrique), sans avoir à introduire tout un formalisme spécifique. Notons que la souplesse et le potentiel de la représentation dipolaire sont souvent sous-estimés (Notion de convertisseur idéal, décomposition du réseau en quadripôles, avec chaînes d'action et réaction, passage à une représentation d'état, ...).

Cette analogie dipolaire permet d'introduire la notion d'impédance chimique équivalente (résistance équivalente et capacité équivalente non linéaires), mais aussi la notion de « transformateur parfait ». Au paragraphe II on introduira aussi la notion de « convertisseur idéal » entre grandeurs chimiques et grandeurs électrique : cette notion permet une conversion automatique du réseau d'impédances chimiques équivalentes en réseau d'impédances électrochimiques, outil essentiel dans l'analyse expérimentale d'un système électrochimique.

Nous détaillons cette analogie dans le tableau A.3 ci-dessous.

GRANDEURS ELECTRIQUES		GRANDEURS CHIMIQUES	
Variables extensives			
Charge :	q <i>coulomb</i>	avancement de la réaction :	x <i>mole</i>
Courant :	$i = dq/dt$ <i>ampère</i>	vitesse de réaction :	$\phi = dx/dt$ <i>mole par seconde</i>
Variables intensives conjuguées			
Tension :	V <i>volt</i>	potentiel chimique :	μ <i>Joule par mole</i>
Energie et puissance			
Energie électrique	$W = q V$, $dW = V dq$ <i>joule</i>	Energie de Gibbs	$G = x \mu$, $dG = \mu dx$ <i>joule</i>
	$P = dW/dt = V i$ <i>watt</i>		$P = dG/dt = \mu \phi$ <i>watt</i>

Tableau A.3 : Dualité grandeurs électriques-grandeurs chimiques

Notons que les *impédances chimiques* équivalentes introduites *ne sont pas* homogènes à des *impédances électriques* (résistances et capacités) analogues¹⁷.

¹⁷ Au paragraphe III nous introduirons pour la diffusion une approche différente, en associant par des correspondances biunivoque à un couple physico-chimique (concentration, flux) un couple (courant, tension).

d) Impédances équivalentes associées à la réaction chimique élémentaire

Nous allons ainsi évoquer la modélisation de la relation entre la vitesse de réaction ϕ et la différence de potentiel chimique $\mu = G_R - G_P$ sous forme d'une résistance non linéaire équivalente¹⁸, la modélisation de la relation entre la concentration c_i et le potentiel chimique μ_i sous forme d'une capacité non linéaire équivalente, la modélisation de l'interface entre les capacités de stockage et les potentiels chimiques μ_R et μ_P par quadripôles convertisseurs parfaits.

Relation entre vitesse de réaction et potentiel chimique (Résistance équivalente)

La modélisation est immédiate, à partir des correspondances introduites dans le tableau et de la relation, compte tenu de (A209) et $\mu = G_R - G_P = -\Delta G$:

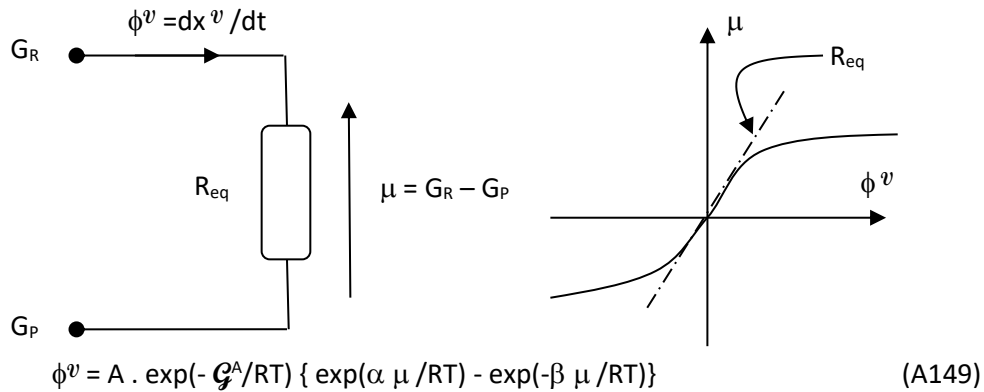


Figure A.3 : Relation $\mu(\phi)$ entre le potentiel chimique $\mu = -\Delta G$ et la vitesse de réaction ϕ interprétée comme une résistance équivalente non linéaire

La puissance $P = \mu \cdot \phi^v = -\Delta G \, dx^v/dt$ correspond à la diminution d'énergie interne, intégralement dissipée de façon irréversible sous forme de chaleur dans le dipôle équivalent.

La relation $\mu(\phi^v)$ constitue la caractéristique de la résistance non linéaire équivalente. Au voisinage de l'équilibre $\mu=0$ cette relation admet un développement linéaire sous la forme :

$$\begin{cases} \mu = R_{\text{equ}} \phi^v \\ (d\phi^v/d\mu)_0 = A \exp(-\mathcal{G}^A/RT) \cdot (\alpha + \beta) / RT = A/RT \exp(-\mathcal{G}^A/RT) \end{cases}$$

$$\text{Soit :} \quad R_{\text{equ}} = (d\mu/d\phi^v)_0 = (RT/A) \cdot \exp(\mathcal{G}^A/RT) \quad (\text{A150})$$

Relation entre concentration c_i et potentiel chimique μ_i (capacité équivalente)

On se place dans le cas idéal de solution diluée où $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \log(c_i/c_R)$. Pour le nombre de moles « i » stocké par unité de volume on retrouve la concentration, $c_i = n_i/V$. Dans ces conditions,

La relation entre flux et concentration se traduit alors par une relation entre grandeurs électriques équivalentes, sous forme d'une impédance électrique.

¹⁸ Comme on l'a déjà dit, G_R, G_P s'interprètent plutôt comme *potentiel chimique* du complexe réactionnel, *l'énergie de Gibbs* associée à la quantité δx de complexe étant, pour les réactifs par exemple, $\delta G = G_R \delta x$. L'ambiguïté entre énergie et potentiel chimique vient du fait que δx (nombre de moles) est une quantité purement numérique, sans dimension. On gardera les notations G_R, G_P , alors qu'il aurait été plus logique d'utiliser μ_R, μ_P .

$dc_i/dt = dx_i^v/dt$ représente le courant entrant dans le dipôle, d'où la modélisation sous forme de capacité non linéaire équivalente, comme indiqué figure A.4.

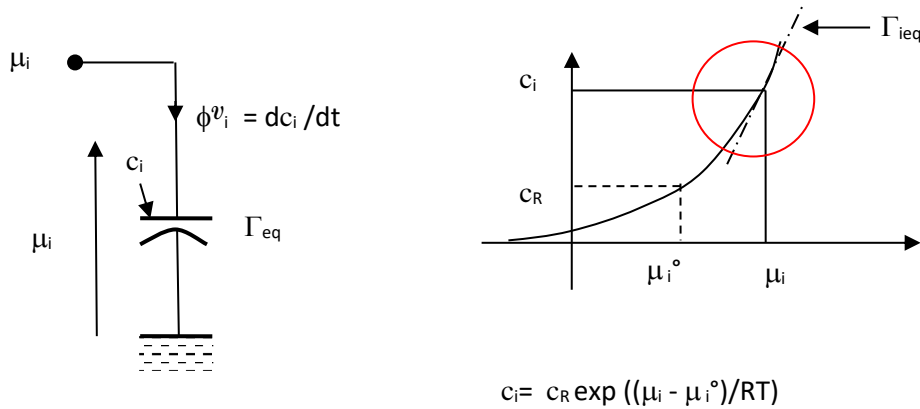


Figure A.4 : Relation $c_i(\mu_i)$ entre la concentration ϕ_i et le potentiel chimique μ_i interprétée comme une capacité équivalente non linéaire

La puissance entrante $P_i = \mu_i \cdot \phi_i^v$ correspond à l'augmentation de l'énergie interne $\mu_i \cdot c_i$ associée à la réserve de composant chimique « i ».

La relation $c(\mu)$ constitue la caractéristique de la capacité non linéaire équivalente. Au voisinage du point de fonctionnement (μ_i, c_i) cette relation admet un développement incrémental linéaire sous la forme :

$$\begin{cases} \delta c_i = \Gamma_{ieq} \delta \mu_i \\ \text{Avec :} & \Gamma_{ieq} = dc_i / d\mu_i = c_i / RT \end{cases} \quad (A151)$$

Interface entre les capacités de stockage et le dipôle réactionnel.

Cette interface est la transcription des relations (relatives à la relation élémentaire), pour les réactants :

$$\begin{cases} G_R = \nu_{R1}\mu_{R1} + \dots + \nu_{RK}\mu_{RK} \text{ et :} \\ \phi_{R1}^v = \nu_{R1}\phi^v, \quad \dots, \quad \phi_{RK}^v = \nu_{RK}\phi^v, \end{cases} \quad (A152)$$

et les relations analogues pour les produits (avec des sens de courant inversés) :

$$\begin{cases} G_P = \nu_{P1}\mu_{P1} + \dots + \nu_{PK}\mu_{PK} \text{ et :} \\ \phi_{P1}^v = \nu_{P1}\phi^v, \quad \dots, \quad \phi_{PK}^v = \nu_{PK}\phi^v, \end{cases} \quad (A153)$$

Ces relations peuvent être traduites par des quadripôles « transformateurs parfaits » (conservant la puissance) de rapport m (avec la substitution $m \rightarrow \nu_i$ par les coefficients stœchiométriques) selon le modèle suivant :

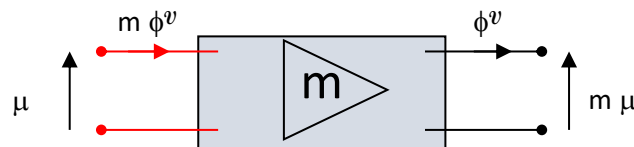


Figure A.5 : Modèle de « transformateur parfait » de rapport m pour le couple potentiel chimique/vitesse de réaction

Pour l'ensemble des relations (A152), (A153), en rajoutant les capacités équivalentes de stockage et la résistance équivalente réactionnelle, on obtient le schéma équivalent complet de la figure A.6.

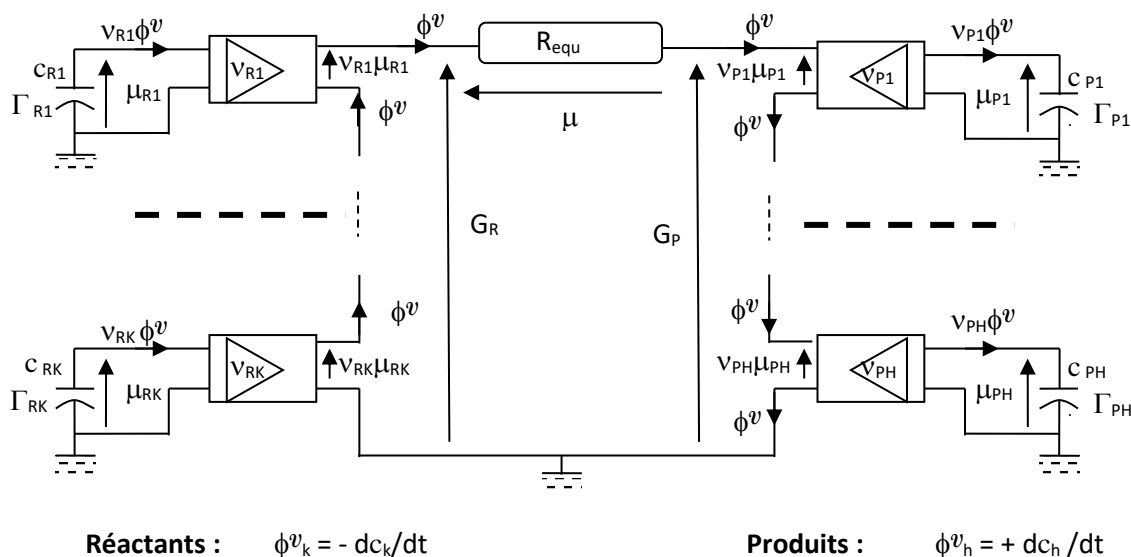


Figure A.6 : Schéma équivalent complet du processus de réaction (en milieu homogène)

3) Cas homogène : exemple de réactions en cascade simple

a) Exemple théorique et schéma équivalent

Pour illustrer l'application de la méthode de raisonnement par dipôles équivalent, on prendra un exemple de décomposition d'une réaction globale de molécularité élevée en réactions élémentaires. Soit la réaction :



On suppose qu'elle se décompose en cascade de réactions élémentaires, pouvant être décrite par le modèle de la figure A.7 :



Cette décomposition fait apparaître deux composés intermédiaires AB^* et ABC^* qui ne figuraient pas dans la réaction globale. On fera l'hypothèse que ces composants sont très « actifs », c'est-à-dire que leurs potentiels chimiques standards sont élevés, et que les vitesses des réactions (2) et (3) sont très supérieures à celle de la réaction (1), ce qui peut se traduire en termes de résistance équivalentes au voisinage de l'équilibre R_{equ} :

$$\mu_{AB^*}^\circ, \mu_{ABC^*}^\circ \gg \mu_A^\circ, \mu_B^\circ, \mu_C^\circ, \mu_D^\circ, \mu_{ABCD}^\circ \tag{A156}$$

$$R_{eq1} \gg R_{eq2}, R_{eq3} \tag{A157}$$

Les coefficients stœchiométriques dans toutes les réactions sont égaux à 1, ce qui simplifie le raisonnement. En combinant les schémas équivalents (déduts de la figure A.6) pour les trois réactions élémentaires, on arrive sans difficulté au schéma global de la figure A.7.

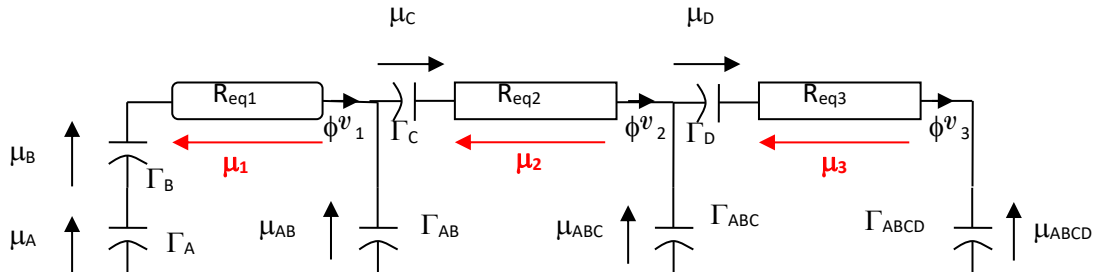


Figure A.7 : Décomposition de la réaction globale en réactions élémentaires

Notons que la capacité équivalente Γ_{AB} est partagée par les réactions (1) et (2). Elle est parcourue par le flux $\phi_1 - \phi_2$. De même, la capacité équivalente Γ_{ABC} est partagée par les réactions (2) et (3) et parcourue par le flux $\phi_2 - \phi_3$. Nous allons examiner à partir de ce schéma trois situations importantes, dont nous pourrions tirer des conclusions de portée générale : l'équilibre, une approximation d'évolution pseudo-stationnaire, et le comportement incrémental par rapport à l'état stationnaire.

b) Equilibre et évolution pseudo-stationnaire

➤ *Situation d'équilibre.* L'équilibre est obtenu si :

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 0 \quad (\text{A158})$$

Cette condition peut être remplacée par trois équations équivalentes :

$$\mu_A + \mu_B + \mu_C + \mu_D = \mu_{ABCD} \quad (\text{A159})$$

$$\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B \quad (\text{A160})$$

$$\mu_{ABC} = \mu_A + \mu_B + \mu_C \quad (\text{A161})$$

La première (A159) est la relation d'équilibre de la réaction globale. Les deux autres vont permettre d'accéder aux concentrations à l'équilibre des espèces AB^* et ABC^* . Pour simplifier, on supposera que les réactants A, B, C, D ont été introduits à des concentrations voisines de la concentration normale, si bien que $\mu_A \approx \mu_A^\circ$, $\mu_B \approx \mu_B^\circ$, $\mu_C \approx \mu_C^\circ$, $\mu_D \approx \mu_D^\circ$. De (A160) on tire :

$$\mu_{AB} = \mu_{AB}^\circ + RT \text{Log}([AB]) \approx \mu_A^\circ + \mu_B^\circ \quad (\text{A162})$$

On en déduit la concentration réduite de l'espèce AB^* . Compte tenu de l'hypothèse (A156) concernant l'hyperactivité des espèces AB et ABC, on obtient :

$$[AB] \approx \exp(-(\mu_{AB}^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ)/RT) \ll 1 \quad (\text{A163})$$

Par le même raisonnement, à partir de (A161) on obtiendrait :

$$[ABC] \approx \exp(-(\mu_{ABC}^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ - \mu_C^\circ)/RT) \ll 1 \quad (\text{A164})$$

On peut conclure que le fait de supposer les espèces intermédiaires très actives entraîne que leurs concentrations à l'équilibre est très faible.

La valeur des concentrations a une répercussion immédiate sur les valeurs des capacités du schéma équivalent de la figure A.7, compte tenu de (A151) :

$$\begin{aligned} \Gamma_{eqX} &= C_X/RT = [X] C_R/RT, & \text{donc :} \\ \Gamma_{AB}, \Gamma_{ABC} &\ll \Gamma_A, \Gamma_B, \Gamma_C, \Gamma_D, \Gamma_{ABCD} \end{aligned} \quad (A165)$$

Approximation d'évolution pseudo stationnaire.

L'hypothèse (à vérifier) est que, à partir de conditions initiales quelconques, l'évolution va rapidement se stabiliser vers un régime pseudo stationnaire satisfaisant la relation approchée :

$$\phi^v_1 \approx \phi^v_2 \approx \phi^v_3 = \phi^v \quad (A166)$$

où la vitesse ϕ correspond à l'avancement moyen de la réaction globale. Ceci revient, dans la schéma de la figure A.7 à supposer négligeable les courants $\delta\phi^v$ dérivés par les capacités équivalentes Γ_{AB} et Γ_{ABC} . En supprimant ces dérivations et en regroupant les éléments en série, on obtient le schéma équivalent correspondant à l'hypothèse pseudo-stationnaire indiqué figure A.8.

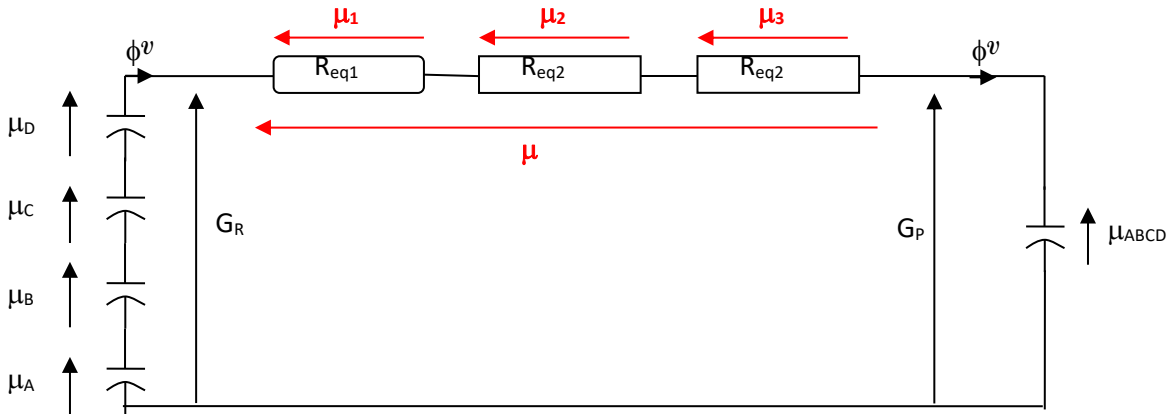


Figure A.8 : Schéma équivalent simplifié dans l'hypothèse pseudo-stationnaire

On obtient en fait un schéma analogue au schéma de la figure A.6 pour une réaction élémentaire, transposé à la réaction composée globale (cas de coefficients stœchiométriques tous égaux à 1) avec une résistance équivalente qui serait la somme des résistances des réactions élémentaires :

$$R_{eq} = R_{eq1} + R_{eq2} + R_{eq3} \approx R_{eq1} \quad (A167)$$

On retrouve le fait que c'est la réaction la plus lente (résistance équivalente la plus élevée, compte tenu de l'hypothèse (A157)) qui impose la vitesse de la réaction globale.

Concernant la validité de l'hypothèse de stationnarité, elle découle de la relation (A165) entre les capacités équivalentes. En notant Γ l'ordre de grandeur commun de $\Gamma_A, \Gamma_B, \Gamma_C, \Gamma_D, \Gamma_{ABCD}$ on arrive facilement à la conclusion¹⁹ que $\delta\phi_{AB}/\phi$ est de l'ordre de Γ_{AB}/Γ , de même $\delta\phi_{ABC}/\phi$ est de l'ordre de Γ_{ABC}/Γ , d'où la justification de l'approximation :

¹⁹ Pour une capacité Γ_X quelconque, le flux ϕ_X est donné en fonction du potentiel μ_X par : $\phi_X = \Gamma_X d\mu_X/dt$. Par application aux capacités $\Gamma_A, \Gamma_B, \Gamma_C, \Gamma_D, \Gamma_{ABCD}$ parcourues par le même flux +/- ϕ , on conclue que les dérivées des potentiels chimiques sont du même ordre de grandeur $|d\mu_X/dt| \propto \phi/\Gamma$. Cet ordre de grandeur est valable aussi pour les potentiels chimiques μ_{AB} et μ_{ABC} , qui se déduisent des précédents par combinaison linéaire avec des coefficients voisins de un. Pour $\delta\phi_{AB}$ par exemple, on obtient ainsi :

$$\delta\phi_{AB} = \Gamma_{AB} d\mu_{AB}/dt \propto \Gamma_{AB} (\phi/\Gamma), \quad \text{d'où} \quad \delta\phi_{AB}/\phi \propto \Gamma_{AB}/\Gamma$$

$$\delta\phi_{AB}/\phi \propto \Gamma_{AB}/\Gamma \ll 1 \quad \delta\phi_{ABC}/\phi \propto \Gamma_{ABC}/\Gamma \ll 1 \quad (\text{A168})$$

c) *Ecart au régime pseudo-stationnaire*

Comportement incrémental par rapport au cas pseudo stationnaire.

On s'intéresse au retour à « l'équilibre » en présence de perturbations $\Delta\mu_{AB}$ et $\Delta\mu_{ABC}$ des potentiels chimiques des composants AB* et ABC* par rapport au régime pseudo-stationnaire. Partant du schéma de la figure A.7, on peut faire des simplifications radicales pour ce comportement transitoire, de très courte durée comme on va le voir : pendant la durée du transitoire, la variation des potentiels chimiques $\mu_A, \mu_B, \mu_C, \mu_D, \mu_{ABCD}$ aux bornes des capacités de l'ordre de G est négligeable. Le schéma équivalent transitoire se réduit aux trois résistances équivalentes et aux capacités équivalentes Γ_{AB} et Γ_{ABC} .



Figure A.9 : Schéma équivalent transitoire

Compte tenu de l'hypothèse $R_{eq1} \gg R_{eq2}, R_{eq3}$, R_{eq1} n'aura qu'un rôle négligeable. En analyse très sommaire (en ignorant le couplage entre capacités) la capacité Γ_{ABC} se décharge dans la résistance R_{eq3} et la capacité Γ_{AB} dans la résistance $R_{eq2}+R_{eq3}$, d'où les deux constantes de temps :

$$\tau_{AB} = (R_{eq2}+R_{eq3}) \Gamma_{AB} \quad \text{et} \quad \tau_{ABC} = R_{eq3} \Gamma_{ABC} \quad (\text{A169})$$

Ces constantes de temps sont très courtes par rapport à celle du régime pseudo-stationnaire de la figure A.8 : $\tau_{stn} \approx R_{eq1}\Gamma$. En effet, à la fois :

$$R_{eq1} \gg R_{eq2}, R_{eq3} \quad \text{et} \quad \Gamma \gg \Gamma_{AB}, \Gamma_{ABC}$$

II) Cas de la réaction électrochimique (hétérogène)

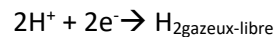
1) Adaptation des concepts du cas homogène

a) Caractéristiques du milieu hétérogène - Exemple

Pour un milieu hétérogène, en particulier en présence de réactions localisées ou d'apports extérieurs de composants chimiques, il apparaît des phénomènes de transport des réactifs, qui peuvent prendre une part déterminante dans la cinétique de réaction.

- Comme « réactions localisées », c'est ici au cas des réactions électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte que l'on s'intéresse.
- A l'équilibre, on retrouve des paramètres uniformes dans chaque phase, par exemple les concentrations c_i .
- Hors équilibre la valeur des paramètres dépend du point M dans l'électrolyte et du temps, soit concernant la concentration, une fonction $c_i(M,t)$, au lieu de $c_i(t)$. On utilisera autant que possible un modèle simplifié à une dimension $c_i(z,t)$, z désignant la distance à l'électrode.
- Parallèlement, sauf mention contraire explicite, on supposera la surface S constante et les concentrations $c_i(0,t)$ et la vitesse de réaction *uniformes sur toute la surface S de l'électrode*.

Exemple. Une réaction globale d'oxydoréduction, même d'aspect basique, peut ainsi en fait se décomposer en une cascade de réactions chimiques, électrochimique, et d'étapes de transport. Un bon exemple est donné par la réduction des ions H^+ pour former du dihydrogène H_2 . La réaction globale de réduction est en général écrite et comprise sous la forme :



En réalité, la réaction électrochimique globale peut se décomposer en multiples étapes élémentaires, dont une seule de nature électrochimique²⁰ :

- | | |
|---|--|
| { | (1) Diffusion des ions H^+ vers l'électrode
$H^+_{\text{volume}} \rightarrow H^+_{\text{électrode}}$ |
| | (2) Réduction de l'ion H^+
$H^+_{\text{électrode}} + e^- \rightarrow H_{\text{ads}}$ |
| | (3) Dés-adsorption de l'électrode
$2H_{\text{ads}} \rightarrow H_{2\text{dissous-électrode}}$ |
| | (4) Diffusion de H_2 dissous de l'électrode à l'interface avec l'atmosphère
$H_{2\text{dissous-électrode}} \rightarrow H_{2\text{dissous-interface}}$ |
| | (5) Transition dissous/gazeux à l'interface
$H_{2\text{dissous-interface}} \rightarrow H_{2\text{gazeux-interface}}$ |
| | (6) Diffusion vers l'atmosphère libre
$H_{2\text{gazeux-interface}} \rightarrow H_{2\text{gazeux-libre}}$ |

Dans cette cascade de réactions, les plus lentes sont la réaction électrochimique élémentaire (2), mais surtout l'étape (4) de diffusion de l'hydrogène dissous²¹.

²⁰ La réaction globale bi-électronique comprend ainsi deux réactions parallèles identiques mono-électroniques, suivi de la réunion des deux atomes adsorbés (réaction de Tafel). Un mécanisme concurrent proposé par Heyrovsky [ref électrochimie] propose une cascade de deux réactions mono-électroniques différentes : la réaction ($m=2$) $H^+_{\text{électrode}} + e^- \rightarrow H_{\text{ads}}$, suivie de ($m=3$) : $H^+_{\text{électrode}} + H_{\text{ads}} + e^- \rightarrow H_{2\text{dissous-électrode}}$.

²¹ Notons que dans la pile à combustible (fonctionnement dans le sens oxydation pour l'hydrogène), une attention particulière est apportée à ce problème, avec apport de gaz au plus près de l'interface réactionnel à travers une électrode poreuse hydrophobe. Autre exemple, dans la batterie plomb acide, la réserve d'énergie chimique est en partie sous forme des ions HSO_4^- dans l'électrolyte : c'est le processus de diffusion de ces ions

b) Réaction électrochimique élémentaire – Complexe électrochimique

Complexe électrochimique - Vitesse de réaction

Les concepts introduits pour la réaction homogène doivent être adaptés, mais se retrouvent globalement. La notion de complexe chimique est étendue en complexe « électrochimique ». Notons que la molécularité du complexe chimique, doit inclure le nombre d'électrons pour la réaction de réduction. Ceci est à relier au fait que le mécanisme détaillé de réaction se décompose en général en des réactions élémentaires mono-électroniques, éliminant les molécularités élevées qui pénalisent la vitesse [2].

La forme générale (A106) de la réaction électrochimique est explicitée sous la forme élémentaire de réduction d'un radical X (non nécessairement monoatomique) :



De façon abrégée, on considère que pour la réaction électrochimique élémentaire, on peut généraliser de façon directe le raisonnement du cas homogène en remplaçant le potentiel chimique par le potentiel électrochimique, ce qui correspond à la transposition du schéma de la figure A.2, conformément à la figure A.10.

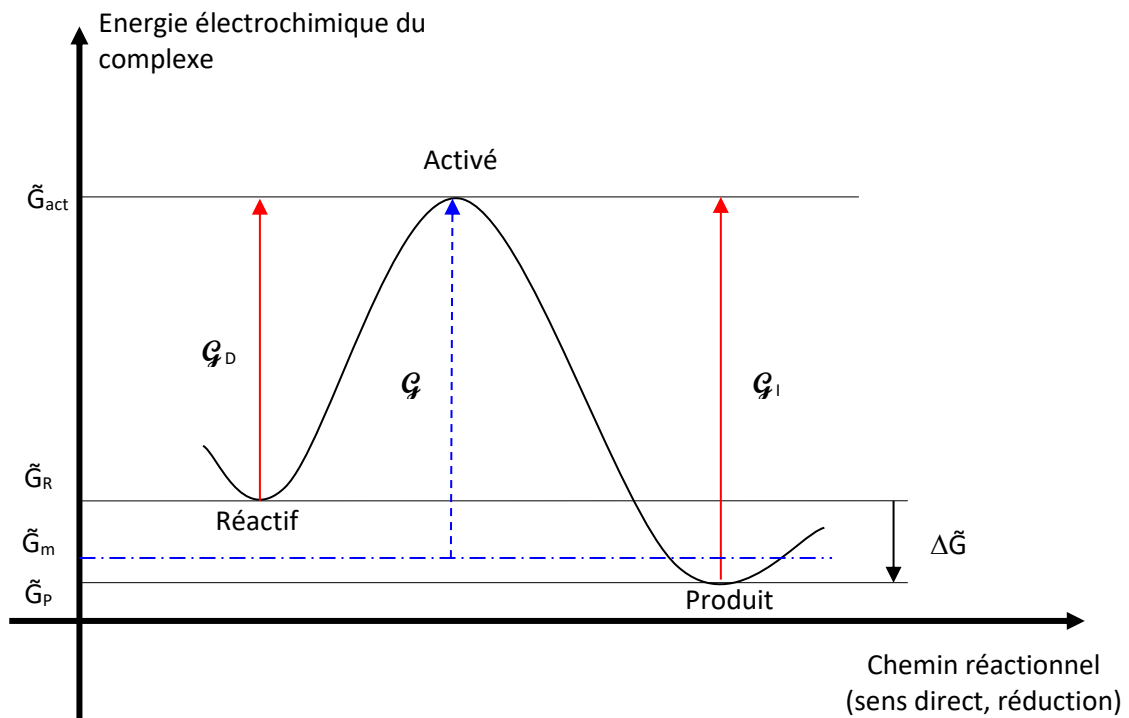


Figure A.10 : Illustration du mécanisme interne de réaction par activation du complexe électrochimique

vers la surface des électrodes qui est l'élément le plus pénalisant dans les performances dynamiques de la batterie.

On prend directement l'expression de la vitesse de réaction (A143), (A144), (A145) en fonction de $\Delta\tilde{G}$, correspondant aux notations :

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_G &= \tilde{G}_P - \tilde{G}_R & (A171) \\ \tilde{G}_m &= \alpha \tilde{G}_P + \beta \tilde{G}_R & (\alpha + \beta = 1) \\ \mathcal{G}^A &= \tilde{G}_{act} - \tilde{G}_m \end{aligned}$$

Ce qui conduit à l'expression suivante de la vitesse de réaction.

VITESSE DE LA REACTION ELECTROCHIMIQUE ELEMENTAIRE ϕ

$$\begin{aligned} \Phi_{red} &= A \cdot \exp(-\mathcal{G}^A/RT) \cdot \exp(-\alpha \Delta\tilde{G}/RT) & \Phi_{ox} &= A \cdot \exp(-\mathcal{G}^A/RT) \cdot \exp(\beta \Delta\tilde{G}/RT) \\ \Phi = dx/dt &= \Phi_{red} - \Phi_{ox} = A \cdot \exp(-\mathcal{G}^A/RT) \{ \exp(-\alpha \Delta\tilde{G}/RT) - \exp(\beta \Delta\tilde{G}/RT) \} & (A172) \end{aligned}$$

Modèle dipolaire pour la vitesse de réaction (relation entre Φ et $\tilde{\mu} = \tilde{G}_R - \tilde{G}_P$)

Avec la notation $\tilde{\mu} = \tilde{G}_R - \tilde{G}_P = -\tilde{\Delta}_G$ on reprend l'analogie de la variable intensive $\tilde{\mu}$ avec une tension, celle de la variable extensive $\Phi = dx/dt$ avec un courant, on peut en déduire immédiatement la modélisation en termes de dipôle non linéaire de la relation entre $\tilde{\mu}$ et Φ , analogue à celle présentée figure A.3, indiquée ci-dessous figure A.11.

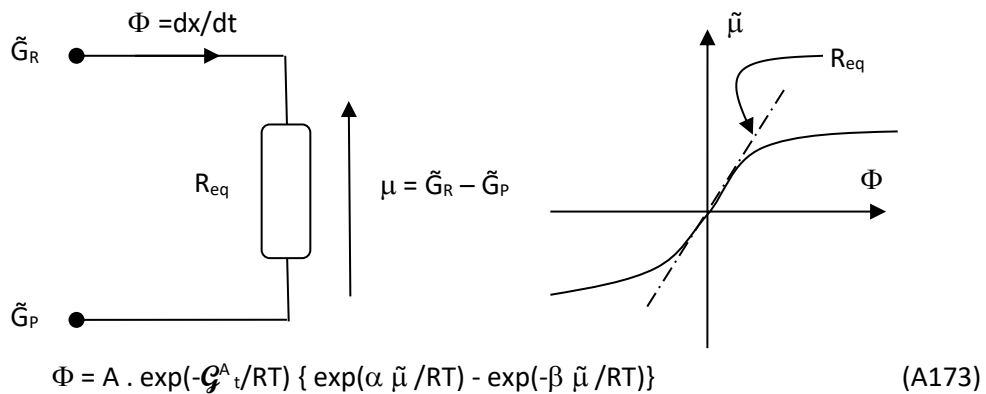


Figure A.11 : Relation $\tilde{\mu}(\Phi)$ entre le potentiel électrochimique $\tilde{\mu} = -\Delta\tilde{G}$ et la vitesse de réaction Φ , interprétée comme une résistance équivalente non linéaire

La puissance $\tilde{P} = \tilde{\mu} \cdot \Phi = -\Delta\tilde{G} dx/dt$ correspond à la diminution d'énergie interne irréversible du système électrochimique, associée à une dissipation d'énergie calorifique.

Remarque sur la normalisation de la vitesse

Comme on l'a indiqué, on fait en général l'hypothèse que la réaction se produit de façon homogène sur la surface d'interface : il paraîtrait logique d'introduire une normalisation de la vitesse par la surface S (comme on avait normalisé par le volume \mathcal{V} dans le cas homogène en volume). C'est le cas

pour certains travaux de laboratoire, utilisant des surfaces planes. En pratique, pour améliorer les performances on utilise des surfaces avec un micro relief très marqué (éventuellement matériau poreux), présentant une surface effective S_e , très supérieure à la surface apparente plane S et en général mal connue, rendant illusoire la normalisation.

- De ce fait, hors cas particulier et avec mention explicite, *on ne raisonnera pas en grandeur normalisée surfacique* (pas de normalisation vis-à-vis de la surface apparente S).
- On peut citer un autre type usuel de normalisation, notamment utilisée pour les paramètres externes d'une batterie, visant à obtenir une invariance d'échelle par rapport à la taille de la batterie : la normalisation est faite par la capacité de charge nominale Q_N (en particulier, pour les courants d'hydrolyse I_H , caractérisés par le rapport I_H/Q_N , en « Ampère par Ampère.Heure » [7]).

c) Principe d'un modèle dipolaire spécifique pour les éléments de stockage/transfert

Adaptations lors de la transposition du cas homogène

Dans le cas homogène, en présence de courant, on observe bien une variation des potentiels chimique, donc de G_P et G_R , liée à la variation de la quantité de chaque réactant lors de l'avancement de la réaction : c'est ce qui est traduit par le modèle d'élément de stockage sous forme de simples capacités non linéaires, illustré figure A.4. Dans le cas hétérogène, il y a apparition de gradients de concentration, décrits par les répartition spatio-temporelle $c_i(z,t)$: dans l'expression de G_P et G_R , ce sont les valeurs des concentrations au niveau de l'interface, $c_i(0,t)$, qui doivent être prises en compte.

Rappelons qu'en milieu homogène, les concentrations sont reliées aux flux de réactants issus des réactions par une simple intégration. Plus précisément, pour un volume unité (normalisation pour les réactions homogènes pour un volume \mathcal{V} unité) : $c_i(t) = n_i(t)/\mathcal{V} = n_i(t) = \int \phi^{v_i}(t) dt$.

En contexte inhomogène, la situation se complique²², mais on montrera (sections III et IV), en prenant en compte les phénomènes de transport que :

- $c_i(0,t)$ se déduit du flux global $\Phi_i(t)$ par une relation plus générale de *filtrage linéaire*, pouvant être caractérisée par une fonction de transfert en Laplace $F_i(t)$
- Dans tous les cas, le potentiel chimique $\mu_i(t)$ se déduit de $c_i(0, t)$, par la transformation *non linéaire* logarithmique simple $\mu_i = \mu_i^0 + RT \text{Log}(\gamma_i c_i(0, t)/c_R)$ (voir (A175) ci-dessous)

Dans la suite de ce paragraphe, on se limite à un certain nombre de cas particuliers, où les problèmes de transfert peuvent être éludés, conduisant à une modélisation simplifiée par source de tension ou capacité.

Exemples de modèles dipolaires de stockage simplifiés

Dans ce sous paragraphe on ne considère qu'un certain nombre de cas simples : réactant solide ; réactant en solution avec agitation idéale ; réactant en surface.

- *Pour un réactant solide.* Dans ce cas, le potentiel chimique est fixé, indépendant du flux Φ : la représentation dipolaire se fait par une source de potentiel, $\mu = \mu_i = C^{te}$. Ceci est vrai aussi pour les électrons de l'électrode, source $\mu = \mu_e = C^{te}$.
- *Pour un réactant en solution, en lien avec le concept d'agitation idéale et « d'état homogène équivalent » du système électrochimique.*

²² Sauf cas de « l'agitation idéale », évoquée comme cas particulier ci-dessous

- On peut exprimer la relation générale entre n_i et Φ en termes de concentration moyenne, soit $c_{eq}(t) = \langle c_i(T, M) \rangle = n_i(t)/\mathcal{V}$:

$$\begin{cases} n_i(t) = \mathcal{V} \cdot c_{eqi}(t) \\ v_i \Phi(t) = dn_i/dt = \mathcal{V} \cdot d c_{eqi}/dt \end{cases} \quad (A174)$$

Cette relation trouve une application directe en présence d'une « agitation idéale », supposée assurer l'homogénéité de l'électrolyte. Ceci s'appliquerait aussi après un temps de repos à courant nul, suffisant pour assurer le retour à l'homogénéité. De façon plus générale, l'état homogène équivalent et la concentration $c_{eq}(t)$ joueront un rôle fondamental dans l'introduction d'un « état de référence » de la cellule par rapport auquel pourra être définie la surtension de diffusion. Rappelons qu'en solution, d'après le tableau de synthèse A.1, le potentiel chimique du composant « i » pourra être défini, dans la réaction électrochimique, par :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Log}(a_i) = \mu_i^\circ + RT \text{Log}(\gamma_i c_i(0, t)/c_R) \quad (A175)$$

Dans ces conditions, en présence d'agitation idéale (en se limitant au cas $\gamma_i \approx 1$) :

$$\begin{cases} \textbf{Agitation idéale :} & c_i(z, t) = c_i(0, t) = c_{eqi}(t) = n_i(t)/\mathcal{V} \\ \mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Log}(c_{eqi}(t)/c_R) \end{cases} \quad (A176)$$

Soit :

$$\begin{cases} \mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Log}(n_i(t)/n_R) & \text{en posant} \\ n_R = c_R \mathcal{V} \end{cases} \quad (A177)$$

En inversant la relation (A177), on retrouve le modèle d'une simple capacité non linéaire, avec charge équivalente fonction du potentiel chimique :

$$\begin{cases} n_i = n_R \exp((\mu_i - \mu_i^\circ)/RT) \\ \text{avec la capacité dynamique équivalente :} \\ \Gamma_{eq} = dn_i/d\mu_i = n_i/RT = c_{eqi} \mathcal{V}/RT \end{cases} \quad (A178)$$

- Compte tenu de cette expression, on remarque notamment que Γ_{eq} tend vers l'infini quand \mathcal{V} tend vers l'infini (réserve illimitée de réactant). La capacité est alors assimilable à une source à potentiel chimique constant $\mu = \mu_i$.
- *Pour un réactant réparti en surface* (par exemple, adsorbé), pour l'état d'avancement $x(t)$ de la réaction, $n_i(t) = v_i x(t)$ représente la quantité de molécules « i » transformées. On les suppose réparties en surface, en pratique sur une couche très mince d'épaisseur δ_s très faible limitée à une (ou quelque) couches atomiques. A titre de modèle empirique grossier, on supposera les équations du modèle précédent applicable, avec une concentration uniforme sur l'épaisseur δ_s .

$$\begin{aligned} v_i \Phi(t) &= dn_i/dt \\ \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \text{Log}(n_i(t)/n_R) \\ n_R &= c_R \mathcal{V}_s, & \mathcal{V}_s &= S \delta_s, & \delta_s &< 10^{-9} \text{ m} \end{aligned} \quad (A179)$$

Notons que la quantité de réactant est ici extrêmement faible, compte tenu du très faible volume de stockage. On retrouve le même modèle de capacité non linéaire correspondant aux équations (A178).

La différence considérable avec le cas précédent tient à la très faible valeur de la charge surfacique et donc de la capacité équivalente : d'après (A178), $\Gamma_{eq} = c_i \mathcal{V}_s/RT$, où $\mathcal{V}_s = S \delta_s$, contre $\mathcal{V} = S \ell$ pour l'électrolyte, soit typiquement $\ell \approx 5 \cdot 10^{-3}$ m, quatre ordre de grandeur au-dessus de δ_s . La constante de temps associée est très faible. En pratique, les composants surfaciques n'apparaissent que comme intermédiaires transitoires dans une chaîne de réaction.

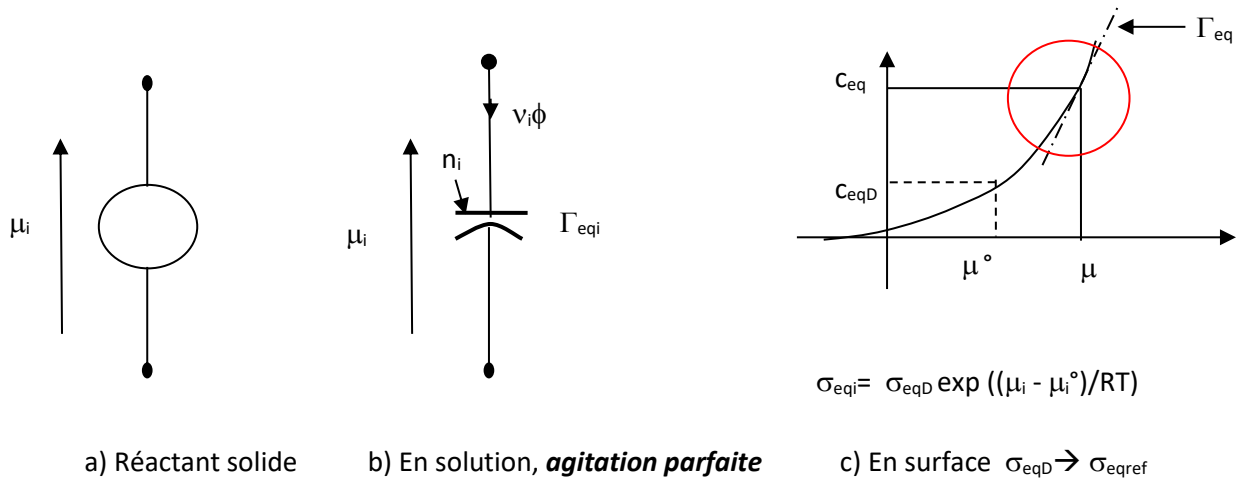


Figure A.12 : Impédance équivalente pour les réactants (milieu hétérogène, cas simples)

2) Réaction électrochimique et schéma de conversion d'énergie

a) Conversion idéale associée à la réaction chimique élémentaire

Interprétation dipolaire détaillée de la relation électrochimique de base

D'après l'équation de base (A106), le flux Φ_e d'électrons (de charge molaire $-Q_e$) et le courant entrants dans l'électrode (en convention courant entrant, soit $i_{entrant}$) sont donnés par :

$$\begin{cases} \Phi_e = n dx/dt = n \Phi \\ i_{entrant} = (-Q_e) \Phi_e = -n Q_e \Phi \\ i = -i_{entrant} = n Q_e \Phi \end{cases} \quad \text{soit pour le courant sortant } i \quad (A180)$$

D'autre part, la relation (A109) peut être réécrite :

$$\begin{aligned} G_R - G_P = -\Delta G = \tilde{G}_R - \tilde{G}_P + n Q_e V & \quad V = V_M - V_S & (A181) \\ \text{Que l'on peut noter : } \mu = \tilde{\mu} + \mu_{elec} & \quad \mu_{elec} = n Q_e V \end{aligned}$$

Cette relation s'interprète comme représentant la sommation des potentiels de trois dipôles en série parcourus par le même flux Φ . En multipliant la relation par Φ , on obtient le bilan de puissances correspondant :

$$\mu \Phi = \tilde{\mu} \Phi + \mu_{elec} \Phi \quad (A182)$$

- $\mu \Phi = (-\Delta G) dx/dt$ représente la puissance chimique perdue par le système
- $\tilde{\mu} \Phi$ représente la puissance dissipée dans la résistance équivalente figure A.11
- $\mu_{elec} \Phi$ représente la part électrique de la puissance fournie par la réaction, avec, d'après (A181),

$$P_e = \mu_{elec} \Phi = n Q_e V \Phi = V i \quad (A183)$$

Interprétation en termes de conversion idéale d'énergie

Cette dernière relation est remarquable. Elle illustre la conservation de l'énergie dans la transposition entre les couples de grandeurs conjuguées chimiques $\{\mu_{elec}, \Phi\}$ et électriques $\{V, i\}$. A partir des relations (A181) pour les grandeurs intensives et (A182) pour les grandeurs extensives, on obtient la correspondance complète :

$$\begin{cases} \mu_{elec} = n Q_e V \end{cases} \quad (A184)$$

$$i = nQ_e \Phi \quad (\text{convention : } i \text{ courant } \textit{sortant} \text{ de l'électrode})$$

Ces relations sont les équations caractéristiques d'un « quadripôle convertisseur parfait », analogue au transformateur parfait illustré figure A.5, sauf qu'il met en relation des couples de nature différente : dans le convertisseur parfait, le rapport de transformation m , nombre sans dimension dans A.5, est remplacé par le rapport de conversion q^{-1} , (ici $q = nQ_e$) homogène à l'inverse d'une charge.

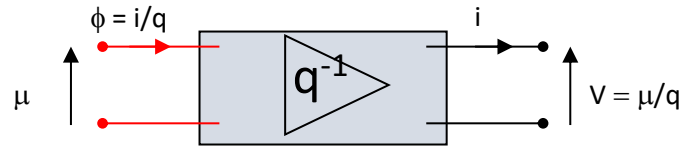


Figure A.13 : Modèle de « convertisseur électrochimique idéal » de rapport q^{-1}

La relation (A183) est une illustration de la propriété de conservation de l'énergie dans la correspondance introduite par le quadripôle : $V \cdot i = (\mu/q) \cdot (q \Phi) = \mu \cdot \Phi$

Schéma équivalent électrochimique correspondant (avec convertisseur parfait)

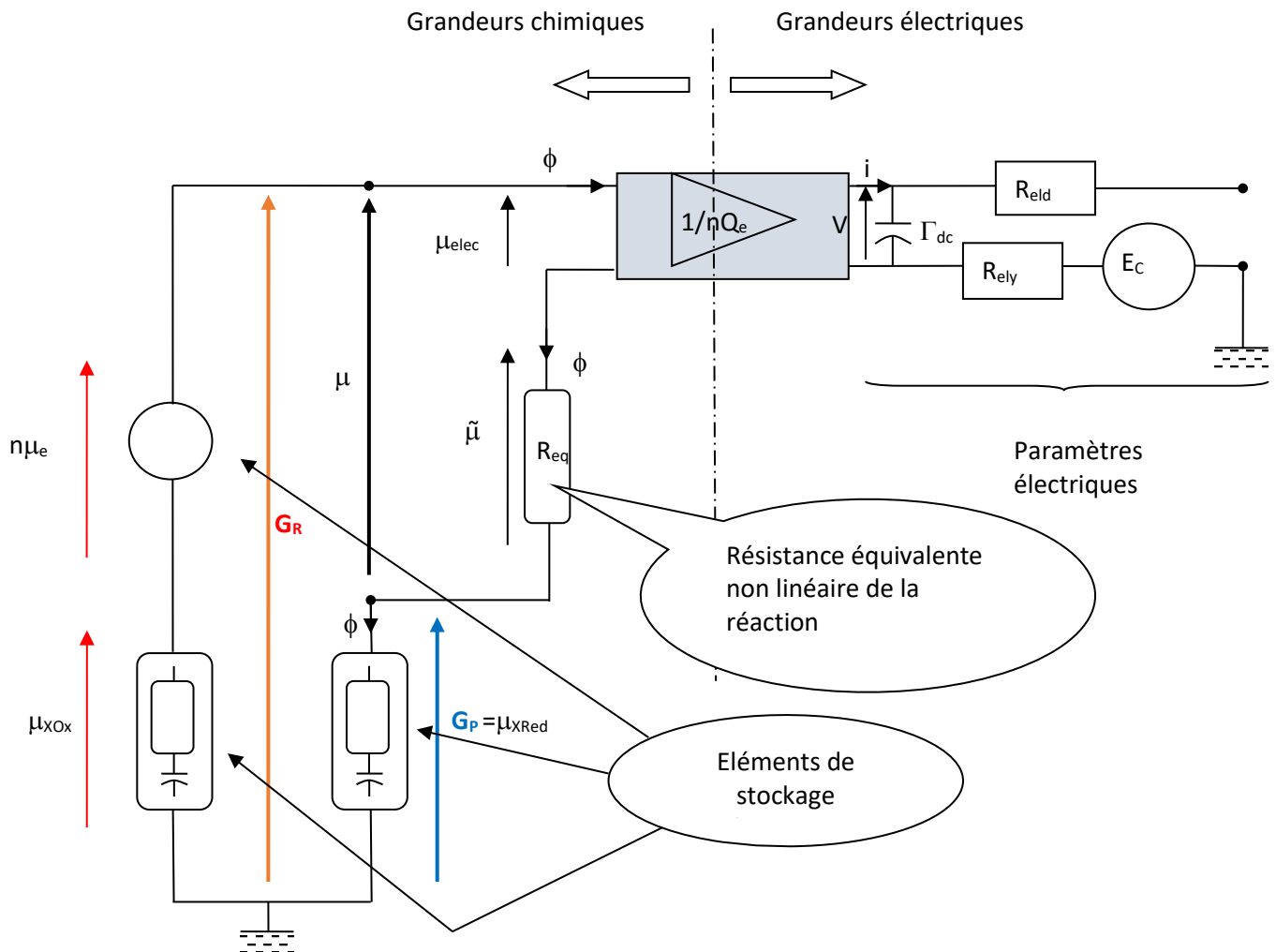


Figure A.14 : Traduction des équations de la relation électrochimique élémentaire en termes multipolaire (en incluant les paramètres électriques- (Cas $n=1$))

b) Schéma équivalent électrochimique – Impédance de Butler Volmer

Le réseau d'impédances équivalentes chimiques se transforme par dualité en un réseau d'impédances électrochimiques par la correspondance :

Grandeurs chimiques		$m = 1/nQ_e$	Grandeurs électriques	
Potentiel chimique	μ	\longrightarrow	Tension	$V = \mu/nQ_e$
Flux molaire	Φ	\longrightarrow	Courant	$i = nQ_e\Phi$
Impédance équivalente	$\mu = \mathcal{R}_{equ}(\Phi)$	\longrightarrow	Impédance (non linéaire)	$V = \mathcal{R}(j)$ $\mathcal{R}(j) = 1/m \mathcal{R}_{equ}(j/m)$

Tableau A.4 : Dualité grandeurs chimiques-grandeurs électriques : impédance

En particulier, $\mu_e, \mu_{Ox}, \mu_{Red}, \tilde{\mu}$, se transforment ainsi en $V_e, V_{ox}, V_{red}, \tilde{V}$. G_p et G_R se transforment en V_p et V_R . La source de potentiel chimique μ_e devient la source de tension $V_e = \mu_e/nQ_e$

Notons que l'impédance non linéaire équivalente de réaction $\tilde{\mu} = \mathcal{R}_{equ}(\Phi)$ de la figure A.11 devient la résistance non linéaire de Butler-Volmer $\tilde{V} = \mathcal{R}_{BV}(j)$.

La relation (A173), réciproque de $\tilde{\mu} = \mathcal{R}_{equ}(\Phi)$, soit $\Phi = A \cdot \exp(-G^A/RT) \{ \exp(\alpha \tilde{\mu} / RT) - \exp(-\beta \tilde{\mu} / RT) \}$, devient ainsi :

$$\begin{cases} i = Q_e \cdot A \cdot \exp(-G^A/RT) \{ \exp(\alpha n\tilde{V} / V_0) - \exp(-\beta n\tilde{V} / nV_0) \} & (A185) \\ V_0 = RT/Q_e, \quad \tilde{V} = V_{BV}: \text{surtension d'activation} \end{cases}$$

C'est la relation classique proposée par Butler/Volmer, la tension correspondante étant désignée comme « surtension d'activation » de la relation électrochimique.

En appliquant cette méthode, à la place du réseau « composite » de la figure A.14, on peut se ramener à un réseau unique fusionnant le réseau purement électrique et le réseau électrochimiques, obtenu en transformant par dualité les grandeurs chimiques. Le réseau ainsi obtenu est indiqué figure A.15.

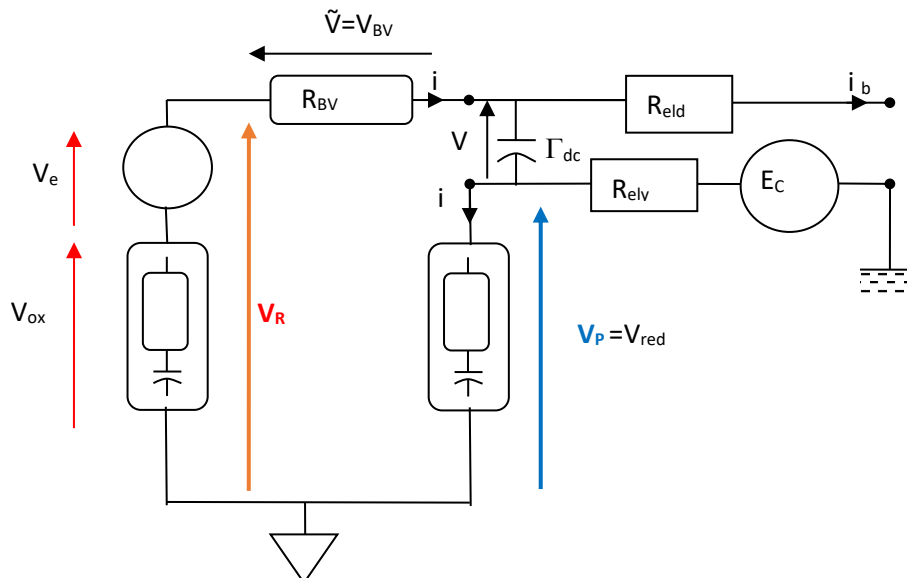


Figure A.15 : Schéma équivalent de la réaction élémentaire, en impédances électrochimiques

Remarque : passage en tension de Volta.

Tout le raisonnement a été fait en tensions de Galvani. En cohérence avec la discussion du paragraphe IV.2.b de l'annexe A, l'usage est de se ramener à la tension de Volta pour s'affranchir de la nature du métal en retranchant la tension d'extraction des électrons. Ceci est illustré figure A.16 en rejetant la tension $V_e = \psi_e$ à l'entrée du schéma équivalent.

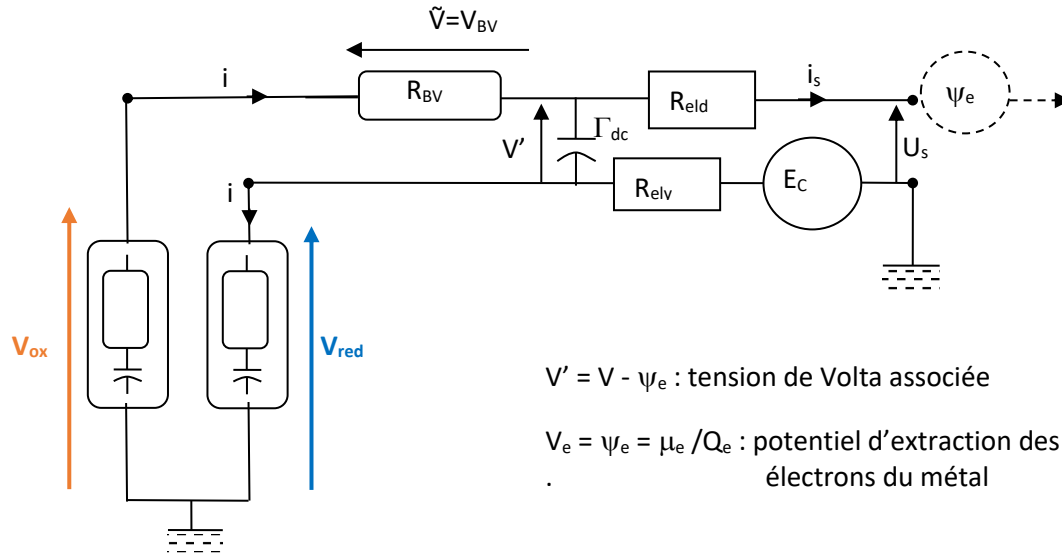


Figure A.16 : Schéma modifié, en tension de Volta (au lieu de Galvani)

III) Cinétique : Modélisation du transport

1) Mécanismes envisagés – Diffusion pure

a) Convection, diffusion, migration

Le transport par convection forcée est un mécanisme important dans les systèmes ouverts, pour l'apport de réactants extérieurs, mais ne sera pas envisagé ici. On ne le prendra en compte qu'en termes « d'agitation » sous forme de brassage de l'électrolyte, qui est supposé assurer l'homogénéité hors une couche limite d'épaisseur δ (couche de Nernst, [2]), au sein de laquelle le transport se fait par les mécanismes habituels hors convection.

Hors convection, pour les particules neutres, le transport se fait par diffusion, alors que pour les particules chargées, de façon concurrente à la diffusion, le transport peut se faire par entraînement par le champ électrique. Nous reviendrons sur l'analyse de la concurrence entre ces deux processus au paragraphe suivant. Nous proposons d'examiner d'abord à partir d'un exemple simple un cas de diffusion pure. Cet exemple est particulièrement important autant du point de vue de la méthodologie que des résultats, que l'on retrouvera dans les cas fréquents, même pour les particules chargées, où les équations de diffusion jouent un rôle central dans le phénomène de transport.

b) Exemple de la diffusion de l'hydrogène entre les électrodes

On considère que l'on a une émission d'hydrogène à l'électrode négative et recombinaison à l'électrode positive, avec diffusion selon un modèle à une dimension. Pour ceci, on raisonne sur un fonctionnement à pression atmosphérique, mais étanche, sans échange avec l'atmosphère. On suppose que la concentration d'hydrogène dissous reste inférieure à la concentration de saturation.

De façon réaliste, on obtiendrait de telles conditions dans la batterie au plomb avec l'électrode négative totalement dé-sulfatée, maintenue au-dessus de sa tension de Nernst de façon à n'avoir que la réaction d'hydrolyse : on sait que l'on est alors dans la zone d'émission pour l'hydrogène. On peut supposer l'électrode positive partiellement sulfatée, donc à une tension voisine de sa tension de Nernst : on sait que l'on est largement dans la zone de recombinaison de l'hydrogène, ce qui assure une concentration quasi-nulle au niveau de l'électrode. On peut utiliser l'hypothèse de plomb dopé à l'antimoine qui favorise l'émission d'hydrogène et travailler à un pH suffisant pour diminuer la tension de l'électrode positive et l'émission d'oxygène. On peut alors contrôler l'émission à l'électrode négative par le courant de la batterie (en négligeant le courant de charge de la capacité de double couche ...), avec par ailleurs la condition limite de concentration nulle à l'électrode positive.

$$\begin{cases} i_{\text{batt}}(t) = 2Q_e \Phi_H(0,t) \\ c_H(z_0,t) = 0 \end{cases} \quad (\text{A186})$$

c) Equations de diffusion

Flux et concentration obéissent à la première loi de Fick et à la loi de conservation. D_H étant la constante de diffusion pour l'hydrogène, S la surface :

$$\begin{cases} \Phi_H = -S D_H \partial c_H / \partial z & \text{Loi de Fick} \\ \partial \Phi_H / \partial z = -S \partial c_H / \partial t & \text{Conservation} \end{cases} \quad (\text{A187})$$

Ces équations aux dérivées partielles linéaires, assorties des conditions aux limites (A186) permettent d'exprimer la concentration d'hydrogène $c_H(0,t)$ à l'électrode négative et le flux d'hydrogène $\Phi_H(z_0,t)$ recombinaison à l'électrode positive en fonction du courant $i_{\text{batt}}(t)$ par des relations de filtrage linéaire :

$$i_{\text{batt}}(t) \rightarrow c_H(0,t), \Phi_H(z_0,t)$$

A l'intention de personnes familières du génie électrique, il est intéressant d'introduire une analogie électrique permettant d'interpréter avec des notions tout à fait banales et usuelles, aussi bien

le système d'équations (A187) que les relations de filtrages, en termes d'impédance ou de fonction de transfert. Cette analogie permettra également de développer la représentation sous forme de schémas équivalents dipolaire des phénomènes de stockage/transport.

d) Analogie électrique : pseudo tension²³ - Reformulation des équations de diffusion

La dualité fondamentale entre grandeurs chimiques et électrochimiques a été introduite dans le tableau A.4, en associant flux et courant d'une part, potentiel chimique et tension d'autre part. Or les équations de diffusion induisent une relation de filtrage **linéaire** non pas entre flux et potentiel chimique, mais entre flux et concentration. Pour un composant donné, la correspondance entre concentration et potentiel chimique se fait de façon biunivoque simple, mais par une transformation, **non linéaire** :

$$\mu = \mu^\circ + RT \text{Log}(c/c_R). \quad (\text{A188})$$

Pseudo tension. L'analogie proposée garde la même correspondance flux/courant, mais se pose comme étape intermédiaire dans la dualité précédente potentiel chimique/tension, en introduisant une « pseudo tension » **V**, **proportionnelle** à la concentration *c* :

$$\mathbf{V} = V_0 c / c_R \quad \text{avec} \quad V_0 = RT/Q_e \quad (\text{A189})$$

Ceci entraîne que l'on retrouve une relation de **filtrage linéaire entre grandeurs électriques** : courant *i* et pseudo-tension **V**. Elle est en fait choisie pour avoir une relation la plus simple possible avec la tension duale du potentiel chimique $V = \mu/Q_e$. En substituant les relations (A188) et (A189) on obtient :

$$V = \mu/Q_e = V^\circ + RT/Q_e \text{Log}(c/c_R),$$

Soit :
$$V = V^\circ + V_0 \text{Log}(\mathbf{V} / V_0) \quad (\text{A190})$$

La correspondance du tableau A.4 se trouve ainsi complétée en introduisant le couple intermédiaire (concentration, pseudo tension) sous la forme suivante :

Grandeurs chimiques			Grandeurs électriques	
Potentiel chimique	μ	$V = \mu / Q_e$	V	Tension Equivalente
$\mu = \mu^\circ + RT \text{Log}(c/c_R)$			$V = V^\circ + V_0 \text{Log}(\mathbf{V} / V_0)$	
Concentration	<i>c</i>	$\mathbf{V} = V_0 c / c_R$	V	Pseudo Tension
Filtrage linéaire			Filtrage linéaire	
Flux molaire	Φ	$i = Q_e \Phi$	<i>i</i>	Courant

Diagramme illustrant la dualité entre grandeurs chimiques et électriques. Des flèches bleues indiquent les relations de conversion entre les grandeurs. Des flèches jaunes courbées à l'extérieur du tableau indiquent que les relations entre μ et *c*, et entre **V** et *i*, sont non linéaires.

Tableau A.5 : Dualité grandeurs chimiques/grandeurs électriques : Introduction de la pseudo-tension

Cette analogie est importante, car la pseudo-tension sera introduite systématiquement comme intermédiaire dans tous les problèmes de stockage/transport régis par la diffusion.

²³ On parle de « pseudo tension » dans la mesure où les grandeurs introduites ne sont plus conjuguées au sens thermodynamique : le produit **V**. *j* par exemple ne correspond pas à la puissance transportée.

Reformulation des équations entre grandeurs électriques. La correspondance (A189) permet de retrouver à partir de (A187) un système d'équations différentielles linéaire entre les grandeurs électriques $V(z,t)$ et $i(z,t)$. Elles peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{cases} \partial V/\partial z = -\rho^L i \\ \partial i/\partial z = -\gamma^L \partial V/\partial t \end{cases} \quad (A191)$$

Avec : $V = V_0 C_H / C_R$ $i = Q_e \Phi_H$ $V_0 = RT / Q_e$

$$\begin{cases} \rho^L = V_0 / (Q_e C_R S D_H) & \rho^L = \rho / S \\ \gamma^L = S Q_e C_R / V_0 & \gamma^L = S \gamma \end{cases} \quad (A192)$$

Les conditions aux limites (A186) se traduisent sous la forme :

$$\begin{cases} j(0,t) = \frac{1}{2} j_{batt}(t) \\ V(z_0,t) = 0 \end{cases} \quad (A193)$$

On reconnaît dans (A191) les équations de propagation d'une ligne de résistivité linéique ρ^L et capacité linéique γ^L . Ceci est illustré figure A.17, avec une interprétation concrète de ρ^L et γ^L , en liaison avec l'analogie électrique qui revient à associer aux molécules neutres d'hydrogène une charge fictive q (Q_e pour une mole). En anticipant sur l'analyse du b) ci-dessous concernant les particules chargées, la mobilité électrique associée à la constante de diffusion D_H serait : $m_H = D_H / V_0$. D'après (A192), on reconnaît dans $1/\rho$ la conductivité σ_H pour des porteurs de charge Q_e , mobilité m_H sous une concentration égale à la concentration de référence C_R . Pour la capacité γ , on retrouve bien le rapport d'une charge à une tension : la charge $Q_e C_R$ (charge d'un tronçon de longueur unité sous la concentration C_R) à la tension $V_0 = RT / Q_e$.

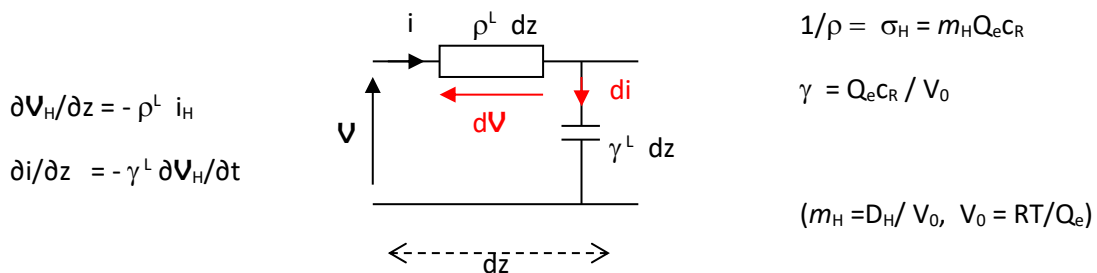


Figure A.17 : Interprétation des équations de diffusion par l'analogie électrique

2) Résolution des équations de diffusion

a) Paramètres d'onde de la diffusion

La résolution se fait de façon classique en fréquence (ou en Laplace) en cherchant les solutions particulières sous forme d'exponentielle complexe, à la pulsation ω :

$$V(z,t) = V_0 \exp(j\omega t) \exp(-a z) \quad i = i_0 \exp(j\omega t) \exp(-a z) \quad (A194)$$

Les valeurs possibles de a peuvent être sélectionnées simplement en combinant les équations du premier ordre de (A191). A ω donné, en éliminant i , on obtient l'équation aux dérivées partielles du second ordre en z pour $V(z,t)$ suivante :

$$\begin{cases} \partial^2 V / \partial z^2 = \rho \gamma \partial V / \partial t, & \text{soit, d'après (A194) : } a^2 V = j \omega \rho \gamma V \end{cases}$$

$$D'où la condition : \quad a^2 = j \omega \rho \gamma \quad (A195)$$

Sachant que $j = e^{i\pi/2}$, $j^{1/2} = +/- e^{i\pi/4} = +/- (1+j)/\sqrt{2}$, on obtient les deux solutions pour a :

$$a_1 = (1+j) \alpha_\omega, \quad a_2 = - (1+j) \alpha_\omega, \quad \alpha_\omega = \text{sqrt}(\omega \rho \gamma / 2) \quad (A196)$$

On en déduit la forme générale de $\mathbf{V}(z,t)$ comme superposition :

$$\mathbf{V}(z,t) = \mathbf{V}_1 \exp(i\omega t) \exp(-a_1 z) + \mathbf{V}_2 \exp(i\omega t) \exp(a_1 z) \quad (A197)$$

Selon le signe de la partie réelle de a, la solution s'interprète ainsi comme superposition d'une onde « aller », amortie dans le sens des z croissants en $\mathbf{V}_1 \exp(-\alpha_\omega z)$ et d'une onde « retour », amortie dans le sens des z décroissants en $\mathbf{V}_2 \exp(-\alpha_\omega (-z))$.

Pour les ondes aller et retour, un paramètre fondamental est l'impédance d'onde, rapport entre \mathbf{V} et j . Si l'on s'occupe de l'onde aller par exemple, on obtient cette valeur en substituant l'expression du couple $\{\mathbf{V}_1, j_1\}$ dans l'une des équations de (A191). En choisissant la première, en posant :

$$\begin{cases} \mathbf{V}_1(z,t) = \mathbf{V}_1 \exp(j\omega t) \exp(-a_1 z) \\ i_1(z,t) = I_1 \exp(j\omega t) \exp(-a_1 z) \end{cases} \quad (A198)$$

Il vient:

$$\begin{cases} \partial \mathbf{V}_1(z,t) / \partial z = -a_1 \mathbf{V}_1(z,t) & \text{d'après (A198)} \\ \partial i_1(z,t) / \partial z = -\rho I_1(z,t) & \text{d'après (A191)} \end{cases} \quad (A199)$$

D'où, en ne gardant que les amplitudes complexes, l'impédance d'onde cherchée pour l'onde aller :

$$\mathbf{Z}_w = \mathbf{V}_1 / I_1 = \rho / a_1 \quad (A200)$$

Pour l'onde retour on trouve de même :

$$\mathbf{V}_2 / I_2 = \rho / a_2 = -\mathbf{Z}_w \quad (A201)$$

Les amplitudes des ondes déterminées par les conditions aux limites, par exemple sous la forme (A193). On va en voir un autre exemple plus général au paragraphe suivant en termes d'impédances.

b) Coefficient de réflexion sur une impédance terminale - Impédance d'entrée

On appelle coefficient de réflexion le rapport entre les pseudo tensions de l'onde aller et onde retour. En laissant à part le terme en $\exp(j\omega t)$:

$$\rho_V(z) = \mathbf{V}_2(z) / \mathbf{V}_1(z) = \mathbf{V}_2 / \mathbf{V}_1 \exp(2a_1 z) \quad (A202)$$

Il se relie aussi bien au rapport des courants, compte tenu de (A200), (A201) :

$$\rho_V(z) = \mathbf{V}_2(z) / \mathbf{V}_1(z) = -\mathbf{Z}_w I_2(z) / (\mathbf{Z}_w I_1(z)) = -I_2(z) / I_1(z) \quad (A203)$$

Dans un contexte linéaire, le coefficient de réflexion est entièrement déterminé par l'impédance terminale $Z_\ell = Z(\ell) = \mathbf{V}(\ell) / i(\ell)$. En effet, en décomposant en onde aller et onde retour :

$$\begin{aligned} Z(z) &= (\mathbf{V}_1(z) + \mathbf{V}_2(z)) / (I_1(z) + I_2(z)) = \mathbf{Z}_w (I_1(z) - I_2(z)) / (I_1(z) + I_2(z)), \quad \text{soit} \\ Z(z) &= \mathbf{Z}_w (1 + \rho_V(z)) / (1 - \rho_V(z)) \end{aligned} \quad (A204)$$

Cette relation homographique s'inverse immédiatement en :

$$\rho_V(z) = (Z(z) - \mathbf{Z}_w) / (Z(z) + \mathbf{Z}_w) \quad \text{en particulier}$$

$$\rho_V(\ell) = (Z_\ell - Z_w) / (Z_\ell + Z_w) \quad (\text{A205})$$

Comme cas particuliers importants on peut citer :

- Ligne en court circuit (concentration imposée) $Z_\ell = 0 \rightarrow \rho_V = -1$
- Ligne en circuit ouvert (courant de diffusion nul) $Z_\ell \rightarrow \infty \rightarrow \rho_V = +1$
- Impédance capacitive (réserve finie de réactant)
- Dans le cas de la batterie au plomb on introduira de façon empirique une capacité représentant l'électrolyte hors électrodes, avec une résistance série traduisant les pertes de transfert par diffusion.

La relation (A204) (associée à A202) permet de calculer facilement l'impédance d'entrée $Z(0)$ et de s'adapter ainsi aux conditions initiales d'entrée les plus générales.

c) *Caractéristiques générales du phénomène de diffusion*

Au-delà de la solution mathématique au problème spécifique d'impédance un certain nombre de considérations générales résultent directement de l'interprétation de la solution comme superposition d'une onde aller et une onde retour conformes au modèle établi.

Profondeur ℓ_ω de pénétration en fonction de la pulsation ω

Pour l'onde aller, en explicitant a_1 d'après (A196), le facteur $\exp(-a_1 z)$ apparaît comme produit d'un terme de d'atténuation et un terme de déphasage interprété comme un retard $\tau_\omega(z)$:

$$\exp(-a_1 z) = \exp(-i\Phi_\omega) \exp(-z / \ell_\omega)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ell_\omega = 1/\alpha_\omega = \sqrt{2/\omega\rho\gamma} \\ \Phi_\omega = z \alpha_\omega = \sqrt{\omega\rho\gamma/2} z = \omega \tau_\omega(z) \end{array} \right. \quad \tau_\omega(z) = \omega^{-1}(z/d_\omega) \quad (\text{A206})$$

On a donc atténuation exponentielle du signal en fonction de z , avec une distance caractéristique ℓ_ω , proportionnelle à $\omega^{-1/2}$. On considère que ℓ_ω constitue la « distance de pénétration » de l'onde pour la pulsation ω , sachant qu'au-delà l'amplitude devient rapidement négligeable.

Modifications du signal à une profondeur ℓ donnée

Pour une couche de diffusion de profondeur donnée ℓ , on posera :

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \rho \ell \\ \Gamma = \gamma \ell \end{array} \right. \quad (\text{A207})$$

Ces grandeurs correspondent à la résistance et la capacité équivalentes de la couche de diffusion. Dans toute l'étude expérimentale et les simulations, on privilégie comme intermédiaire ces paramètres, qui auront une interprétation plus concrète, faciles à évaluer à partir des données pratiques du système étudié.

A ℓ donné, le facteur d'atténuation $\exp(-a_1 z) = \exp(-\ell \alpha_\omega)$ apparaît comme fonction de la pulsation, équivalent à un filtre passe bas extrêmement abrupt. D'après (A196) :

$$\exp(-\ell \alpha_\omega) = \exp(-(\omega/\omega_d)^{1/2}) \quad \omega_d = 2/\ell^2 \rho\gamma = 2/R\Gamma \quad (\text{A208})$$

Remarquons que ω_d est la pulsation pour laquelle la profondeur de pénétration est égale à ℓ .

De façon simplifiée, le signal parvenant ainsi à la distance ℓ ne contiendra que des pulsations inférieures à ω_d . D'après (A206) elles auront donc un retard supérieur à :

$$\tau > \tau_{\omega_d}(\ell) = \omega_d^{-1}(\ell / \ell_{\omega_d}) = \omega_d^{-1} = R\Gamma/2 \quad (A209)$$

Autrement dit on peut considérer de façon grossière qu'en réponse à une excitation à (t=0, z=0), le signal en z=d restera pratiquement nul avant le retard RΓ/2.

Comportement à haute fréquence (ω > ω_d) : impédance de Warburg

Pour ω > ω_d, l'onde qui arrive en bout de ligne, et a fortiori l'onde qui a subi un aller/retour, est fortement atténuée et n'a pas d'action sur l'impédance d'entrée, indépendamment des conditions de réflexion. Autrement dit l'impédance d'entrée de la ligne est égale à l'impédance d'onde Z_w. D'après (A196), (A200) :

$$\text{Ligne infinie : } Z = Z_w = \rho/a_1 = j^{-1/2}\rho/\text{sqrt}(\omega\rho\gamma) \quad (A204)$$

On peut aussi l'exprimer en fonction des paramètres (A207), (A208) de la couche de diffusion d'épaisseur ℓ :

$$\text{Impédance de Warburg : } Z_w = R/(j\omega RC)^{-1/2} = R/(j\omega/2\omega_d)^{-1/2} \quad (A205)$$

C'est la fameuse « impédance de Warburg » en p^{-1/2}. En particulier en réponse à un échelon de courant d'amplitude I, i(t) = I H(t), on sait que la réponse est :

$$\text{Réponse à un échelon } i(t) = I \cdot H(t) : \quad V(t) = (2RI/\sqrt{\pi})/(2\omega_d t)^{1/2} \quad (A206)$$

Pour une couche d'épaisseur ℓ, compte tenu du temps de propagation pour les fréquences concernées, inférieures à ω_d (voir (A209)), on peut estimer qu'en réponse à une excitation à t=0, l'approximation ligne infinie reste valable pour 0 < t < RΓ/2.

$$\text{Temps de validité de l'approximation ligne infinie : } 0 < t < R\Gamma/2 \quad (A207)$$

Schéma équivalent et comportement asymptotique à faible fréquence (ω << ω_d)

On considérera deux cas particuliers : ligne de longueur ℓ avec l'extrémité court-circuitée (qui est le cas traité pour la diffusion de l'hydrogène). L'autre cas extrême est celui de l'extrémité en circuit ouvert (qui est le cas quand on accède depuis une électrode à la réserve de réactant située entre les électrodes).

Dans le cas de l'extrémité court-circuitée, lorsque la fréquence diminue, le courant dérivé par effet capacitif est négligeable, la ligne est équivalente à une simple résistance. Asymptotiquement, le courant capacitif dérivé peut être évalué à δi = ½ Γ dV/dt, qui peut être traduit par la capacité en pointillé figure A.18.

Dans le cas de l'extrémité en circuit ouvert, pour une amplitude de tension donnée le courant capacitif tend vers zéro et induit donc une chute de tension négligeable dans la ligne. La tension V reste donc constante le long de la ligne, qui devient équivalente à une seule capacité C. Asymptotiquement, la chute de tension entre l'entrée de la ligne et la tension moyenne appliquée à C peut être évaluée à δV = 1/3 RΓ dV/dt, ce qui peut être traduit par les résistances en pointillé figure A.18.

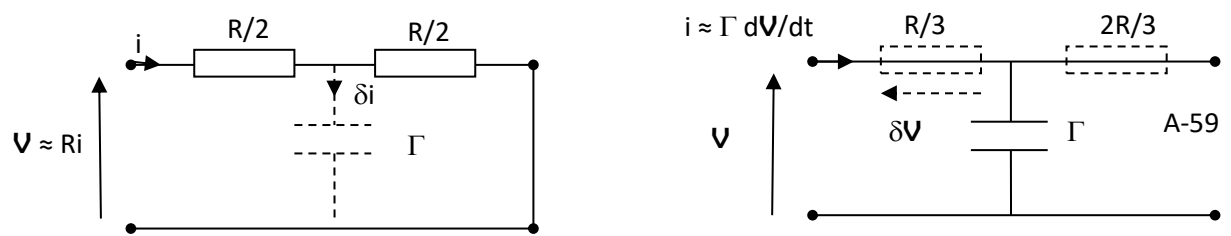


Figure A.18 : A d donné, schémas équivalents asymptotiques pour $\omega \ll \omega_d$

Pour illustrer les différents comportements, on a indiqué figure A.19 les réponses à un échelon unité de courant de la ligne infinie, de la ligne en court-circuit et de la ligne en circuit ouvert. On retrouve, pour $t < RC$ le comportement de la ligne infinie, indépendamment de ce qui est à l'extrémité.

Lorsque t tend vers l'infini le comportement asymptotique est conforme aux schémas équivalents correspondants.

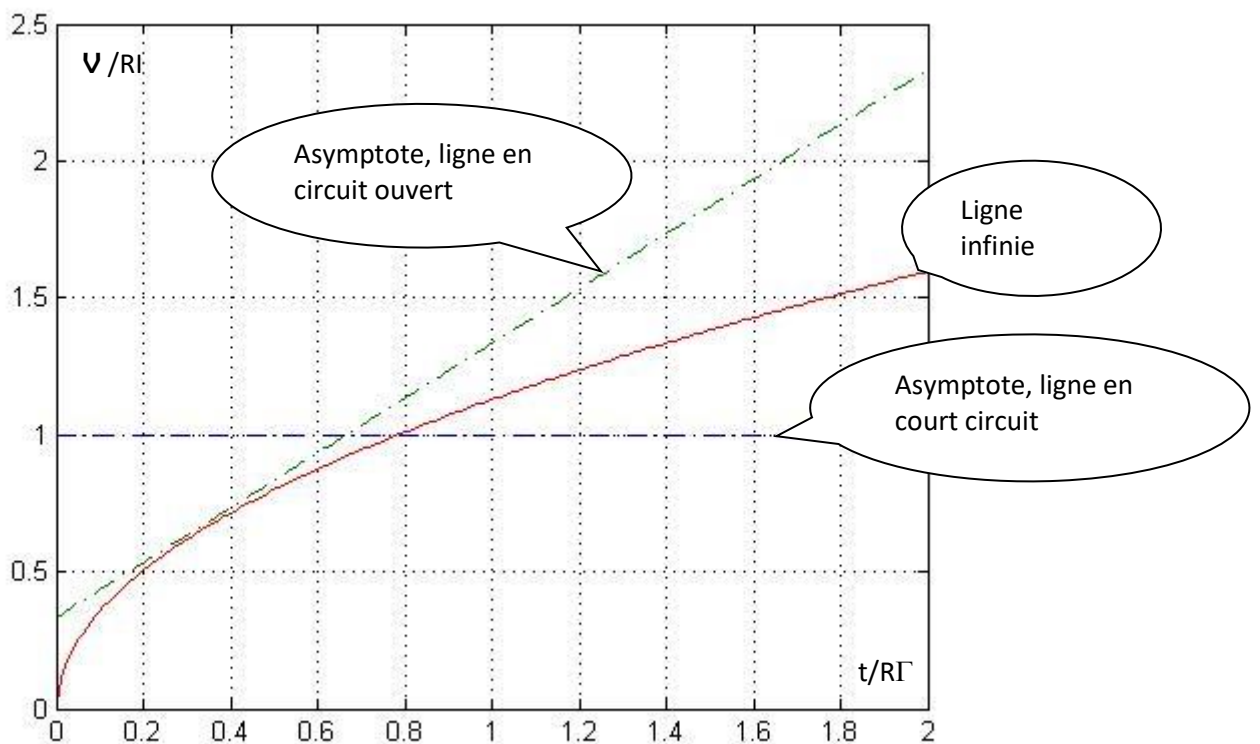


Figure A.19 : Réponse à un échelon de courant de la ligne équivalente

3) Particules chargées : équilibre et compétition entre diffusion et migration

Ce paragraphe introduit les résultats théoriques fondamentaux pour le transfert dans l'espace inter-électrodes. Ils seront à la base des cas pratiques importants traités au paragraphe 4) et 5) ci-dessous.

Remarque préliminaire : Notation des grandeurs vectorielles pour l'étude 1D

Dans tout ce paragraphe, on se limitera à l'étude du problème mono dimensionnel, en variable spatiale z . Les vecteurs seront représentés par une lettre soulignée, par exemple \underline{E} . Parallèles à Oz , ils se réduisent à leur composante E_z et peuvent être manipulés comme des scalaires, autorisant l'assimilation $\underline{E} = E_z$. On utilisera éventuellement la notation usuelle des opérateurs vectoriels ; avec l'assimilation scalaire/vecteur on obtient :

$$\begin{aligned}\underline{E} &= -\text{grad}(V(z)) = E_z = \partial V(z)/\partial z \\ \text{div}(\underline{E}(z)) &= \partial E_z/\partial z = \partial \underline{E}(z)/\partial z\end{aligned}\quad (\text{A208})$$

On introduira les vecteurs densité de courant et densité de flux. Perpendiculaires à la surface S d'électrode, ils s'assimilent au courant et flux par unité de surface :

$$\begin{aligned}\text{Vecteur densité de courant : } \underline{j} &= i/S \\ \text{Vecteur densité de Flux : } \underline{\Phi} &= \Phi/S\end{aligned}\quad (\text{A209})$$

a) *Equilibre « statique » des forces – Relation au potentiel électrochimique* - **Force de diffusion et potentiel chimique**

On raisonnera sur un milieu homogène monodimensionnel obéissant à un modèle de type gaz parfait, supposé en équilibre en présence d'un champ électrostatique dérivant du potentiel $V(z)$. Sous l'effet du potentiel, il apparaît une variation $c_i(z)$ de la concentration de particules ionisées « i » de charge q_i . On désignera par $Q_i = N_{av} q_i$ la charge associée à une mole. Sous ces hypothèses le potentiel chimique et le potentiel électrochimique de ces particules est de la forme suivante (voir tableau A1, on se placera dans l'hypothèse d'une activité $\gamma_i = 1$) :

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\circ + RT \text{Log}(c_i/c_R) \\ \tilde{\mu}_i &= \mu_i^\circ + RT \text{Log}(c_i/c_R) - Q_i V\end{aligned}\quad (\text{A210})$$

Rappelons que la dépendance du potentiel chimique vis-à-vis de la concentration découle directement de la loi des gaz parfait. Cette loi peut être traduite sous forme locale par la relation :

$$P_i = c_i RT \quad (\text{A211})$$

où P_i désigne la pression partielle du gaz (ou la pression osmotique dans le cas d'une solution) du composant « i ».

En présence d'un gradient de pression dP_i/dz , une tranche d'épaisseur dz et de surface S , contenant $dc = c(Sdz)$ moles de gaz, exerce sur l'extérieur la force $df = S dP = S (dP/dz) dz$. Si on désigne par \underline{f}_D la force subie par une mole de gaz, il vient :

$$\begin{aligned}d\underline{f} &= -f_D dc = S dP \\ \text{Soit : } \underline{f}_D c dz &= -(\partial P/\partial z) dz\end{aligned}\quad (\text{A212})$$

D'où l'expression de la force f_D à laquelle est soumise une mole de gaz « i »:

$$\underline{f}_{Di} = -1/c_i \partial P_i/\partial z = -RT/c_i \partial c_i/\partial z = -RT \partial \log(c_i)/\partial z \quad (\text{A213})$$

Remarquons que, logiquement, le potentiel chimique représentant l'énergie de la mole de particule, on retrouve d'après (A210) que :

$$f_{Di} = - \partial \mu_i / \partial z \quad (A214)$$

- **Force totale résultante et potentiel électrochimique**

Sur des particules de charge molaire Q_i , en présence d'un champ E , dérivant du potentiel V , on obtient les expressions de la force f_E et de la force totale :

$$\begin{cases} f_{Ei} = Q_i E = - Q_i \partial V / \partial z \\ f_i = f_{Di} + f_{Ei} = -RT/c \partial c / \partial z + Q_i E \\ f_i = -RT/c \partial c / \partial z - Q_i \partial V / \partial z \end{cases} \quad (A215)$$

Comme précédemment, on peut vérifier d'après (A210) que, le potentiel chimique $\tilde{\mu}_i$ représentant l'énergie totale de la particule, la force totale f_i est donnée par :

$$f_i = \partial \tilde{\mu}_i / \partial z \quad (A216)$$

La **condition d'équilibre des forces**, ou « condition statique d'équilibre », peut s'exprimer sous la forme :

$$f_i = \partial \tilde{\mu}_i / \partial z = RT/c_i \partial c_i / \partial z + Q_i \partial V / \partial z = 0 \quad (A217)$$

On remarque que dans un système en équilibre en présence du potentiel électrostatique V , le potentiel *électrochimique* est constant.

Remarque : Equilibre des forces et loi de Boltzmann

D'après la loi de Boltzmann, en présence d'un champ d'énergie potentiel $W_i(z)$, il se crée dans un gaz (parfait) de particules une répartition de concentration

$$c_i(z) = c_0 \exp(- W_i / RT) = c_0 \exp(-Q_i V(z) / RT) \quad (A218)$$

Si on prend la dérivée logarithmique, on obtient la condition équivalente :

$$1/c_i \partial c_i / \partial z = - Q_i / RT \partial V / \partial z \quad (A219)$$

On retrouve la condition (A295). Autrement dit, la condition d'équilibre de Boltzmann est équivalente au fait que *le potentiel électrochimique reste constant à l'équilibre* en présence du champ électrostatique.

- **Notion de champ équivalent de diffusion**

La relation (A293) permet d'introduire la notion intéressante en pratique de champ équivalent de diffusion \underline{E}_{Di} . Elle peut se récrire :

$$\begin{cases} f_{Di} + f_{Ei} = -RT/c_i \partial c_i / \partial z + Q_i E = Q_i (\underline{E}_{Di} + \underline{E}) \quad \text{en posant, par définition} \\ \underline{E}_{Di} = f_{Di} / Q_i = -RT/Q_i \cdot 1/c_i \partial c_i / \partial z = -RT/Q_i \partial \text{Log}(c_i) / \partial z \end{cases} \quad (A220)$$

b) Courants de diffusion et de migration : condition d'équilibre « dynamique »

Le flux de diffusion (flux molaire par unité de surface) est traditionnellement régi par la loi de Fick déjà citée :

$$\underline{\Phi}_{Di} = - D_i \text{grad}(c_i) = - D_i \partial c_i / \partial z \quad (\text{A221})$$

S'agissant de particules chargées, il va en résulter un courant. En fonction de la concentration c_i et de la charge molaire Q_i , la densité de courant j_i correspondant au flux $\underline{\Phi}_i$ est donné par :

$$j_i = Q_i \underline{\Phi}_i$$

D'après (A299), le courant de diffusion associé au gradient de concentration est donc donné par :

$$j_{Di} = Q_i \underline{\Phi}_{Di} = -Q_i D_i \partial c_i / \partial z \quad (\text{A222})$$

Le courant d'entraînement se déduit des lois de l'électrocinétique. En présence du champ \underline{E} , la densité de courant fonction de la conductivité σ_i associée à la charge est :

$$j_{Ei} = \sigma_i \underline{E} = - \sigma_i \partial V / \partial z \quad (\text{A223})$$

La **condition d'équilibre dynamique** du milieu est que la densité de courant résultante $j_{Di} + j_{Ei}$ soit nulle, soit la condition :

$$j_i = j_{Di} + j_{Ei} = - Q_i D_i \partial c_i / \partial z - \sigma_i \partial V / \partial z = 0 \quad (\text{A224})$$

Compatibilité entre équilibre statique et équilibre dynamique

On doit nécessairement avoir cohérence entre les conditions d'équilibre statique et dynamique. On va voir que cela impose une relation entre la constante de diffusion et les autres paramètres des particules. L'identité entre les relations (A217) et (A224) impose la relation de proportionnalité entre coefficients homologues des deux équations :

$$(Q_i D_i) / (RT/c_i) = \sigma_i / Q_i \quad \text{soit} \quad D_i = RT \sigma_i / (c_i Q_i^2) \quad (\text{A225})$$

La relation est en général exprimée en fonction de la mobilité m_i , indépendante de la concentration au lieu de la conductivité $\sigma_i = m_i c_i Q_i$. On obtient la « relation d'Einstein » :

$$D_i = m_i RT / Q_i \quad (\text{A226})$$

c) Expression de la densité de courant totale

Indépendamment de l'épisode lié à l'introduction de la constante de diffusion, on peut utiliser directement la notion de champ équivalent de diffusion (A220) introduit en a) pour exprimer le courant de diffusion et le courant total :

$$\begin{cases} j_{Ei} = \sigma_i \underline{E} \\ j_{Di} = \sigma_i \underline{E}_{Di} & \underline{E}_{Di} = -RT/Q_i \cdot 1/c_i \partial c_i / \partial z = -RT/Q_i \partial \text{Log}(c_i) / \partial z \\ j_i = j_{Di} + j_{Ei} = \sigma_i (\underline{E} + \underline{E}_{Di}) \end{cases} \quad (\text{A227})$$

Le champ de diffusion agit de la même façon que le champ \underline{E} sur la vitesse et le flux de porteur : la comparaison de l'importance relative des flux de diffusion et d'entraînement se ramène donc à la comparaison des champs \underline{E} et \underline{E}_{Di} , ce qui sera mis en pratique aux sous-paragraphes suivants.

d) Equations de conservation et équations du champ – Approximation de neutralité

L'équation de transport globale (A227) doit être complétée par l'équation de conservation du composant considéré :

$$\operatorname{div}(\Phi_i) = \partial \Phi_i / \partial z = - \partial c_i / \partial t \quad (\text{A228})$$

Reste enfin l'équation de Poisson reliant la divergence du champ \underline{E} à la densité de charge globale ρ_Q . Ici apparaît directement le couplage entre les différents composants chargés présents dans le milieu :

$$\begin{aligned} \rho_Q &= \sum_i Q_i c_i \\ \operatorname{Div}(\underline{E}) &= \partial \underline{E} / \partial z = \rho_Q / \epsilon_0 \epsilon_r \end{aligned} \quad (\text{A229})$$

Du point de vue de la modélisation électrique, on peut introduire les densités de courants j_i associées aux flux et la densité de courant totale j :

$$j_i = Q_i \Phi_i \quad j = \sum_i j_i \quad (\text{A230})$$

La densité de courant et la densité de charge vérifient l'équation de conservation (automatiquement satisfaite si les conditions (A228) sont vraies pour tout composant « i »):

$$\partial j / \partial z = - \partial \rho_Q / \partial t \quad (\text{A231})$$

Rappelons que c'est seulement au voisinage immédiat de l'interface que l'on a des variations conjointes rapide du potentiel chimique et du champ²⁴, conduisant d'après (A229) à des valeurs importantes de la densité de charge ρ_Q : c'est la « zone de la double couche » sur une épaisseur dont l'ordre de grandeur est donné par la couche de Helmholtz, de quelques dizaines de nanomètres.

En dehors de la zone de double couche, du fait de la très faible valeur de ϵ_0 dans (A229), la densité de charge est très faible, et on fait l'approximation de neutralité électrique :

Approximation de neutralité électrique (*hors double couche*) :

$$\rho_Q = \sum_i Q_i c_i = 0 \quad (\text{A232})$$

Conséquence d'après (A231) dans la zone neutre inter électrode :

$$\operatorname{div}(j(z,t)) = \partial j(z,t) / \partial z = 0, \quad \text{soit } j(z,t) = j(0,t) = j_b(t) \quad (\text{A233})$$

On a schématisé figure A.20 la demi-cellule électrochimique complète, en faisant figurer l'électrode et la zone de double couche, au sein de laquelle la neutralité n'est plus respectée (la figure se rapporte aux courants au lieu des densités, avec la transposition, $i = S j$). On a aussi représenté symboliquement la capacité de double couche modélisant la charge stockée Q_c et le courant dérivé $i_c = dQ_c/dt$.

Par intégration de l'équation de conservation,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Dans la zone positive :} & i_R - i_b = - dQ_c/dt \quad i_R = i_b - i_c \\ \text{Dans la zone négative :} & i_{el} - i_R = - d(-Q_c)/dt \quad i_{el} = i_R + i_c = i_b \end{array} \right. \quad (\text{A234})$$

Le courant de réaction i_R représente le courant qui traverse l'interface, au « point médian » entre les charges $+Q_c/-Q_c$ de la double couche. En limite externe de double couche, le courant $i_b(t)$ correspond à la densité de courant *en limite de double couche* $i(0,t) = i_R(t) + dQ_c/dt = i_b(t)$.

²⁴ Le potentiel électrochimique, lui, restant constant

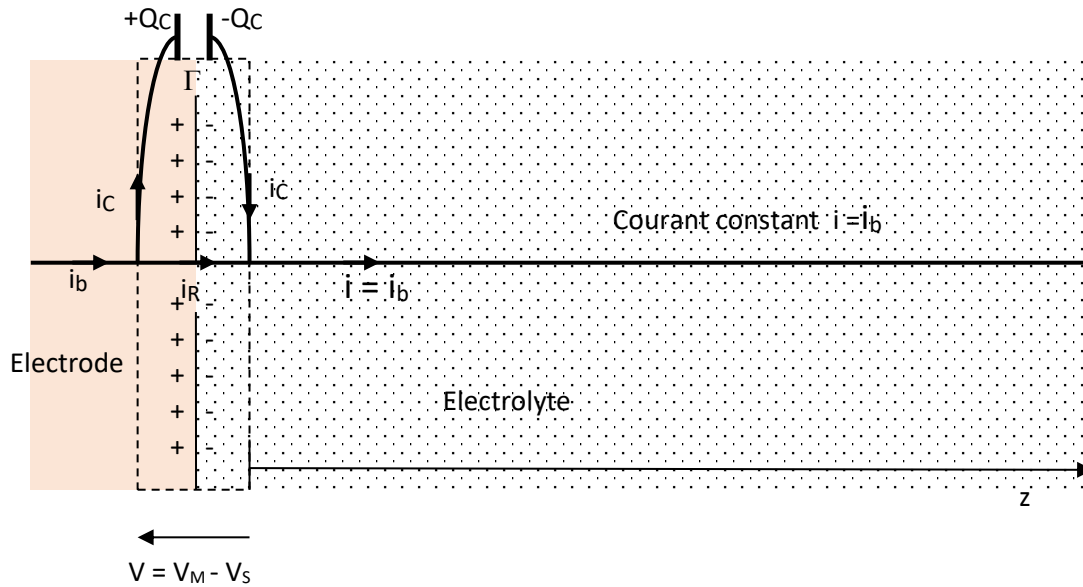


Figure A.20 : Dérogation à la neutralité pour l'interface et capacité de double couche

Si l'on se réfère au schéma équivalent de la figure A.15 introduit précédemment, toute la partie de gauche, issue de la conversion des pseudo-impédances chimiques, concerne *l'intérieur* de la double couche, y compris l'impédance de Butler-Volmer, plus la capacité de double couche elle-même. Tous les autres éléments relèvent de la zone neutre (impédances de stockage/transfert et éléments électrique : résistances ohmiques et tension de diffusion). Une discussion détaillée en sera faite sur l'exemple du paragraphe 4 ci-dessous.

Notons que les tensions équivalentes V_{ox} et V_{red} sont évaluées en zone neutre, à partir des concentrations $c_i(z,t)$ et de la tension à *la limite externe de la zone de double couche* ($z=0$)²⁵.

²⁵ L'origine $z=0$ est ainsi prise en limite **externe** de double couche

4) Exemple typique de partage entre diffusion et migration

a) Exemple considéré

Le cas considéré est celui d'un mélange de types de porteurs majoritaires monovalents de signe contraire. Le cas est traité dans sa généralité, bien que les calculs soient faits sur l'exemple de l'acide sulfurique pour un pH très inférieur à 2, correspondant à la batterie plomb acide. L'acide est totalement dissocié en ions H^+ et HSO_4^- (voir paragraphe III.3.c), les ions SO_4^{2-} restant minoritaires. Les autres ions éventuellement présents sont également supposés minoritaires.

Un caractère spécifique par rapport aux résultats classiques de l'électrocinétique est l'apparition de gradients de concentration et d'un *champ électrostatique de diffusion*, à côté du champ classique lié à la loi d'ohm. On verra que l'amplitude de ce champ est en gros proportionnelle à l'écart relatif de mobilité entre porteurs positifs et négatifs, ce qui amène à une adaptation spécifique des résultats à trois grands cas :

- Pour les acides (exemple traité), les porteurs positifs H^+ (qui ont un mode de transport spécifique) sont beaucoup plus mobiles que les ions associés. De façon schématique approchée, on peut montrer que les porteurs positifs sont responsables du courant de migration et les porteurs négatifs de la diffusion. C'est cette démarche plus intuitive qui sera développée dans la thèse (en faisant cependant appel à certains résultats plus précis résultant des calculs ci-dessous)
- Pour les bases, le résultat est inversé (d'où en particulier le signe de la tension de diffusion) : ce sont les porteurs négatifs OH^- qui sont plus mobiles.
- Pour les sels, on peut avoir des mobilités très voisines, avec *une tension de diffusion presque nulle*. Ceci est mis à profit pour la réalisation de pont électrolytique : on réalise couramment le pont avec une solution de KCl saturé, immobilisée par un gel ou un support poreux.

b) Equations de départ et approches

Comme on l'a dit ci-dessus, le calcul sera fait pour une solution H_2SO_4 à un pH très inférieur à 2, correspondant au cas de la batterie au plomb. On peut alors considérer l'acide comme totalement dissocié en ions H^+ et HSO_4^- . On désignera respectivement par c_H et c_S les concentrations des deux types d'ions majoritaires. La condition de neutralité électrique impose l'égalité des concentrations :

$$\left\{ \begin{array}{llll} \text{Ions } H^+ : & \text{charge } Q_H = Q_e & \text{concentration } c_H & \text{conductivité } \sigma_H \\ \text{Ions } HSO_4^- : & \text{charge } Q_S = - Q_e & \text{concentration } c_S & \text{conductivité } \sigma_S \\ \text{Condition de neutralité électrique :} & c_H = c_S = c & & (A235) \\ \text{Condition de conservation :} & \partial j_s / \partial z = -\partial p_s / \partial t = Q_e \partial c / \partial t & & (A236) \end{array} \right.$$

Le champ électrostatique \underline{E} est naturellement le même pour les deux types d'ions. Par contre, pour les champs équivalents de diffusion il vient, d'après (A220) et (A235) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \underline{E}_{DH} = - RT/Q_H \ 1/c_H \ \partial c_H / \partial z & = - RT/Q_e \ 1/c \ \partial c / \partial z \\ \underline{E}_{DS} = - RT/Q_S \ 1/c_S \ \partial c_S / \partial z & = RT/Q_e \ 1/c \ \partial c / \partial z \end{array} \right. \quad (A237)$$

On posera :

$$\left\{ \begin{array}{lll} \underline{E}_D = V_0 \ 1/c \ \partial c / \partial z, & V_0 = RT/Q_e & \\ \text{Correspondant à :} & \underline{E}_{DH} = - \underline{E}_D & \underline{E}_{DS} = \underline{E}_D \end{array} \right. \quad (A238)$$

D'après (A223), on obtient l'expression globale des densités de courant :

$$\begin{cases} j_H = \sigma_H (-\underline{E}_D + \underline{E}) \\ j_S = \sigma_S (\underline{E}_D + \underline{E}) \end{cases} \quad (A239)$$

Avec:

$$j_b = j_S + j_H = j_b(t) \text{ (indépendant de } z) \quad (A240)$$

Notons conformément à (A234) que le courant total i_b circulant dans l'électrolyte inclue le courant de la capacité de double couche et correspond au courant externe de l'électrode.

Approche qualitative spécifique liée à la différence des mobilités $\sigma_H \gg \sigma_S$

Pour la réaction principale de la batterie au plomb, les réactions aux deux électrodes imposent des valeurs de j_H et j_S du même ordre de grandeur. Compte tenu de la disparité des conductivités, $\sigma_H \gg \sigma_S$, nous allons montrer l'inégalité $|\underline{E}_D + \underline{E}| \ll |\underline{E}_D - \underline{E}|$. En effet de (A239), on tire :

$$|\underline{E}_D + \underline{E}| = |j_H / j_S| (\sigma_S / \sigma_H) |\underline{E}_D - \underline{E}| \approx (\sigma_S / \sigma_H) |\underline{E}_D - \underline{E}| \ll |\underline{E}_D - \underline{E}|$$

Autrement dit l'écart relatif entre \underline{E} et \underline{E}_D doit être très petit. De façon imagée, on peut considérer que le champ \underline{E} « s'ajuste » pour compenser l'action du champ de diffusion sur les ions les plus mobiles, de telle sorte que finalement :

$$\begin{cases} \underline{E} - \underline{E}_D \approx 0 \\ \underline{E} \approx \underline{E}_D \end{cases} \quad (A241)$$

En substituant dans la deuxième équation de (A239) on obtient :

$$j_S \approx 2\sigma_S \underline{E}_D \quad (A242)$$

Grace à cette relation, tout se passe comme si le transport des ions sulfites était régi uniquement par le champ de diffusion, avec la conductivité équivalente $2\sigma_S$. *Pour la simplicité du raisonnement, c'est cette approximation qui est utilisée dans la modélisation du Chapitre 4 de la thèse, en introduisant ponctuellement des corrections liées à l'approche rigoureuse ci-dessous.*

Approche rigoureuse généralisable : courants de conduction, courant de diffusion

Une approche généralisable rigoureuse du cas de deux types de porteurs majoritaires monovalents de signe contraire, permet non seulement dans le cas d'un acide de remplacer des résultats approchés par des résultats exacts, mais aussi de se transposer aux deux autres exemples envisagés ci-dessus (base ou sel en solution).

On peut remarquer que le transfert se ferait par conduction électrique simple, instantanée, si les courants se partageaient la densité de courant total $j = j_b$ proportionnellement aux conductivités (en particulier pour les conditions initiales au niveau des électrodes), selon les courants :

$$\begin{cases} j_{HE} = \sigma_H / (\sigma_H + \sigma_S) j_b \\ j_{SE} = \sigma_S / (\sigma_H + \sigma_S) j_b \end{cases} \quad (A243)$$

Dans le cas général, en retranchant ces valeurs de référence à j_H et j_S dans (A236) ; on obtient les densités de courant « centrées » :

$$\begin{cases} \tilde{j}_H = j_H - j_{HE} = \sigma_H (-\underline{E}_D + \underline{E} - j_b / (\sigma_H + \sigma_S)) \\ \tilde{j}_S = j_S - j_{SE} = \sigma_S (\underline{E}_D + \underline{E} - j_b / (\sigma_H + \sigma_S)) \end{cases} \quad (A244)$$

D'après (A243) et (A240), on vérifie immédiatement que $\tilde{j}_H + \tilde{j}_S = 0$. On posera, par définition :

$$j_D = -\tilde{j}_S = \tilde{j}_H \quad (A245)$$

En substituant les expressions de \tilde{j}_s et \tilde{j}_H données par (A244), on obtient deux expressions différentes de j_D . En éliminant entre ces deux équations soit i_D , soit $\underline{E} - j_b / (\sigma_H + \sigma_S)$, on obtient sans difficulté les nouvelles équations de base :

$$j_D = -2\sigma_S (\sigma_H / (\sigma_H + \sigma_S)) \underline{E}_D \quad (A246)$$

$$\underline{E} = (\sigma_H - \sigma_S) / (\sigma_H + \sigma_S) \underline{E}_D + \rho j_b \quad \rho = 1 / (\sigma_H + \sigma_S) \quad (A247)$$

Parallèlement, l'équation de conservation (A236) devient (compte tenu de (A245) et (A244)) :

$$\partial j_D / \partial z = -Q_e \partial c / \partial t \quad (A248)$$

L'interprétation de ces équations est remarquablement claire.

- L'équation (A246) montre que j_D peut se relier au seul champ de diffusion. Associée à l'équation de conservation (A248), elle permettra de décrire l'évolution conjointe de j_D et de c comme un processus de diffusion pure (voir d) ci-dessous).
- L'équation (A334) aussi est particulièrement claire : par circulation du champ \underline{E} , elle permettra d'explicitier la différence de potentiel qui apparaît effectivement au niveau de l'électrolyte, comme somme de

la chute ohmique $R_{el} I_b$ ($I_b = S j_b$)

$$\int \rho j_b dz = R_{el} I_b \quad R_{el} = \int \rho(z) dz / S \quad (A249)$$

une « tension de diffusion » V_D

$$V_D = -\int k_D \underline{E}_D dz. \quad k_D = (\sigma_H - \sigma_S) / (\sigma_H + \sigma_S) \quad (A250)$$

Outre la capacité de double couche, on retrouve les « paramètres électriques » V_D et R_{el} du schéma équivalent qui avait été posé figure A.14. On précisera en d) l'interprétation de V_D .

Remarque. On peut vérifier la cohérence avec l'approximation du cas $\sigma_H \gg \sigma_S$.

- On constate que dans la relation (A246), $\sigma_H / (\sigma_H + \sigma_S) \approx 1$, ce qui redonne bien la relation approchée (A242)
- De même dans la relation (A247), $(\sigma_H - \sigma_S) / (\sigma_H + \sigma_S) \approx 1$, ce qui redonne l'approximation (A241), (aux chutes ohmiques près, qui n'étaient pas prises en compte).

c) Conditions aux limites. Interprétation dans le plan (j_H, j_S)

Il est très instructif d'illustrer, **à t donné**, dans le plan ($j_H(z), j_S(z)$) l'évolution du point représentatif de la densité de courant totale $j = j_H(z) + j_S(z) = j_b$ dans l'électrolyte, sous forme d'un vecteur $\underline{j}(z)$ à deux dimensions.

Dans la zone neutre de l'espace inter-électrode, le courant total j , égal à j_b , est alors constant mais se décompose en proportions variables entre les courants $i_H(z)$ et $i_S(z)$: on peut le représenter par un vecteur à deux dimension $\underline{j}(z) = [i_H, i_S]$. Les deux composantes du vecteur vérifient la relation :

$$i_H(z) + i_S(z) = i_b = \text{cte} \quad (A251)$$

L'extrémité du vecteur va donc se trouver sur la droite correspondante du plan, entre les points représentatifs des rapports i_S/i_H imposés aux deux électrodes par les rendements faradiques des réactions correspondantes. Ce sont ainsi ces deux réactions qui vont fixer les conditions limites au niveau des deux électrodes.

Pour le cas spécifique de la batterie au plomb qui nous sert d'exemple, compte tenu des coefficients stœchiométriques, on vérifie facilement que :

$$\begin{cases} \text{A l'électrode négative,} & i_s(\ell, t) = i_H(\ell, t) = I_b/2 & i_s/i_H = 1 & (A252) \\ \text{A l'électrode positive,} & i_s(0, t) = -3i_H(0, t) = -I_b/2 & i_s/i_H = -1/3 \end{cases}$$

Ces équations constitueront les conditions aux limites pour les équations de diffusion que l'on va expliciter au paragraphe suivant.

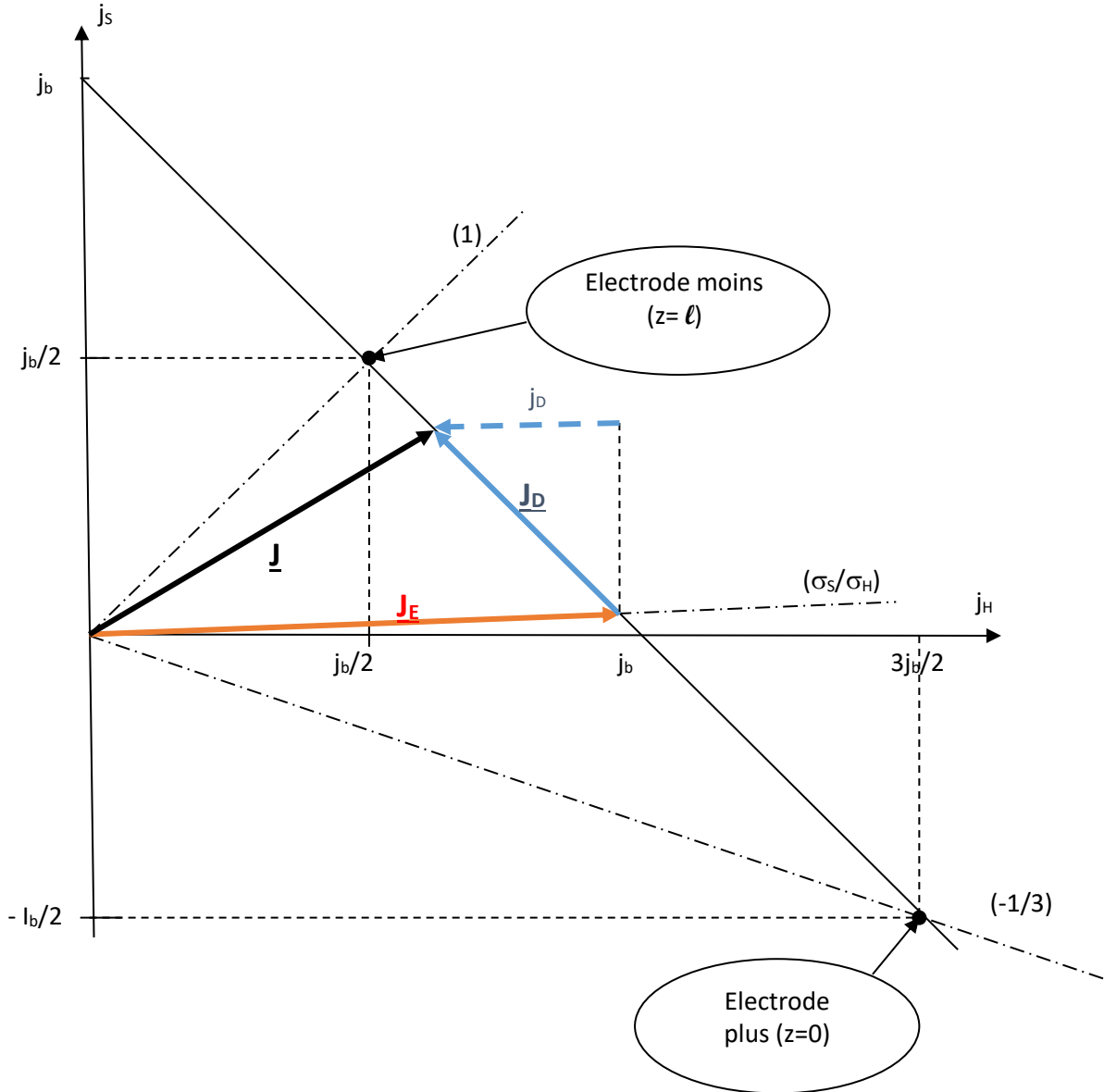


Figure A.21 : Décomposition du vecteur \underline{j} représentatif de $j = j_H + j_s$ dans le plan $[j_H, j_s]$

A côté de $\underline{j}(z)$, on peut introduire les vecteurs représentatif $\underline{j}_E(z)$ du courant de conduction défini par (A243) et par différence, celui du courant de diffusion, que l'on définira par $\underline{j}_D = \underline{j} - \underline{j}_E$, qui peut s'expliciter d'après (A245) en $\underline{j}_D = [\tilde{j}_H, \tilde{j}_s] = [-j_D, j_D]$. Sous cette forme vectorielle, la décomposition :

$$\begin{cases} \underline{j} = \underline{j}_E + \underline{j}_D & (A253) \\ \text{Composante entrainement :} & \underline{j}_E = [j_{HE}, j_{SE}] \\ \text{Composante diffusion :} & \underline{j}_D = [j_D, -j_D] \end{cases}$$

Permet d'identifier clairement \underline{j}_E et \underline{j}_D comme composantes entrainement et diffusion de la densité de courant totale.

d) Equations de diffusion pour la concentration c – Analogie électrique

On peut rassembler : l'expression (A256) de la densité de courant j_D en fonction du champ E_D donné par (A238) ; l'équation de conservation sous la forme (A248)

$$\text{On posera : } \sigma_D = 2\sigma_s (\sigma_H / (\sigma_H + \sigma_s)) \quad (\text{A254})$$

A partir des équations (A246), (A247), (A254) on obtient :

$$j_D = -\sigma_D E_D = -\sigma_D V_0 \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial z}, \quad V_0 = RT/Q_e \quad (\text{A255})$$

Que l'on peut récrire :

$$\frac{\partial c}{\partial z} = -(c/\sigma_D V_0) j_D \quad (\text{A256})$$

Cette équation peut être associée à (A248) :

$$\frac{\partial j_D}{\partial z} = -Q_e \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{A257})$$

Ces deux équations aux dérivées partielles constituent bien deux équations conjointes de diffusion 1D pour la concentration et le courant de diffusion associé.

On peut introduire notre analogie électrique familière en faisant apparaître la « pseudo-tension » associée à la concentration :

$$\mathbf{V} = V_0 c/c_R \quad (\text{A258})$$

Dans la première équation, on peut utiliser le fait que la conductivité est proportionnelle à la concentration. On introduit la valeur σ_{DR} qu'aurait σ_D pour $c = c_R$:

$$\sigma_{DR} = c_R (\sigma_D/c) \quad \rho_{DR} = 1/\sigma_{DR} \quad (\text{A259})$$

En multipliant les deux membres de (A256) par V_0/c_R on obtient ainsi finalement :

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial z} = -\rho_{DR} j_D \quad (\text{A260})$$

associée à :

$$\frac{\partial j_D}{\partial z} = -\gamma_R \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} \quad \gamma_R = Q_e c_R / V_0 \quad (\text{A261})$$

On reconnaît les équations de propagation sur une ligne de résistance linéique ρ_{DR} et capacité linéique γ_{DR} (raisonnement en densités de courant, donc **pour une surface unité** d'électrode).

Pour les conditions limite aux deux électrodes, on peut s'appuyer sur la figure A.21, et les relations (A.252) correspondantes. Des relations (A243), (A244), (A245), on peut retenir :

$$j_D = -\tilde{j}_s = j_s - j_{SE} = -j_s + \sigma_s / (\sigma_H + \sigma_s) j_b \quad (\text{A262})$$

C'est la relation illustrée par la flèche verticale bleu pointillée dans la figure A.19. On peut appliquer cette relation aux deux électrodes (gros points noirs sur la figure) pour avoir les valeurs limite correspondantes de i_D .

CONDITION INITIALES POUR LA DIFFUSION

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Electrode plus :} \\ i_{D1} = i_b/2 + \sigma_s/(\sigma_H + \sigma_s) i_b = i_b/2 (1 + 2\sigma_s/(\sigma_H + \sigma_s)) \\ \text{Electrode moins :} \\ i_{D2} = -i_b/2 + \sigma_s/(\sigma_H + \sigma_s) i_b = -i_b/2 (1 - 2\sigma_s/(\sigma_H + \sigma_s)) \end{array} \right. \quad (A263)$$

Remarquons que dans l'approximation $\sigma_H \gg \sigma_s$ le terme correctif $2\sigma_s/(\sigma_H + \sigma_s)$ devient négligeable et l'on aurait symétrie (+/- $j_b/2$) des courants injectés dans la ligne équivalente depuis les extrémités.

C'est l'approximation utilisée dans le chapitre 4 de la thèse : (A263) représente la *correction à apporter* par rapport à l'hypothèse simplifiée utilisée d'une injection symétrique.

e) Complément concernant la tension de diffusion V_D (voir (A250))Tension de diffusion V_D dans l'électrolyte

L'équation (A247), donnant le champ dans l'électrolyte fait apparaitre un terme « classique » de chute ohmique ρj_b , et un terme « spécifique » proportionnel au champ équivalent de diffusion E_D (A238) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Champ électrostatique de diffusion : } k_D E_D \\ k_D = (\sigma_H - \sigma_s)/(\sigma_H + \sigma_s) \quad E_D = V_0 \partial \text{Log}(c)/\partial z, \end{array} \right. \quad (A264)$$

D'où pour un déplacement dz , une variation de potentiel électrique $dV = -k_D E_D dz = -k_D V_0 d\text{Log}(c)$. Entre deux points A et B quelconques de l'électrolyte apparait ainsi, par intégration, une différence de potentiel *électrostatique* due à la diffusion :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_A - V_B = - \int k_D E_D dz = -k_D V_0 [\text{Log}(c_A) - \text{Log}(c_B)] \\ V_A - V_B = k_D V_0 [\text{Log}(c_B/c_A)] \\ V_A - V_B = k_D V_0 [\text{Log}(V_B/V_A)] \end{array} \right. \quad (A265)$$

A partir de cette relation on peut décliner trois applications importantes :

- Tension de diffusion entre électrodes

En intégrant entre les deux électrodes, on obtient

$$V_{12}^D = k_D V_0 [\text{Log}(V_2/V_1)] \quad (A266)$$

- Tension de diffusion entre une électrode et l'électrolyte

On fait appel à la notion de « concentration équivalente » $c_{eq} = Q/\mathcal{V}$ introduite au paragraphe II.1.c, concentration moyenne que l'on obtiendrait si la cellule est laissée au repos ou soumise à une agitation idéale. On associe à l'électrode un « point de référence » fictif, qui serait à cette concentration c_{eq} . La tension de diffusion d'électrode sera définie à partir de ce point de référence :

$$\begin{array}{l} c_{eq} = Q/\mathcal{V} \quad \text{point fictif de tension } V_{ref} \\ V_{1}^D = V_1 - V_{ref} = k_D V_0 [\text{Log}(c_{ref}/c_1)] = k_D V_0 [\text{Log}(V_{eq}/V_1)] \end{array} \quad (A267)$$

- Tension de diffusion entre une électrode et un électrolyte de référence

C'est la situation correspondant au dispositif expérimental retenu pour la mesure des tensions d'électrode de la batterie au Plomb (voir Ch4), avec une électrode de référence réalisée à partir du

même électrolyte H₂SO₄, que l'on supposera pour simplifier à la concentration c_R . Les deux électrolytes sont reliés par un pont électrolytique, connecté entre un point quelconque de l'électrolyte de référence (homogène, à la concentration c_R) et un point X de l'électrolyte de la batterie à la concentration c_X .

L'option finalement retenue est d'utiliser pour le pont électrolytique le même électrolyte H₂SO₄. Il n'y a aucun lien électrique externe entre la batterie étudiée et la cellule de mesure, ce qui garantit que le courant total dans le pont est nul. Par contre, il s'établit un gradient de concentration entre les deux extrémités aux concentrations c_R et c_X et un champ électrostatique de diffusion, conformément à (A246), (A247) (sachant que le courant total j_b est ici nul). Ceci permet de retrouver pour le pont la même relation entre tension de diffusion et concentrations :

$$V_x - V_R = k_{D_V0} [\text{Log}(c_R / c_X)] \quad (\text{A268})$$

$$V_x - V_R = k_{D_V0} [\text{Log}(V_0 / V_x)] \quad \text{sachant } V_R = V_0 c_R / c_R = V_0$$

On trouve ainsi finalement entre l'électrode et l'électrolyte de référence :

$$\begin{aligned} V_1 - V_R &= (V_1 - V_x) + (V_x - V_R) = k_{D_V0} [\text{Log}(c_R / c_X)] + k_{D_V0} [\text{Log}(c_X / c_1)] \\ V_1 - V_R &= V_{1R}^D = k_{D_V0} [\text{Log}(c_R / c_1)] \end{aligned} \quad (\text{A269})$$

Le point important est que la concentration c_X s'élimine : la tension de diffusion obtenue est indépendante du point x (sur la tension mesurée expérimentalement, il ne resterait que l'influence de la position du point X sur le terme de chute ohmique).

De façon formelle, on convient de prendre comme concentration relais (en place de c_X) la concentration équivalente c_{eq} de l'électrolyte, ce qui permet de définir une « tension de pont » relative à cette référence :

$$V_{\text{pont}}^D = V_{eq} - V_R = k_{D_V0} [\text{Log}(c_R / c_{eq})] \quad (\text{A270})$$

D'où l'expression de la tension de diffusion d'électrode par rapport à l'électrolyte de référence :

$$V_{1R}^D = V_1 - V_R = (V_1 - V_{eq}) + (V_{eq} - V_R) = V_{11}^D + V_{\text{pont}}^D \quad (\text{A271})$$

Ceci conduit au schéma équivalent de la figure A.20 ci-dessous, qui sera utilisé au chapitre IV pour la modélisation de la batterie reliée par le pont à l'électrode de référence :

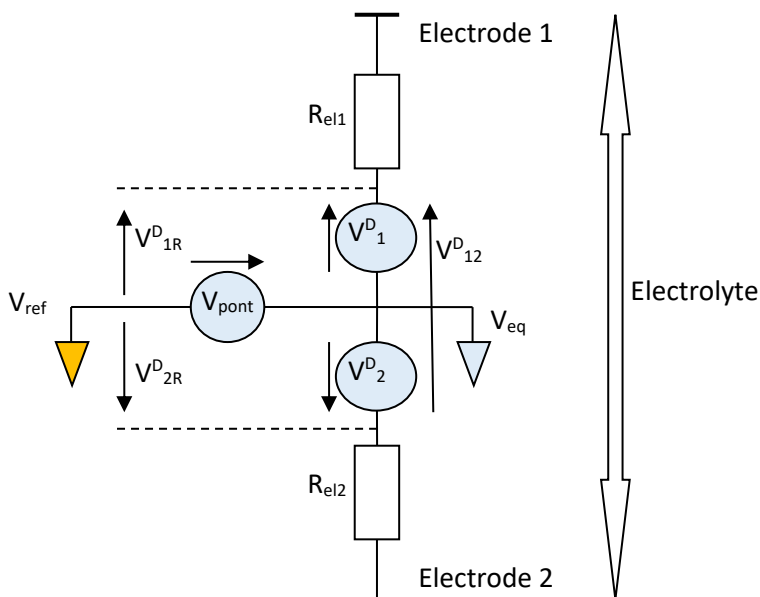


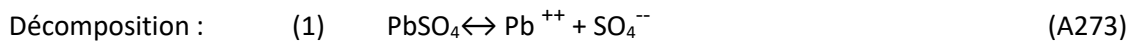
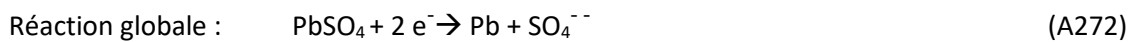
Figure A.20 : Schéma équivalent pour l'électrolyte de la batterie, relié par pont à un électrolyte de référence

5) Exemple réaction mixte surface/volume : diffusion des ions minoritaires Pb^{++} dans la batterie au Plomb

Objectifs, compléter un volet manquant dans la modélisation du transport : mécanisme conjoint diffusion et réaction en volume. Approche heuristique permettant d'anticiper l'allure de la caractéristique courant/tension pour la surtension associée.

a) Présentation du problème traité.

On raisonne sur l'électrode négative de la batterie au plomb, sachant que la situation est assez similaire à l'électrode positive. La réaction globale se décompose en deux : une réaction d'oxydoréduction localisée à l'interface, en cascade avec l'équilibre de dissolution de $PbSO_4$ qui se fait en volume, mais au voisinage immédiat de l'interface (au sein même de la masse poreuse). La réaction globale de réduction se décompose en une réaction chimique en volume de dissolution de $PbSO_4$ et la réaction élémentaire surfacique de réduction :



- La réaction (1) s'effectue en volume, mais en milieu inhomogène. La vitesse de réaction est traduite par un flux volumique local, fonction du point M considéré, $\phi^v(M,t)$. Mais en même temps, il y a transport de réactants vers l'électrode avec une densité de flux $\phi_i(M,t)$. La relation de conservation doit être modifiée pour tenir compte du nombre de môle « créé » par unité de volume par la réaction :

Equation de conservation/recombinaison

$$\text{div}(\phi_i(M,t)) = v_i \phi^v(M,t) - \partial c(M,t)/\partial t \quad (A275)$$

La quantité totale de réactant arrivant sur l'électrode est donnée par le flux à travers la surface S de l'électrode

$$\Phi_i = \int_S \phi_i(M_s,t) d\underline{S} \quad (A276)$$

- L'hypothèse usuelle est de considérer la réaction chimique, rapide, à l'équilibre avec $\Delta G_1 = 0$. On obtient alors pour la réaction globale, dans le schéma équivalent de la figure A.14,

$$\text{Si } \Delta G_1 = 0 \quad -\tilde{\mu} = \Delta \tilde{G} = \Delta \tilde{G}_2 + \Delta G_1 = \Delta \tilde{G}_2 \quad (A277)$$

Cette relation est relative aux potentiels chimiques et aux concentrations des éléments au niveau de l'interface, soit $\mu_i(M_s, t)$ et $c_i(M_s, t)$, dont on supposera qu'il sont constants, indépendant du point M_s sur la surface. (Ceci est relativement cohérent avec le fait que la surface de l'électrode, conductrice, est équipotentielle)

On garde l'hypothèse d'une réaction rapide, avec ΔG_1 faible mais non nul. D'autre part on se placera d'emblée dans l'hypothèse quasi-stationnaire où on peut négliger la variation de la charge (très faible) des ions intermédiaire Pb^{++} stockés : il ya donc conservation du flux.

$$\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_1 + \tilde{\mu}_2 \quad \Phi_1 = \Phi_2 = \Phi \quad (A278)$$

Ces équations correspondent à une simple association en série de deux dipôles chimiques : le dipôle usuel correspondant à la réaction électrochimique élémentaire (2), plus un dipôle correspondant à la caractéristique $\tilde{\mu}_1 = -\Delta G_1$ fonction de Φ_1 pour la réaction chimique (1). C'est cette caractéristique que l'on se propose de déterminer. Dans le schéma final A.15, le dipôle chimique est transposé en un dipôle électrochimique non linéaire, soit R_p , en série avec le dipôle usuel R_{BV} de Butler-Volmer, par les relations (n=2) :

$$i = 2Q_e \Phi \quad V_p = \tilde{\mu}_1 / 2Q_e \quad (A279)$$

- En réalité la batterie fonctionne à $\text{pH} < 2$, situation où seule la première acidité de H_2SO_4 est concernée par la dissociation : d'après discussion paragraphe III.3.c), dissociation totale en ions H^+ et HSO_4^- . Les ions SO_4^{--} existent mais sont minoritaires, leur concentration étant fixée par l'équilibre de dissociation de la deuxième acidité :



Comme on l'a vu, les ions H^+ et HSO_4^- étant majoritaires et de signe contraire, la neutralité électrique exige que les concentrations soient égales. La concentration en ions minoritaires SO_4^{--} se trouve ainsi « tamponnée » à la valeur K_2 :

$$\begin{cases} [\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] & \text{(neutralité électrique)} \\ [\text{SO}_4^{--}] = K_2 \end{cases} \quad (A281)$$

Remarquons que ceci permet de retrouver à partir de l'écriture (A352) de la réaction que la tension de Nernst est constante à l'électrode négative.

- Au point de vue cinétique, la réaction de dissolution de PbSO_4 est considérée comme « rapide » et reste voisine de l'équilibre. La concentration en ions Pb^{++} reste ainsi voisine de la valeur correspondant à l'équilibre de dissociation, elle-même constante :

$$[\text{Pb}^{++}]_0 = c_{P0} = K_{\text{diss}} / [\text{SO}_4^{--}] = K_{\text{diss}} / K_2 \quad (A282)$$

La réaction **volumique locale**, en un point M sera interprétée comme un mécanisme de création recombinaison des ions minoritaires Pb^{++} en migration au sein de PbSO_4 poreux. La vitesse de réaction locale (nombre d'ions créé par unité de volume et unité de temps) est de la forme :

$$\phi^v(M,t) = dc/dt = -([\text{Pb}^{++}] - [\text{Pb}^{++}]_0) / \tau_r = - (c_p(M,t) - c_{P0}) / \tau_r, \quad (A283)$$

La réaction est rapide, correspondant une durée de vie τ_r très courte.

- Si on se place maintenant en un point M_s **de l'interface**. Par rapport à l'équilibre, sachant que $\Delta G_{1\text{eq}} = 0$, on obtient

$$-\tilde{\mu}_1(M_s,t) = \Delta G_1 = \Delta G_1 - \Delta G_{1\text{eq}} \quad (A284)$$

Sachant que seule la concentration c_p varie, la variation de ΔG_1 se limite à celle du terme proportionnel au potentiel chimique du Plomb :

$$\tilde{\mu}_1(M_s,t) = -(\Delta G_1 - \Delta G_{1\text{eq}}) = -RT [\text{Log}(c_p) - \text{Log}(c_{P0})] = -RT \text{Log}(c_p/c_{P0})$$

$$\tilde{\mu}_1(M_s, t) = -RT \text{Log}[1 + (c_P(M_s, t) - c_{P0})/c_{P0}] \quad (\text{A285})$$

Remarquons que l'on retrouve l'équivalent d'un problème basique en physique des semi-conducteurs, celui de l'injection de porteurs minoritaire, dans un milieu infini, en présence de recombinaison. On trouve cependant des difficultés de taille par rapport au modèle 1D habituel :

- L'interface avec le plomb a une topologie compliquée, avec une dimension des aspérités de l'ordre de la longueur de diffusion des porteurs
- Il y a précipitation des ions Pb^{2+} en une phase poreuse isolante au sein de laquelle s'effectue la migration des porteurs
- La géométrie des interfaces se modifie en permanence du fait de la participation des constituants solides à la réaction.

b) Approche phénoménologique simplifiée du problème

On propose d'aborder ce problème complexe par un modèle très simplificateur. On fait l'hypothèse que le volume total de la matière active poreuse est constant : ce sont simplement les fractions de plomb et de PbSO_4 , soit respectivement x et $(1-x)$, qui varient en fonction de l'avancement de la réaction. Ces deux fractions sont séparées par une interface de forme extrêmement complexe. On peut simplement poser les contraintes topologiques suivantes :

- Il doit nécessairement y avoir continuité électrique entre le métal de l'électrode et la fraction plomb de la masse poreuse
- Au cours de la croissance de la masse de plomb, les contours extérieurs successifs englobent forcément la masse précédemment formée

On propose de donner du système réel l'image symbolique simplifiée 1D représentée figure A.20.

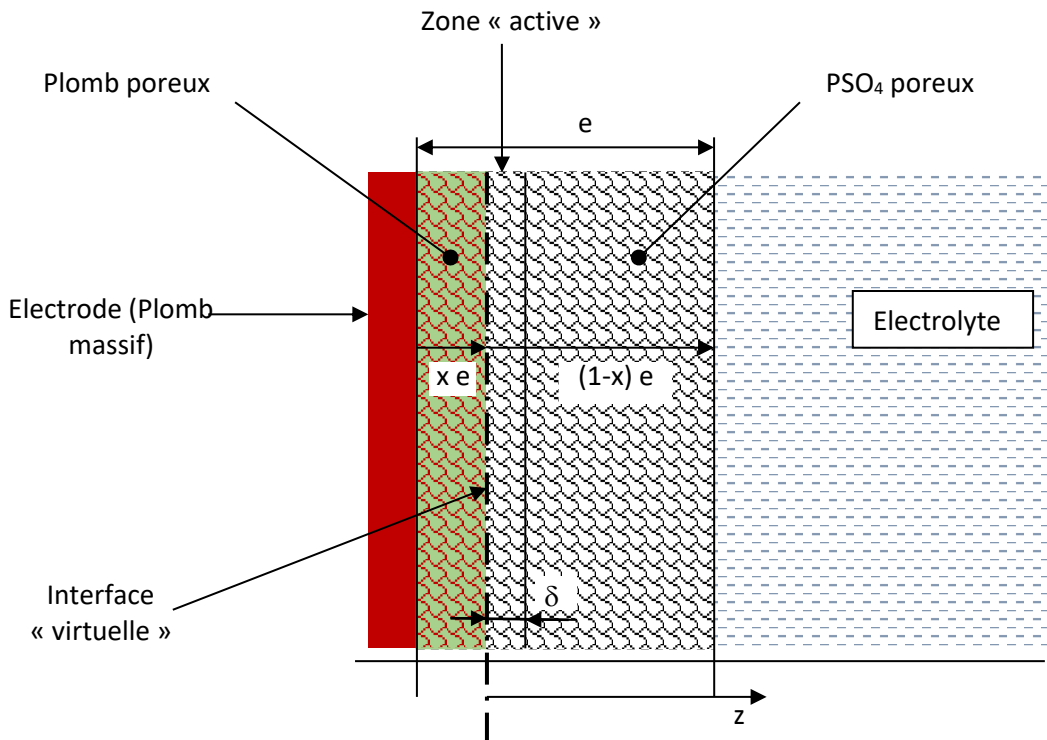


Figure A.21 : Image « symbolique » simplifiée de l'évolution de la masse active poreuse

Au sein de la masse poreuse globale d'épaisseur constante « e », on introduit une interface virtuelle à la distance x_e du métal massif de l'électrode.

- Au cours de la charge, il y a dissolution de PbSO_4 , transfert d'ion Pb^{++} à l'intérieur de la zone « PbSO_4 » vers l'interface virtuel, donc augmentation de x traduisant l'augmentation du volume de plomb aux dépens de celui de PbSO_4 .
- On admet que la proximité des points en x est cohérente avec la proximité à l'interface virtuelle : on considère que la zone de la partie PbSO_4 dans un voisinage δ de l'interface virtuel constitue la « zone active » de dissolution à partir de laquelle les ions Pb^{++} vont diffuser vers l'interface.
- Pendant le temps dt , la modification topologiquement très complexe de l'interface réelle, répartie sur les points de la zone active, se résume en un déplacement élémentaire de la seule interface virtuelle.
- Le repérage des points se fait par la variable z , avec comme origine l'interface virtuelle. L'origine varie donc en fonction de l'avancement de la réaction, mais avec une vitesse supposée assez faible pour ne pas perturber les équations.

En bref, avec toutes les précautions et réserves d'interprétation qui s'imposent, on propose de remplacer le problème complexe de diffusion au sein de la masse poreuse par un modèle équivalent 1D de diffusion à partir d'une interface plane. La surface d'échange effective et les paramètres de diffusion seraient à redéfinir entièrement, en pratique de façon expérimentale empirique.

c) Mise en équation

Les ions Pb^{++} étant minoritaires (et peu mobiles), on considère que le champ électrostatique a une contribution négligeable au courant : on ne prend en compte que la diffusion. On adapte la loi de Fick avec un coefficient de diffusion empirique D_{eq} , une surface équivalente S_{eq} . On intègre dans la loi de conservation/recombinaison (A275) la loi de vitesse (A283)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Loi de Fick :} \\ \text{Conservation/Recombinaison :} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \phi(z,t) = -D_{eq} \partial c_p / \partial z \\ \partial \phi / \partial z = -\partial c_p / \partial t - (c_p - c_{p0}) / \tau \end{array} \quad (\text{A286})$$

Ces deux équations aux dérivées partielles linéaires conjointes peuvent être résolues classiquement comme on l'avait fait pour les équations de diffusion, par une étude harmonique ou en Laplace.

On peut les compléter pour passer de f et c aux paramètres i et V_p du dipôle électrochimique à caractériser. L'intégration du flux (A276) se réduit à :

$$\Phi(t) = S \phi(0,t) \quad \text{complété par (A279) :} \quad i = 2Q_e \Phi \quad (\text{A287})$$

D'autre part, on peut transposer l'expression (A285) de $\tilde{\mu}_1$ sous la forme :

$$\tilde{\mu}_1(t) = -RT \text{Log}[1 + (c_p(0,t) - c_{p0}) / c_{p0}] \quad \text{avec selon (A279)} \quad V_p = \tilde{\mu}_1 / 2Q_e \quad (\text{A288})$$

d) Résolution des équations (cas stationnaire)

On peut passer en équations homogènes en introduisant $\delta c(z,t) = c_p - c_{p0}$. La résolution ne poserait pas de problème particulier : on pourrait introduire un modèle de ligne équivalente (ligne capacitive avec résistance de fuite. Compte tenu de la faible valeur de τ_r , on se contentera de traiter le cas quasi stationnaire ($\partial c_p / \partial t$ supposé négligeable devant $(c_p - c_{p0}) / \tau$) :

Cas quasi-stationnaire :

$$\begin{cases} \text{En notant : } \delta c(z,t) = c_p(z,t) - c_{p0} \\ \phi(z,t) = -D_{eq} \partial \delta c / \partial z \\ \partial \phi / \partial z = -\delta c(z,t) / \tau \end{cases} \quad (A289)$$

En éliminant ϕ , on tire une équation différentielle linéaire du second ordre en δc avec deux solutions particulières exponentielle en $\delta c(z,t) = C_0(t) \exp(\pm z/d_p)$:

$$\partial^2 \delta c / \partial z^2 = \delta c(z,t) / d_p^2 = \delta c(z,t) / D\tau \quad d_p = \text{sqrt}(D \tau) \quad (A290)$$

D'où la solution en milieu infini :

$$\begin{cases} \delta c(z,t) = C_0(t) \exp(-z/d_p) \\ \phi(z,t) = -D_{eq} \partial \delta c / \partial z = C_0(t) D_{eq} / d_p \exp(-z/d_p) \end{cases} \quad (A291)$$

On peut associer la longueur d'amortissement d_p à la « largeur de la zone active » dans le modèle de la figure A.20. Les hypothèses milieu infini s'appliquent tant que d_p est très inférieur à la largeur équivalente résiduelle $(1-x)e$. Expérimentalement (voir modèle empirique pour le courant au chapitre 4) on commence à observer une variation significative d'activité pour $1-x \approx 0.1$. Sachant que $e \approx 2\text{mm}$ ceci suggère l'ordre de grandeur

$$d_p \approx 0.1 \text{ mm} \quad (A292)$$

Caractéristique courant tension. Conséquences pratique de cette analyse

En remontant au niveau de l'interface, $z=0$, d'après (A288) et (A291) on obtient l'expression de la tension et du courant pour le dipôle représentatif :

$$\begin{cases} V_p(t) = \tilde{\mu}_1(t) / 2Q_e = -RT / 2Q_e \text{Log}[1 + (\delta c(0,t) / c_{p0})] = -RT / 2Q_e \text{Log}[1 + C_0(t) / c_{p0}] \\ i(t) = 2Q_e \Phi(t) = i = 2Q_e S \phi(0,t) = -(2Q_e S D_{eq} / d_p) C_0(t) \\ \text{soit : } i(t) = -I_0 C_0(t) / c_{p0} \quad \text{en posant } I_0 = 2Q_e S D_{eq} / d_p \end{cases} \quad (A293)$$

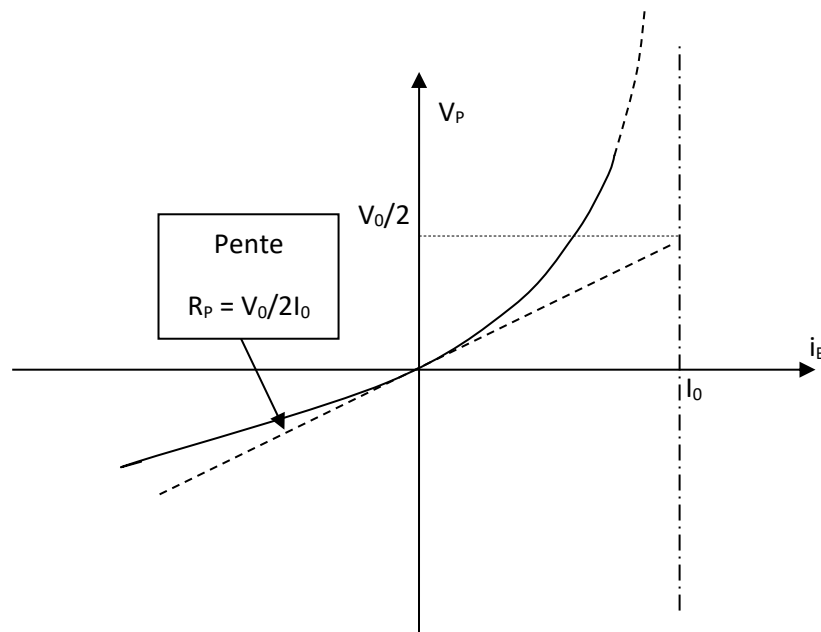


Figure A.22 : Surtension à l'électrode négative liée au transfert des ions Pb^{++}

En éliminant $C_0(t)$, on obtient la caractéristique courant/tension représentée figure A. 22 :

$$\begin{cases} V_p(t) = -V_0/2 \text{ Log}[1-i(t)/I_0] & R_p = [dV_p/di]_0 = V_0/2I_0 \\ \text{En posant : } V_0 = RT/Q_e & I_0 = 2Q_eSD_{eq}/d_p \end{cases} \quad (\text{A294})$$

De façon réciproque le courant s'exprimerait comme :

$$I = I_0 (1 - \exp(-2V_p/V_0)) \quad (\text{A295})$$

Dans le sens de la charge, on aurait donc une divergence de la tension si le courant approche la valeur limite I_0 . En pratique, la valeur de la résistance initiale $R_p = [dV_p/di]_0$ est très faible. A défaut de valeur théorique, ce ne sont que des essais en charge à fort courant qui peuvent permettre de mettre en évidence l'importance de ce terme par rapport à la surtension de Butler/Volmer et de savoir en particulier si le courant nominal de la batterie reste suffisamment loin du courant limite I_0 .

Bibliographie de l'annexe

- [1] X. Lang, D. Wang, C. Hu, S. Tang, J. Zhu, et C. Guo, « The use of nanometer tetrabasic lead sulfate as positive active material additive for valve regulated lead-acid battery », *J. Power Sources*, vol. 270, p. 9-13, déc. 2014.
- [2] F. Miomandre, S. Sadki, et P. Audebert, *Électrochimie : Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés Ed. 3*. Dunod.
- [3] A. Kirchev, A. Delaille, M. Perrin, E. Lemaire, et F. Mattera, « Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications : Part II. Impedance of the positive plate revisited », *J. Power Sources*, vol. 170, n° 2, p. 495-512, juill. 2007.
- [4] Walter LHOMME, Philippe DELARUE, Alain BOUSCAYROL, et Philippe BARRADE, « La REM, formalisme multiphysique de commande de systèmes énergétiques », vol. Techniques de l'Ingénieur, n° Ref D3066 V1, nov. 2014.
- [5] Jean-Paul HAUTIER, Jean FAUCHER, et Jean-Pierre CARON, « Le Graph informationnel Causal Un outil pour analyser, comprendre, représenter. » journées 3EI, 1999.
- [6] Daniela Chrenko, « Modélisation par Représentation Énergétique Macroscopique et Commande d'une Système Pile à Combustible basse Temperature alimente en Hydrocarbure », Thèse de Doctorat, UFC. Belfort, 2008.
- [7] Guillaume DILLESEGER, « Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2004.