



Etude par mesure d'impédance de la nature des polarisations à l'électrode positive d'un accumulateur au plomb.

Christiane Rakotomavo

► To cite this version:

Christiane Rakotomavo. Etude par mesure d'impédance de la nature des polarisations à l'électrode positive d'un accumulateur au plomb.. Chimie. Université Paris VII - Denis Diderot, 1983. Français. NNT: . tel-04539062

HAL Id: tel-04539062

<https://theses.hal.science/tel-04539062>

Submitted on 9 Apr 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE 3^E CYCLE

ELECTROCHIMIE

présentée

À L'UNIVERSITÉ PARIS VII

par Mademoiselle Christiane RAKOTOMAVO

Sujet de la thèse :

ETUDE PAR MESURE D'IMPÉDANCE DE LA NATURE DES POLARISATIONS
À L'ÉLECTRODE POSITIVE D'UN ACCUMULATEUR AU PLOMB.

soutenue le 13 Avril 1983

devant le jury composé de :

M. Marius CHEMLA	Président
M. Michel FROMENT	Examineur
M. Michel KEDDAM	"
M. Jack ROBERT	"
M. Pierre MIREBEAU	"

A la mémoire de Monsieur Epelboin

Cette étude a été effectuée au laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, GR 4 du CNRS, dont Monsieur M. FROMENT est l'actuel directeur. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude pour m'avoir permis d'effectuer ces travaux dans son laboratoire et d'avoir accepté d'être membre du jury.

Je remercie la Compagnie Européenne d'Accumulateurs pour le soutien financier qu'elle m'a accordé ainsi que les membres du département Recherche et Développement : le directeur Monsieur G. DALIBARD, Messieurs RIGAL et MIREBEAU pour leur contribution fructueuse à nos fréquentes discussions.

Je suis profondément reconnaissante envers Monsieur le Professeur M. CHEMLA qui, malgré son emploi du temps chargé, a bien voulu accepter d'être président du Jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur J. ROBERT qui a accepté d'être le rapporteur de ce travail.

Je tiens à exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur M. KEDDAM, Maître de Recherche au CNRS, pour son suivi continu de mes travaux et particulièrement lors de la formulation mathématique des modèles.

Je remercie vivement Monsieur H. TAKENOUTI, Chargé de Recherche au CNRS, qui m'a constamment aidée au cours de ce travail avec une patience et une disponibilité remarquables. Pour la partie informatique des calculs, j'ai profité de ses conseils judicieux.

Je remercie tous mes collègues de travail pour leurs grandes sympathies et cordialité. Je remercie plus particulièrement Monsieur MAURO pour l'aide efficace qu'il m'a apportée dans la réalisation pratique de ce mémoire.



T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>CHAPITRE 1</u> : INTRODUCTION	1
1.1 METHODES NON-STATIONNAIRES APPLIQUEES A L'ETUDE DES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES	2
1.2 RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	3
1.3 RAPPEL THEORIQUE SUR LES IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES - CAS PARTICULIERS DES ELECTRODES POREUSES ET DES ELEC- TRODES DE BATTERIES	8
1.3.1 Rappel théorique sur l'impédance faradique d'une électrode plane	10
1.3.2 Impédance d'une électrode poreuse	18
1.3.3 Impédance d'électrodes d'accumulateur au plomb	22
1.4 MODELISATION D'ELECTRODE D'ACCUMULATEUR PAR FORMATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE MONOCOUCHE	24
<u>CHAPITRE 2</u> : PRINCIPES ET METHODES EXPERIMENTALES	27
2.1 PRINCIPES DE MESURE	27
2.1.1 Choix de la régulation	27
2.1.2 Méthode d'impédance	27
2.1.2.1 Principe - Définition	27
2.1.2.2 Mesure de l'impédance	28
2.2 CELLULE DE MESURE	29
2.2.1 Cellule électrochimique	29
2.2.2 Electrode de référence	30
2.2.3 Electrode de travail	30
2.2.3.1 Plaques	31
2.2.3.2 Pastilles - Films minces de dioxyde de plomb	31
2.2.4 Contre - électrode	31
2.2.5 Electrolyte	31
2.2.6 Séparateur	

CHAPITRE 3 : CONDUITE DE LA RECHERCHE - RESULTATS	32
3.1 CHOIX DE LA PLAQUE DETERMINANT LA PERFORMANCE GLOBALE DE L'ACCUMULATEUR	32
3.1.1 Rendements faradique et énergétique d'une plaque au voisinage de l'état de mi-charge	32
3.1.2 Mesures comparées d'impédances sur la plaque négative et sur la plaque positive	34
3.1.2.1 Plaque négative	35
3.1.2.2 Plaque positive	36
3.1.2.3 Comparaison de l'impédance de plaques positives et négatives	37
3.1.3 Conclusion	38
3.2 ETUDE DE LA PLAQUE POSITIVE	38
3.2.1 Evaluation des erreurs dues à la non-stationnarité du système	39
3.2.2 Influence de l'intensité de courant sur les différents paramètres déterminant la polarisation de l'électrode	42
3.2.2.1 Evolution des divers paramètres impliqués dans la polarisation de l'électrode au cours d'un cycle de charge-décharge à différents régimes	42
a) Variations de la résistance série R_s	43
b) Evolution de l'arc capacitif moyennes-fréquences	45
c) Evolution de R, diamètre de l'arc capacitif B.F.	47
3.2.2.2 Evolution du produit $R \times I$ dans un large domaine de courant	48
a) Expériences	48
b) Résultats	48
3.2.3 Influence de la température sur le produit $R \times I$	50
a) Expériences	50
b) Résultats - Interprétation	50
3.3 DETERMINATION DE L'ORIGINE DE R - INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE L'ELECTRODE SUR LA VALEUR DE $R \times I$	54
3.3.1 Cas des pastilles de matière active positive	54
3.3.2 Cas de dépôts minces de $\beta\text{-PbO}_2$ sur platine	55

3.3.2.1 Influence de l'épaisseur du dépôt de $\beta\text{-PbO}_2$ sur les variations du produit $R \times I$ en fonction du courant	55
3.3.2.2 Influence de la température sur les évolutions de $R \times I$ pour le $\beta\text{-PbO}_2$ déposé sur Pt	56
3.3.3 Conclusion sur l'effet d'épaisseur et de température	57
<u>CONCLUSIONS</u>	59
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	
<u>ANNEXE 1</u> : IMPEDANCE D'UN PORE DE LONGUEUR INFINIE	I
A. REACTION D'ORDRE 1	I
1. En régime stationnaire	I
2. En régime non-stationnaire	II
B. REACTION D'ORDRE $p \neq 1$	V
<u>ANNEXE 2</u> : IMPEDANCE D'UN PORE DE LONGUEUR INFINIE L	VIII
1. En régime stationnaire	VIII
2. En régime non-stationnaire	VIII
2.1 Expression du profil de concentration non-stationnaire	IX
2.2 Calcul de l'impédance	XI

L'accumulateur au plomb fait partie à l'heure actuelle des sources d'énergie électrochimique les plus utilisées. Par la simplicité de sa conception et son coût de revient relativement peu élevé, il restera encore un certain nombre d'années dans notre environnement. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb dans son utilisation courante est un fait acquis de façon empirique depuis de longues années. Néanmoins l'extension de son domaine d'utilisation et l'amélioration de ses performances nécessitent une connaissance approfondie de son fonctionnement. Parmi les objectifs à atteindre nous citerons : la diminution du prix de revient, une faible maintenance, l'augmentation des puissances volumique et massique, de l'endurance en cyclage, l'amélioration du rendement énergétique.

Ce mémoire consacré à l'étude du comportement électrochimique des batteries d'accumulateur au plomb se situe dans le cadre de ce dernier objectif. Les préoccupations touchant au rendement énergétique sont très récentes. En effet, l'emploi de l'accumulateur au plomb dans un lieu isolé où l'énergie est fournie par des cellules photovoltaïques est une des préoccupations actuelles, mais le coût d'une telle entreprise reste encore relativement élevé.

Si jusqu'à maintenant on s'est intéressé à un accumulateur à haut rendement faradique, nous ne connaissons aucune étude fondamentale sur son rendement énergétique. L'impédance interne de l'accumulateur doit jouer un rôle déterminant dans les phénomènes dissipatifs dont l'effet Joule est la forme la plus triviale. Aussi, la connaissance approfondie de la polarisation des électrodes est à priori primordiale dans l'analyse du rendement énergétique.

Une approche basée sur l'utilisation de méthodes non-stationnaires s'impose donc naturellement. Une introduction à ces méthodes sera faite dans le paragraphe suivant. Nous serons amenés à justifier le choix de la méthode d'impédance qui, par principe permet la séparation des divers facteurs participant à la polarisation de l'électrode sur la base de leur réponse en fonction de la fréquence. Cette méthode est maintenant très largement appliquée dans l'étude de systèmes physiques, électrochimiques ou autres ayant une caractéristique cou-

rant-potentiel stationnaire. Par contre lorsque l'on veut s'intéresser à des systèmes non-stationnaires et en particulier aux générateurs électrochimiques l'emploi de cette technique révèle certaines difficultés. Nous décrirons par la suite, en détail, le principe de la méthode et les difficultés théoriques et expérimentales que l'on peut rencontrer lors de l'étude de tels systèmes.

Les premières investigations entreprises dans le domaine des mesures d'impédances se sont limitées à des fins de contrôle : vérification de l'état de charge ou du vieillissement de l'accumulateur. A ce stade la littérature ne fait guère mention d'applications à une étude cinétique du système $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Nous procéderons à une revue bibliographique des données les plus récentes sur ce sujet.

L'expérience au laboratoire dans ce domaine se situe essentiellement sur le plan méthodologique puisque dès 1977, la contribution respective des plaques positive et négative était mise en évidence. Alors que peu après, des techniques de mesures d'impédances très faibles, inférieures à $1\text{m}\Omega$, étaient développées pour des batteries de 400 Ah de capacité. Ces acquis nous ont permis d'aborder la présente étude orientée vers l'identification des facteurs contribuant à la polarisation et donc au rendement énergétique.

1.1 METHODES NON-STATIONNAIRES APPLIQUEES A L'ETUDE DES GENERATEURS ELECTRO-CHIMIQUES

La cinétique de processus hétérogène est déterminée par une séquence d'étapes faisant intervenir le transport à travers la solution ou dans le solide et le transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte. Chacune de ces étapes possède sa propre vitesse et la vitesse globale de la réaction est une fonction plus ou moins compliquée de ces différentes vitesses. Lorsqu'on perturbe le système, chaque processus élémentaire répond avec sa propre constante de temps (localisée ou distribuée). Le principe des méthodes non-stationnaires consiste à analyser les différentes réponses induites par une perturbation.

Les méthodes non-stationnaires généralement appliquées à l'étude des piles et accumulateurs sont basées sur des perturbations de grande amplitude, soit en courant, soit en potentiel, du système. Nous ne ferons pas une étude systé-

matique de ces différentes méthodes, des ouvrages récents font amplement mention de leurs cas (1,2). On peut citer la chronovoltamétrie qui permet essentiellement de chiffrer la quantité d'électricité emmagasinée ou restituée par le générateur lors de la charge ou de la décharge respectivement. La voltammétrie cyclique permet, certes, de saisir la cinétique de réactions rapides et donne lorsque l'on fait varier la vitesse de balayage des diagnostics basés sur des modèles cinétiques. Mais elle conduit assez vite à des calculs très lourds si l'on veut tenir compte de plusieurs facteurs limitatifs. L'avantage essentiel des méthodes d'impédance tient au fait que l'on peut choisir un point de polarisation donné du système caractérisé par le couple (I_0 , E_0). L'utilisation d'une perturbation sinusoïdale de très faible amplitude pour assurer la linéarisation du système rend, en principe, l'analyse du mécanisme réactionnel aisée. Malgré certaines difficultés expérimentales et théoriques rencontrées pour l'étude de systèmes non-stationnaires, le principe même de la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements sur l'état du système à un stade déterminé de son cycle de charge-décharge et pour une intensité de courant donnée, ce qui est difficile par une autre méthode.

Nous nous sommes plus précisément proposés de séparer à partir des variations de l'impédance avec la fréquence les facteurs participant à la polarisation de la batterie donc à la détérioration du rendement énergétique du cycle de charge-décharge. Si l'impédance permet d'appréhender les diverses composantes du rendement énergétique, elle ne peut y donner accès d'une façon simple tel qu'il est déterminé par la mesure directe aux différentes étapes du cycle de charge-décharge. La méthode d'impédance paraît cependant bien appropriée à une telle étude puisqu'elle permet d'étudier le système en un point donné de sa courbe de polarisation (supposée stationnaire) et à un instant donné de son histoire.

1.2 RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Nous ne ferons pas une revue bibliographique complète des travaux effectués sur l'étude du comportement électrochimique des batteries d'accumulateurs au plomb. La littérature abonde dans ce domaine mais les travaux sont plutôt limités à l'utilisation de méthodes cinétiques classiques. Très peu de travaux font état d'une étude approfondie basée sur l'utilisation de la méthode d'impédance. Ceci est dû, d'une part à une très faible impédance de ce type de système dont la mesure est particulièrement délicate et surtout à la complexi-

té des phénomènes chimiques et électrochimiques intervenant aux électrodes l'analyse des résultats obtenus sur les systèmes poreux est encore difficile pour beaucoup d'auteurs et certains ne tiennent pas compte de la structure poreuse. De plus, le système est évolutif. Dès qu'on impose une perturbation, la texture et les propriétés de l'électrode sont continuellement modifiées et on ne peut pas définir un état stationnaire vrai du système. Une étude comparée des différents travaux devient encore plus difficile dans la mesure où on ne peut pas trouver dans la littérature deux états strictement identiques du système et les données souvent contradictoires dépendent largement de la technologie de fabrication.

Notre but essentiel est de voir quels sont les facteurs qui déterminent le rendement énergétique donc de donner une interprétation aux différents paramètres mis en évidence par la méthode d'impédance. Cet objectif d'un intérêt tout nouveau dans le cadre de l'étude des accumulateurs au plomb n'est pas du tout mentionné à notre connaissance dans la littérature. Néanmoins des interprétations quantitatives sur les résultats obtenus à hautes fréquences par certains auteurs ne sont pas d'un intérêt négligeable.

Avant l'apparition des analyseurs de fonction de transfert numériques vers la fin des années 60, les mesures d'impédance à très basses fréquences sont demeurées impossibles, les études sont limitées aux fréquences acoustiques (20kHz - 20Hz). La présence d'une branche inductive à hautes fréquences paraît être générale dans le cas des générateurs électrochimiques et a suscité un grand intérêt dans les années 50. Différentes interprétations lui ont été conférées. Willinganz, en 1955, (3) mesure une inductance constante égale à celle d'un fil de cuivre d'environ 10 centimètres de longueur et remarque que l'effet inductif est d'autant plus grand que la taille des batteries augmente. Il pense que cette branche selfique en série avec l'impédance faradique est due à la géométrie interne de l'accumulateur. Ces mêmes arguments sont avancés par Euler en 1957 (4).

Lander, en 1960 (5), a effectué des décharges rapides sur des batteries de sous-marin de très grande capacité (7000 A.h) en provoquant un court-circuit aux bornes de la batterie avec un câble de cuivre. Il montre alors que l'inductance observée est uniquement due au câble.

L'idée de relier la branche selfique à la géométrie interne de la batterie est abandonnée vers les années 60 lorsque l'on commence à étudier le processus

électrochimique des électrodes massives de plomb. Dans le cas de ces électrodes planes, on n'observe pas de contribution inductive dans l'impédance et on se tourne alors vers des explications purement électrochimiques en relation avec la structure poreuse.

Gutmann en 1965 (6) relie la réponse inductive à un retard entre l'arrivée du signal alternatif à l'entrée du pore et au fond du pore dû à la viscoélasticité de l'électrolyte. La réponse est d'autant plus inductive que la fréquence augmente et ceci au-delà de 80kHz.

Darby en 1966 (7,8) considère un modèle d'électrode poreuse triphasé (gaz, liquide, solide). Il relie la réponse inductive à la présence simultanée du transport de matière et de réactions électrochimiques sur une zone déterminée de l'électrode (interface liquide/solide). A des fréquences suffisamment hautes le déphasage deviendrait négatif par suite de la variation de concentration des réactifs avec la distance à l'intérieur de la structure poreuse.

Sathyanarayana et al. en 1979 (9) suggèrent que l'inductance observée aux fréquences supérieures à 40 Hz sur des batteries au Cd-Ni est due à la nature ferromagnétique du nickel constituant l'électrode et à celle paramagnétique de la matière active positive sans toutefois parler de la structure poreuse des électrodes. Dans une autre publication (10) ces mêmes auteurs affirment de façon arbitraire que l'inductance est due à la structure poreuse des électrodes d'accumulateurs au plomb sans considérer leur nature non-ferromagnétique. Ces divers arguments sont repris par Hampson et al. dans des travaux récents effectués tant sur le système $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ que $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$. Ces auteurs étudient le système $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ à différents potentiels cathodiques par rapport au potentiel réversible E^{rev} , c'est-à-dire à des potentiels où on observe la réduction du PbO_2 en PbSO_4 . Ils constatent une nette différence de comportement au point de vue impédance entre les électrodes de PbO_2 massif obtenu par électro-déposition sur du platine (11) et le PbO_2 poreux formé de façon potentiostatique sur des électrodes de plomb (12). D'autre part dans le cas de dioxydes de plomb formés sur des alliages de plomb, la self inductance n'apparaît que sur le plomb-antimoine où la structure poreuse est très développée (13,14). Ils concluent alors que la branche inductive est due à la structure poreuse. Pour les électrodes de PbO_2 poreux (type Planté), ils remarquent la disparition de la branche selfique, aux hautes fréquences, à 50 mV au-delà du potentiel réversible E^{rev} où le dégagement de l'oxygène devient négligeable (15,16,

17). Ils reprennent l'argument de Darby et mettent en jeu la réaction d'oxydo-réduction de l'oxygène dans la structure poreuse de l'électrode dont l'effet inductif diminuerait lorsque le potentiel devient de plus en plus négatif. Un de leurs modèles (15) prévoit dans certaines conditions expérimentales que la porosité de l'électrode reste constante dans tout le domaine de potentiel étudié jusqu'à la réduction totale du PbO_2 . Ce qui impliquerait une inductance constante à tous les potentiels s'ils devaient considérer l'argument de Gutmann vrai, ce qui n'est pas le cas puisque la self disparaît. L'interprétation la plus récente que Hampson donne avec ses collaborateurs (17) est que la self est due à un processus électrochimique, probablement la réaction d'oxydo-réduction de l'oxygène et suggère une exploration plus large vers les très hautes fréquences. Les mêmes interprétations sont données sur des travaux effectués sur le système Pb/PbSO_4 , la réaction considérée étant celle de l'hydrogène dans l'électrode poreuse (18).

Les travaux effectués au laboratoire par Keddam et al. (19, 20, 21, 22) apportent des arguments en faveur d'une explication de la self-inductance indépendante de tout phénomène électrochimique. Vu le recours répété aux publications de Darby (7,8) par le groupe de Hampson, nous avons repris le traitement mathématique de ce modèle. Il paraît, en effet, assez surprenant qu'une telle impédance puisse conduire à un effet inductif. Tous calculs faits aucune contribution inductive dans l'impédance ne se manifeste. Par contre la contribution de cette impédance en très basses fréquences peut être importante. Les détails de ces calculs sont donnés en annexe et feront l'objet d'une prochaine publication.

Des mesures d'impédance sur des électrodes planes de plomb dans l'acide sulfurique ont été effectuées sous polarisation anodique, par Rybalka et al. (23, 24, 25). La gamme de fréquences explorée s'étend de 2kHz à 20Hz, les interprétations mettent en évidence le rôle simultané de la formation du PbSO_4 sur la surface de l'électrode de Pb et de la diffusion en solution de Pb^{2+} ou de sulfates $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$... ainsi que de la cristallisation du PbSO_4 en surface lors de la dissolution anodique du plomb.

Une tentative a été faite par Harrison et al. (26) pour définir les paramètres qui pourraient être utilisés pour l'optimisation des performances des électrodes négatives de batteries. Ils ont essayé d'observer le comportement électrochimique de plaques négatives commerciales en fonction des différents

additifs contenus dans la matière active. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur du plomb massif pour la réaction de dissolution anodique. Ils ont conclu que la réaction de dissolution est contrôlée par la diffusion, les diagrammes sont du type Warburg formant un angle de 45° avec l'axe des réels. L'impédance est déterminée à haute fréquence par la diffusion linéaire et à basse fréquence par la diffusion hémisphérique. Le diagramme tend à boucler aux B.F. à cause de la structure poreuse. Lorsque la structure poreuse est absente, l'impédance est purement capacitive. Ces résultats ne mentionnent en aucun cas le rôle de la structure poreuse dans le domaine des hautes fréquences et de la distribution du potentiel à l'intérieur de cette structure.

Malgré les récentes possibilités apportées par l'apparition des analyseurs de fonction de transfert, le domaine des basses fréquences n'a donné lieu qu'à des interprétations qualitatives. Hampson et al. (15 à 18) dans leurs tous derniers travaux relèvent une difficulté d'interprétation de la branche basses-fréquences du diagramme. Bien qu'ayant travaillé entre 10kHz et 1mHz, ils limitent leurs interprétations aux fréquences supérieures à 10Hz. En outre, une exploitation quantitative des résultats n'est faite qu'au voisinage du potentiel réversible pour la réduction du PbO_2 . La présence de sulfates de plomb et la structure poreuse elle-même de l'électrode rendraient les résultats incertains. Ils se contentent de modèles du type Randles auxquels s'ajoutent en série une capacité due au recouvrement en PbSO_4 pendant la décharge (13 à 18). Ils affirment que la présence de cette capacité due au film de PbSO_4 se formant progressivement à la surface de l'électrode déformerait l'impédance de Warburg aux B.F. d'où l'observation d'angles supérieurs à 45° lorsqu'on va vers des fréquences de plus en plus basses. Ces auteurs mentionnent le rôle limitant de la nucléation et de la croissance aux fréquences inférieures à 10Hz surtout pour des états voisins de la pleine charge (17). Pour les fréquences supérieures, ils notent en fin de décharge le rôle de l'adsorption de sulfates tels que SO_4^{--} ou HSO_4^- qui interviendrait en parallèle avec le transfert et la diffusion (27, 28, 29), mais de façon mineure par rapport au processus de transfert. Ils n'affirment toutefois pas que la réaction faradique soit contrôlée par le transfert de charge dans la mesure où ils se limitent à des fréquences supérieures à 10Hz. D'autre part, Hampson et ses collaborateurs pensent que la présence de plusieurs arcs capacitifs sur le diagramme d'impédance en fin de décharge ne peut pas être expliquée par le modèle de Candy et al. (30) et que le phénomène serait beaucoup plus compliqué.

Le modèle de Candy et al. (30, 31) dont le principe repose sur celui de de Levie(32) suggère la présence de deux arcs capacitifs. A hautes fréquences, le premier arc capacitif est attribué à la distribution de potentiel à l'intérieur de la structure poreuse, le deuxième arc capacitif est relié aux processus faradiques intervenant aux électrodes.

Ce modèle, qui tient compte essentiellement de la distribution du potentiel sur l'électrode poreuse n'est applicable que pour un système dont le comportement dynamique d'interface métal/électrolyte est connu par ailleurs. Il ne peut expliquer en totalité le cas d'électrodes de PbO_2 contenant une forte proportion de $PbSO_4$.

Il apparaît que tous ces travaux mentionnent le rôle certain de la porosité sur l'impédance mais n'en tiennent pas compte de façon rigoureuse. Les interprétations quantitatives sur les résultats obtenus à H.F. par certains auteurs ne sont pas d'un intérêt négligeable mais il faut noter de grandes lacunes lorsqu'on aborde le domaine des B.F. L'originalité de ce mémoire consiste en l'exploration systématique des B.F. et la considération de la structure poreuse des électrodes de batteries d'accumulateurs au plomb. De plus, la majorité des travaux précédents ne s'intéresse pas à corrélérer l'impédance au courant continu qui traverse l'électrode. Il est certain que les résultats obtenus sous polarisation continue de l'électrode peuvent apporter des renseignements supplémentaires sur le fonctionnement des accumulateurs au plomb.

1.3 RAPPEL THEORIQUE SUR LES IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES - CAS PARTICULIERS DES ELECTRODES POREUSES ET DES ELECTRODES DE BATTERIES

La vitesse d'un processus électrochimique est gouvernée à la fois par le transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte et le transport de matière vers l'interface (convection, migration et diffusion). Nous présenterons en premier lieu l'impédance d'une électrode plane polarisée dans diverses situations. Nous nous intéresserons en particulier à la loi de variation de la grandeur résistive déterminée par l'impédance en fonction du courant pour un processus donné. En effet, une telle loi peut être facilement déterminée expérimentalement alors que le processus qui se déroule à l'interface est a priori inconnu. Par la mesure de l'impédance nous pouvons cerner le processus

le plus limitatif. Nous présenterons ensuite les problèmes spécifiques à l'impédance d'une électrode poreuse, plus particulièrement ceux liés à la distribution de potentiel et de concentration. Une corrélation sera faite entre l'impédance d'une électrode plane et celle d'une électrode poreuse. Ces analyses permettront d'avoir une meilleure approche des générateurs électrochimiques, plus particulièrement des batteries d'accumulateurs au plomb. Nous décrirons également les différents problèmes théoriques et expérimentaux que l'on peut rencontrer dans l'étude de l'impédance des batteries d'accumulateurs du fait de l'absence d'état-stationnaire.

La plupart des modèles définissant l'interface électrode/électrolyte considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être séparés dans l'expression du courant global I traversant le système soit :

$$I = I_F + I_C$$

ce qui permet l'analyse mathématique la plus simple. Et l'interface peut être représenté, dans le cas de perturbations de faible amplitude par le circuit équivalent représenté sur la figure 1.

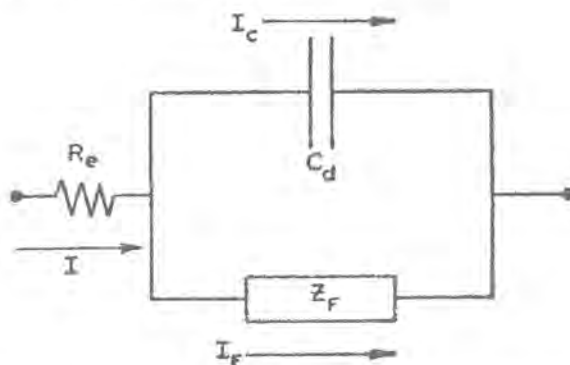


Fig.1 : circuit équivalent à un système électrochimique (R_e =résistance de l'électrolyte. C_d =capacité de double couche. Z_F =impédance faradique).

L'impédance faradique Z_F peut être représentée à son tour par un schéma équivalent plus ou moins complexe selon le processus mis en jeu. Il faut noter la présence de la résistance de l'électrolyte R_e due à la conductibilité finie de l'électrolyte. R_e se localise entre le point extrême de l'électrode de référence (sonde de potentiel) et la surface de l'électrode. Les résistances électriques de l'électrode et des fils conducteurs sont ici considérées nulles.

1.3.1 Rappel théorique sur l'impédance faradique d'une électrode plane

Examinons l'impédance de l'interface électrode plane/électrolyte où se déroule un processus d'oxydo-réduction



k_o et k_r sont des constantes de vitesse qui dépendent du potentiel.

A l'interface, les concentrations des espèces Ox et Red : C_o et C_r peuvent être différentes de celles du sein de la solution C_o^* et C_r^* . Dans ce cas la diffusion convective intervient dans la vitesse globale de la réaction.

Nous pouvons écrire d'une façon générale :

$$I_F = f(E, C_i)$$

et l'impédance faradique peut être représentée par :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{dI_F}{dE} = \left(\frac{\partial f(E, C_i)}{\partial E} \right)_{C_i} + \left(\frac{\partial f(E, C_i)}{\partial C_i} \right)_E \times \frac{dC_i}{dI_F} \times \frac{dI_F}{dE} \quad (2)$$

$$\text{soit } Z_F = R_t + Z_{\text{dif}}$$

où C_i est la concentration de l'espèce qui diffuse dans la solution, $\frac{dC_i}{dI_F}$ est calculée à partir de la deuxième loi de Fick relative à la diffusion linéaire

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (3)$$

R_t est l'impédance liée directement au transfert de charge alors que Z_{dif} est celle relative à la diffusion.

Sur la figure 2 nous donnons la représentation schématique de diverses situations possibles selon les influences relatives du transfert de charge et du transport de matière sur la vitesse globale de la réaction. Nous distinguons quatre domaines sur la courbe de polarisation avec les diagrammes d'impédance correspondants.

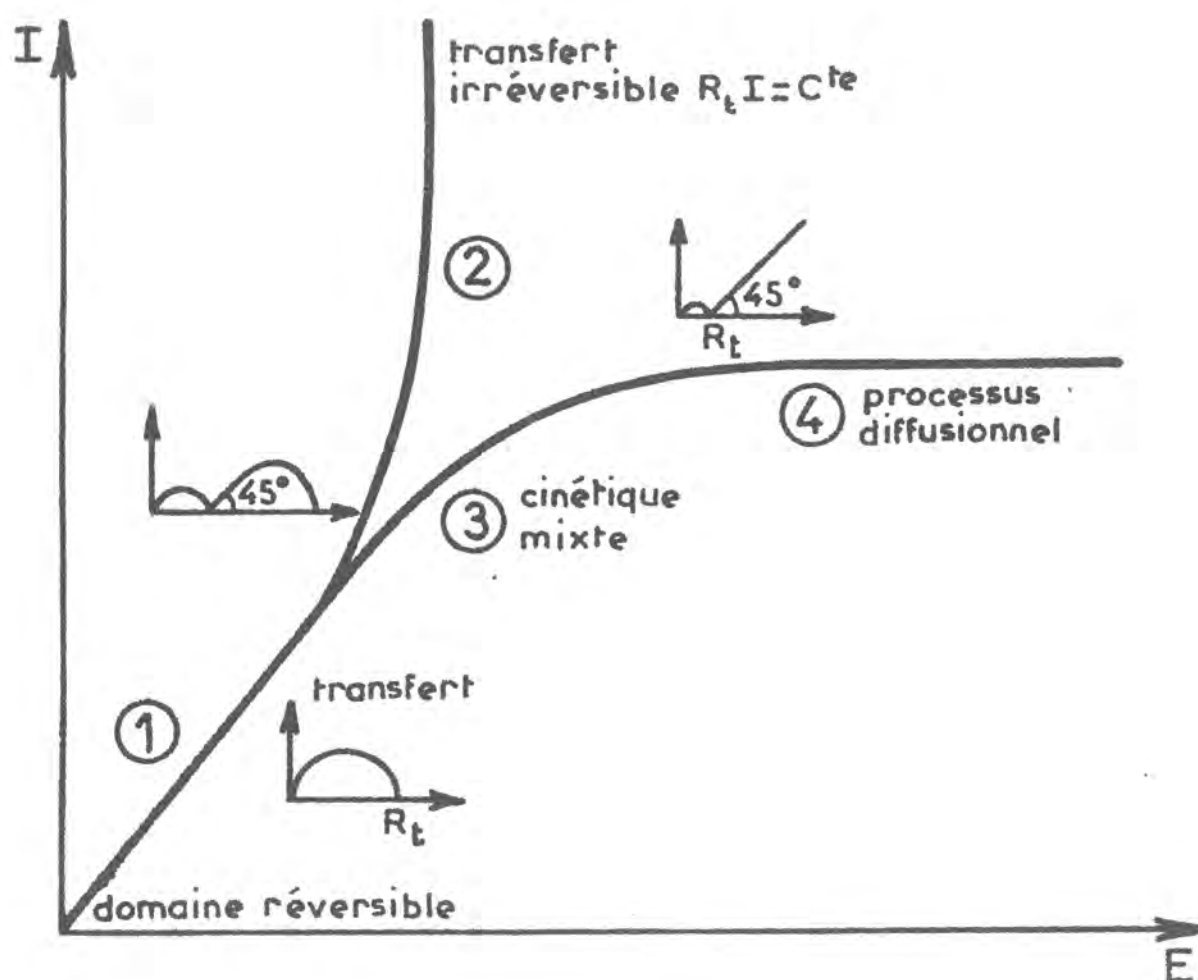


FIGURE 2 : Courbes de polarisation schématiques d'un système Redox et diagrammes d'impédance correspondant à chaque domaine. (R_t = résistance de transfert).

Cette situation correspond à un système lent où les quatre régimes de fonctionnement sont séparables. Le cas limite opposé est celui des systèmes dits Nernstiens, ou idéalement rapides, pour lesquels les régions 1 et 4 décrites ci-dessous se chevauchent.

- Dans le domaine -1, l'électrode est polarisée au voisinage du potentiel d'équilibre, le transport de matière est suffisamment rapide par rapport au transfert de charge pour que la diffusion n'intervienne pas dans la vitesse globale de la réaction. Le système est régi par le simple transfert de charge ($I=f(E)$ linéaire, pente $\frac{1}{R_t} = \text{Cte}$).

- Le domaine -2 représente le cas où on est loin du potentiel d'équilibre. Dans le cas d'une polarisation anodique, le processus cathodique est négligeable devant le processus anodique. Nous sommes dans une situation où le transfert est irréversible.

- Lorsque la vitesse de réaction augmente, domaine -3, le transport de matière n'est plus négligeable, il intervient au même titre que le transfert de charge, nous sommes en présence d'une cinétique dite mixte.

- Dans le domaine -4, la vitesse de réaction est entièrement limitée par la diffusion.

Nous allons procéder à la formulation mathématique de ces différents processus en considérant la réaction (1) dans le cas d'une polarisation anodique.

1) On impose les conditions aux limites suivantes dans le cas d'une diffusion linéaire dans la direction x perpendiculaire à l'électrode :

a) Conditions initiales : la concentration est homogène avant tout passage du courant

$$t = 0 \quad x \geq 0 \quad ; \quad C_i(x, 0) = C_i^*$$

b) A une distance suffisamment éloignée de l'électrode, la concentration des espèces est celle du sein de la solution

$$t \geq 0 \quad x \rightarrow \infty \quad ; \quad C_i(x, t) = C_i^*$$

c) Sur la surface de l'électrode : on considère qu'il n'y a pas d'adsorption, les espèces Ox et Red ont le même flux égal au courant faradique du fait de l'équilibre de matière et de charge et selon la première loi de Fick.

$$t \geq 0 \quad x=0 \quad ; \quad D_O \frac{\partial C_O(0, t)}{\partial x} = - D_R \frac{\partial C_R(0, t)}{\partial x} = \frac{I_F(t)}{nFA} \quad (4)$$

de plus, le courant I_F est défini par les lois de la cinétique hétérogène :

$$I_F(t) = nFA (k_o C_o(0,t) - k_r C_R(0,t)) \quad (5)$$

$$\text{où } k_o = k_o^0 \exp(+\alpha nFE/RT) = k_o^0 \exp b_o$$

$$k_r = k_r^0 \exp(-(1-\alpha) nFE/RT) = k_r^0 \exp -b_r$$

k_o^0 et k_r^0 sont des constantes indépendantes de E ($k_o = k_o^0$ et $k_r = k_r^0$ à $E=0$ par rapport à une électrode de référence quelconque).

- Au potentiel d'équilibre, l'électrode est au repos, le courant global faradique est nul ($I_F = 0$) et le courant d'échange apparent I_o est donné par :

$$\frac{I_o}{nFA} = k_o(E_{eq}) C_o(0,t) = k_r(E_{eq}) C_R(0,t) \quad (6)$$

dans ce cas il n'y a pas de gradient de concentration à la surface de l'électrode :

$$I_F = nFA D_o \frac{\partial C_o(0,t)}{\partial x} = - nFA D_R \frac{\partial C_R(0,t)}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

$$\text{et } C_o(0,t) = C_o^* \quad \text{et } C_R(0,t) = C_R^* \quad (8)$$

l'équation -(6) se réécrit :

$$I_o = nFA k_o^0 C_o^* \exp(\alpha nFE_{eq}/RT) = nFA k_r^0 C_R^* \exp(-(1-\alpha)nFE_{eq}/RT) \quad (9)$$

(nous retrouvons la loi de Nernst)

- A un potentiel E différent du potentiel d'équilibre, le courant faradique se réécrit d'après (5) et (9) comme suit :

$$I_F(t) = I_o \left[\frac{C_o(0,t)}{C_o^*} \exp \frac{\alpha nF(E-E_{eq})}{RT} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} \exp \frac{-(1-\alpha)nF(E-E_{eq})}{RT} \right] \quad (10)$$

ou bien

$$I_F(t) = I_o \left[\frac{C_o(0,t)}{C_o^*} \exp(b_o(E-E_{eq})) - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} \exp(-b_r(E-E_{eq})) \right]$$

2) En régime non-stationnaire :

Si on applique une petite perturbation sinusoïdale $\Delta E \exp(j\omega t)$ au système, la réponse correspondante en courant est $I_F \exp(j\omega t)$.

On obtient en différenciant (3) et (5) et en éliminant $\exp(j\omega t)$, en $x=0$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta I_F}{nFA} = \frac{\alpha nF}{RT} k_o \bar{C}_O(0) \Delta E + k_o \Delta C_O(0) - \frac{-(1-\alpha)nF}{RT} k_r \bar{C}_R(0) \Delta E - k_r \Delta C_R(0) \quad (11) \\ j\omega \Delta C_i(x) = D_i \frac{\partial^2 \Delta C_i(x)}{\partial x^2} \quad (12) \end{array} \right.$$

où ΔC_i est une petite variation de concentration de l'espèce i et $\bar{C}_i(x)$ est le profil de concentration sous polarisation continue de telle manière que

$$C_i(x,t) = \bar{C}_i(x) + \Delta C_i(x) \exp(j\omega t) \quad (13)$$

Les équations (11) et (12) permettent de définir la résistance de transfert et l'impédance de diffusion. Considérons les différents processus possibles.

a) Système régi par le processus de transfert de charge (domaines 1 et 2)

La résistance de transfert R_t est définie par

$$\frac{1}{R_t} = (\partial I_F(t) / \partial E)_{C_i} \quad (14)$$

qui devient en vertu de l'équation (5)

$$\frac{1}{R_t} = \frac{nF}{RT} (\alpha k_o \bar{C}_O + (1-\alpha) k_r \bar{C}_R) nFA \quad (15)$$

où $\bar{C}_i = C_i(0, t \rightarrow \infty)$

. Au potentiel d'équilibre et dans son voisinage immédiat où $(E - E_{eq}) = \epsilon$ est infiniment petit et où on considère que le processus est idéalement réversible $C_i(0,t) = C_i^*$; en faisant le développement en série au voisinage de zéro des termes en exponentielle de l'équation -(10), il vient :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial I_F(t)}{\partial E} \right)_{C_i} = I_o (b_o + b_r)$$

soit en remplaçant b_o et b_R par leurs valeurs :

$$\frac{1}{R_t} = I_o \frac{nFA}{RT} \quad (16)$$

On retrouve la même expression en substituant (9) dans (15). Dans un processus idéalement réversible, I_o est infiniment grand et R_t tend vers zéro. (nous n'avons pas traité ce cas sur la figure -2).

.. Domaine-1 : Transfert simple où $(E-E_{eq})$ est suffisamment petit pour que l'on puisse considérer que le processus de transfert est quasi-réversible, l'équation (16) précédente reste valable et

$$R_t = \text{Cte}$$

... Domaine-2 : Transfert irréversible.

Dans ce cas, l'électrode est polarisée loin du potentiel d'équilibre $((E-E_{eq})$ n'est plus négligeable), le processus anodique l'emporte sur le processus cathodique. (α tend vers l'unité et $(1-\alpha)$ se rapproche de zéro ainsi que $C_R(0,t)$).

L'expression du courant faradique (10) devient

$$I_F(t) = I_o \frac{C_o(0,t)}{C_o^*} \exp(b_o(E-E_{eq})) \quad (17)$$

Le courant suit une loi exponentielle en fonction du potentiel et l'impédance est telle que :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} = \frac{dI_F}{dE} = I_o b_o \frac{C_o(0,t)}{C_o^*} \exp(b_o(E-E_{eq}))$$

$$\text{soit } \frac{1}{R_t} = b_o I_F \quad (18)$$

Nous avons alors le produit :

$$R_t \times I_F = \frac{1}{b_o} = \text{Cte} \quad (19)$$

b) Lorsque le transport de matière intervient.

Dans ce cas les concentrations des espèces réagissantes C_i ne sont plus les mêmes que celles du sein de la solution, il faut tenir compte de la diffusion convective. Le terme de migration est considéré négligeable par la présence de l'électrolyte support.

. Si l'on admet le profil de concentration linéaire selon le modèle de Nernst, la diffusion se fait dans une couche de diffusion d'épaisseur finie δ_N .

$$\begin{aligned} \text{pour } x < \delta_N \quad C_i(x,t) &= C_i(0,t) + (C_i^* - C_i(0,t)) \frac{x}{\delta_N} \\ \text{pour } x \geq \delta_N \quad C_i(x,t) &= C_i^* \end{aligned} \quad (20)$$

D'après la première loi de Fick (4), en $x=0$, le flux de matière, donc le courant s'exprime par :

$$I_{\text{dif}} = - nFAD_R \frac{(C_R^* - C_R(0,t))}{\delta_N} \quad (21)$$

Dans ce cas de cinétique mixte, le courant de diffusion est égal au courant de transfert de charge. (équ. 17)

L'expression du courant faradique sera :

$$\left\{ \begin{aligned} I_F(t) &= +I_0 \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} \exp(-b_r(E - E_{ep})) = +nFAD_R \frac{(C_R^* - C_R(0,t))}{\delta_N} \\ \text{et } C_R(0) &= \frac{D_R C_R^*}{\delta_N} \left/ \left(\frac{k_r}{\delta_N} + \exp(-b_r(E - E_{eq})) \right) \right. \end{aligned} \right. \quad (22)$$

L'impédance se calcule à l'aide de la seconde loi de Fick, la solution générale de l'équation (12) donne $\Delta C_i(0,t)$. Cette solution est obtenue après avoir éliminé les termes en $\exp(j\omega t)$

$$\Delta C_i(x) = \lambda \exp(x\sqrt{j\omega/D_i}) + \mu \exp(-x\sqrt{j\omega/D_i}) \quad (23)$$

les constantes λ et μ sont déterminées par les conditions aux limites définies selon les hypothèses sur l'épaisseur de la couche de diffusion (20).

En utilisant les conditions aux limites à $x = \delta_N$, on obtient des équations suivantes d'après l'expression générale de la solution de l'équation (12) et notée en (23).

$$\left. \begin{aligned} \Delta C_i(x) &= -2\mu \exp(-\delta_N\sqrt{j\omega/D_i}) \operatorname{sh} [(x-\delta_N)\sqrt{j\omega/D_i}] \quad \text{pour } x < \delta_N \\ \Delta C_i(x) &= 0 \quad \text{pour } x \geq \delta_N \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

soit d'après (4) (première loi de Fick : flux à la surface de l'électrode)

$$\left. \begin{aligned} \Delta I_F(t) &= +2\mu \text{ nFAD}_O \sqrt{j\omega/D_O} \exp(-\delta_N \sqrt{j\omega/D_O}) \operatorname{ch} \delta_N \sqrt{j\omega/D_O} \exp(j\omega t) \\ \Delta I_F(t) &= -2\mu \text{ nFAD}_R \sqrt{j\omega/D_R} \exp(-\delta_N \sqrt{j\omega/D_R}) \operatorname{ch} \delta_N \sqrt{j\omega/D_R} \exp(j\omega t) \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

alors :

$$\frac{\Delta C_O(0)}{\Delta I_F} = + \frac{1}{\text{nFAD}_O} \frac{\operatorname{th} \delta_N \sqrt{j\omega/D_O}}{\sqrt{j\omega/D_O}} = + \frac{1}{\text{nFA}} N_O(\omega) \quad (26)$$

$$\frac{\Delta C_R(0)}{\Delta I_F} = - \frac{1}{\text{nFAD}_R} \frac{\operatorname{th} \delta_N \sqrt{j\omega/D_R}}{\sqrt{j\omega/D_R}} = - \frac{1}{\text{nFA}} N_R(\omega) \quad (27)$$

En substituant (26) et (27) dans l'équation (11) on obtient :

$$\Delta I_F = \frac{1}{R_t} \Delta E - \left(\frac{k_O}{\sqrt{D_O}} \operatorname{th} \delta_N \sqrt{j\omega/D_O} + \frac{k_R}{\sqrt{D_R}} \operatorname{th} \delta_N \sqrt{j\omega/D_R} \right) \frac{\Delta I_F}{\sqrt{j\omega}} \quad (28)$$

l'impédance est alors :

$$Z_F(\omega) = R_t \left(1 + \frac{k_O \operatorname{th} \delta_N \sqrt{j\omega/D_O}}{\sqrt{D_O} \sqrt{j\omega}} + \frac{k_R \operatorname{th} \delta_N \sqrt{j\omega/D_R}}{\sqrt{D_R} \sqrt{j\omega}} \right) \quad (29)$$

Cette impédance est schématisée sur la fig.2 par le diagramme correspondant au domaine -3 où intervient la cinétique mixte.

On note que

si $\omega \rightarrow \infty$, comme $\frac{\operatorname{th} \delta_N \sqrt{j\omega/D}}{\sqrt{j\omega \cdot D}}$ est équivalent à $\frac{1}{\sqrt{j\omega \cdot D}}$

on retrouve le comportement de l'impédance de Warburg à hautes fréquences, tel que nous allons l'explicitier par la suite.

.. Dans le cas particulier où l'on considère une couche de diffusion infinie : impédance du type Randles ($R_t + Z_W$)

$$\text{si } \delta_N \rightarrow \infty, Z_F(\omega) = R_t \left[1 + \left(\frac{k_O}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_R}{\sqrt{D_R}} \right) \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \right] \quad (30)$$

$$= R_t \left(1 + \frac{B}{\sqrt{j\omega}} \right) \quad \text{avec} \quad B = \frac{k_O}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_R}{\sqrt{D_R}}$$

$$Z_F(\omega) = R_t + \frac{R_t B}{\sqrt{j\omega}} \quad (31)$$

le terme $\frac{R_t B}{\sqrt{j\omega}}$ est appelé impédance de Warburg. C'est une impédance dont la partie réelle est égale à la partie imaginaire, elle est représentée par une droite faisant un angle de 45° avec l'axe des réels.

On voit d'après (31) que la limite à fréquence infinie de $Z_F(\omega)$ est la résistance de transfert.

Ce type de comportement concerne le domaine -4 de la figure -2 où le processus est régi par la diffusion.

Remarque : Dans le cas où le processus est purement diffusionnel $C_R(0) = 0$ et le courant de diffusion tend vers une valeur limite telle que

$$I_{lim} = -nFAD_R \frac{C_R^*}{\delta_N} \quad (32)$$

3) Nous avons vu que la résistance de polarisation est étroitement liée au processus électrochimique se déroulant à l'interface.

Inversement nous pouvons cerner à partir des résultats expérimentaux de la mesure du diamètre R de l'arc capacitif B.F., le processus qui prédomine à l'interface. Une telle approche est particulièrement précieuse dans le cas d'un système tel que l'accumulateur au plomb où il n'y a pas d'état stationnaire.

Dans les conditions où le tracé d'un diagramme d'impédance est possible et où on respecte les limites : de faible dérive du système, de linéarité et de rapidité de mesure comme nous le montrerons explicitement dans 3.2.1. On peut considérer que le résultat de la mesure concerne une électrode presque stationnaire qui serait identique à l'électrode réelle si cette dernière n'évolue pas avec le temps.

A partir du tracé du diagramme d'impédance, nous pouvons relever certains paramètres résistifs. Un de ces paramètres pourrait être la résistance qu'intercepte la branche B.F. du diagramme que nous dénomons R. Pour une série de diagrammes tracés pour une condition expérimentale donnée, une représentation des résultats sous forme de produit R.I. de l'intensité de courant I et de la résistance R en fonction de I doit conduire à la courbe de polarisation du système.

En effet, la quantité R.I, grandeur intensive indépendante de la surface de l'électrode étudiée est une représentation de la polarisation du système. Nous voyons là l'intérêt du tracé de ce type de traitement par rapport à celui d'une

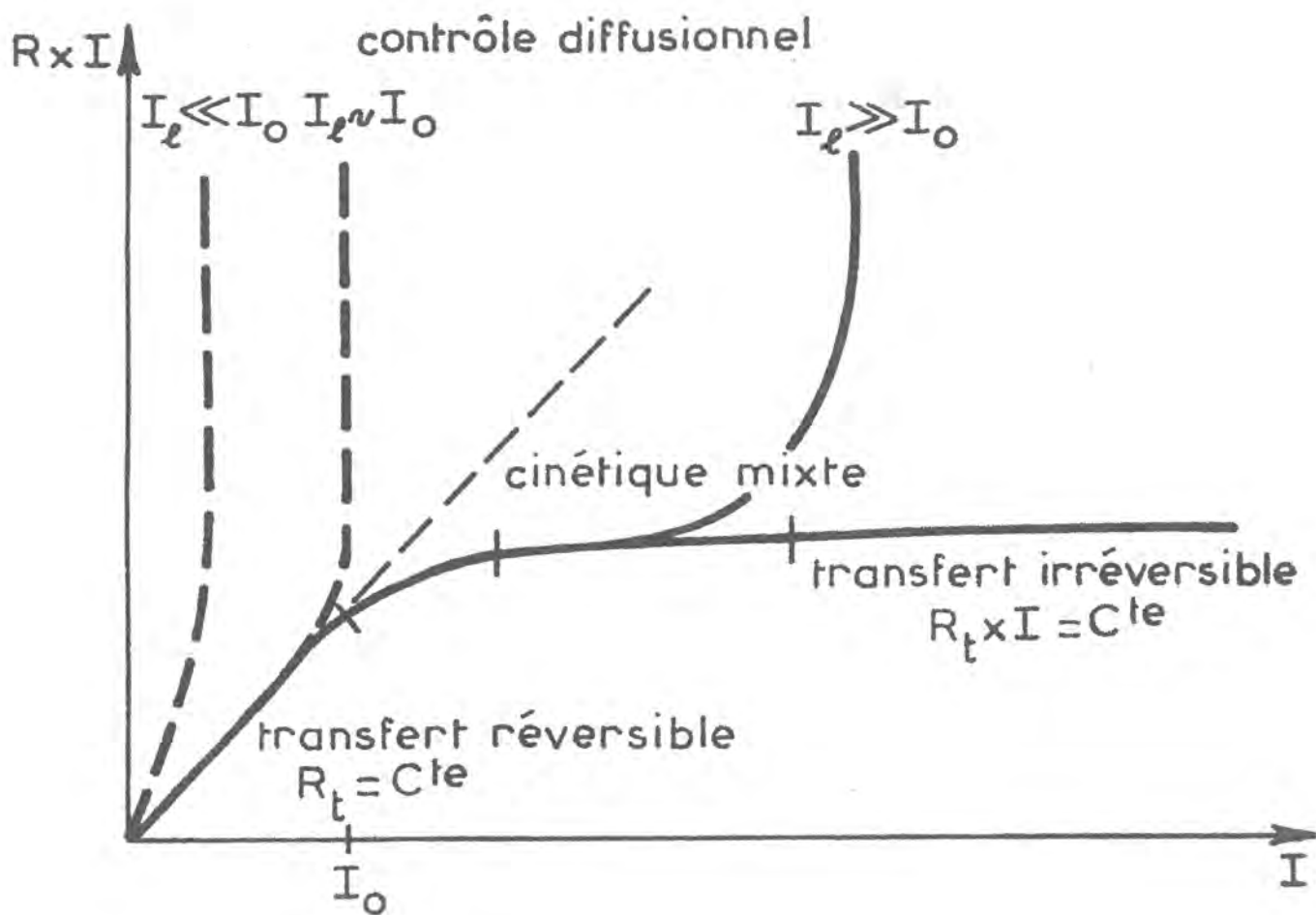


FIGURE 3 : Représentation schématique de la variation du produit $R \times I$ en fonction du courant I pour différents types de processus. (I_0 = courant d'échange, I_e = courant limite de diffusion, R = résistance liée à la polarisation B.F.).

courbe de polarisation insaisissable dans le cas d'un système non-stationnaire. La forme des courbes $R.I(I)$ permet de distinguer les différents types de processus déterminant la cinétique à l'interface, la figure-3 montre à titre non exhaustif différents types de courbes diagnostiqués que l'on peut observer en cinétique électrochimique. Ces courbes $R.I(I)$ sont du même type que celles de la figure 2.

L'équation-16 montre que si le système est au voisinage de l'équilibre, la résistance R est indépendante du courant, par contre dans un système régi par un processus de transfert irréversible, la vitesse de réaction est déterminée par l'énergie d'activation et le produit $R.I$ est constant, comme le montre l'équation-19. Pour une cinétique mixte, le produit $R.I$ croît rapidement avec le courant.

1.3.2 Impédance d'une électrode poreuse

A-priori l'impédance d'une électrode poreuse doit différer de celle d'une électrode plane du fait de gradients de potentiels électriques et de concentrations à l'intérieur de la structure poreuse. La distribution de potentiel fait l'objet du plus grand nombre de travaux.

Différents auteurs ont assimilé une électrode à structure poreuse à un réseau de pores cylindriques non interconnectés. Daniel¹Bek (33) a adopté un modèle de pore unidimensionnel avec une distribution uniforme de la résistance de l'électrolyte et de l'électrode tout le long du pore. Dès 1949, Frumkin (34) a attiré l'attention sur le fait que cette approximation revient à négliger la courbure des équipotentiellles à l'intérieur du pore. Par contre Tobias, Newman et leurs collaborateurs (35 à 38) considèrent l'électrode poreuse comme un continuum caractérisé par des paramètres globaux comme la porosité, la surface par unité de volume etc... Ils ont calculé notamment les distributions de courant et de concentration à l'état stationnaire. A partir des années 60, différents auteurs commencent à s'intéresser à l'impédance d'une électrode poreuse. Winsel, en 1962 (39) examine la profondeur du pore au-delà de laquelle la distribution axiale de potentiel devient prédominante devant la distribution radiale. De Levie (32) toujours sur le modèle du pore cylindrique montre que le pore est assimilable à une ligne de transmission dont l'impédance, en présence d'une distribution axiale de potentiel, peut être aisément calculée en fonction de l'impédance sur les parois du pore.

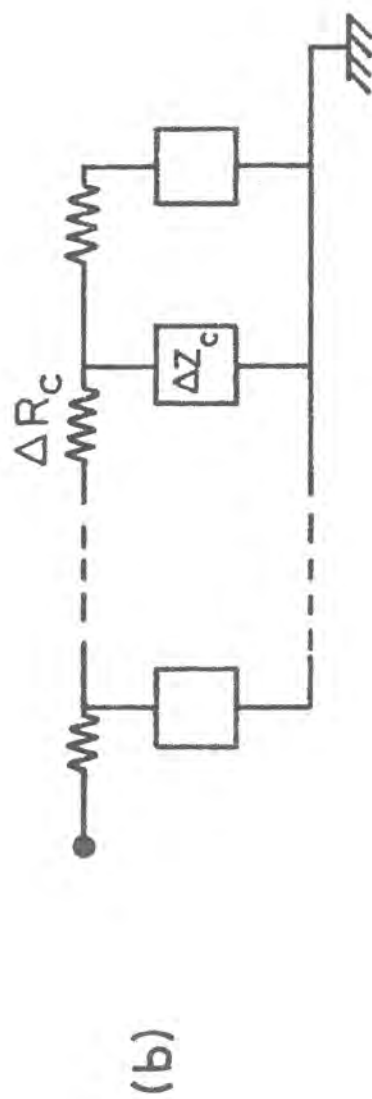
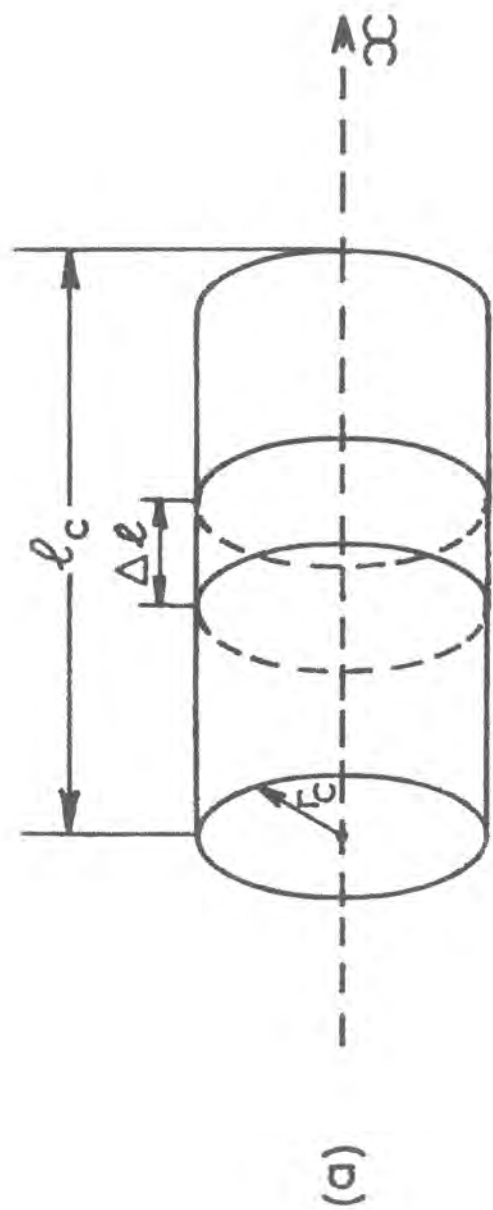


FIGURE 4 : (a) Représentation schématique d'un pore cylindrique de rayon r_c , de longueur l_c - décomposition infinitésimale.
(b) Circuit équivalent. (ΔR_c = résistance de l'électrolyte, ΔZ_c = impédance du segment).

Plus récemment le modèle de De Levie a connu un regain d'actualité. Il a été généralisé toujours dans le cadre unidimensionnel à des pores ayant des profils non cylindriques soit plus ouvert, soit plus occlus qu'un cylindre par Keiser et al. (40). Candy et al. (30,31) ont appliqué ce modèle en se basant sur des calculs numériques pour la caractérisation d'électrodes poreuses, de textures plus proches de celle de l'électrode réelle, en régime non-stationnaire par la méthode d'impédance.

Pour une électrode à lit fixe constituée d'un entassement de minuscules billes sphériques en or (30) aussi bien que pour le catalyseur de Raney ayant un micro et une macro-porosité (41), ils ont montré que l'impédance liée à la partie poreuse de l'électrode est identique à celle de pores cylindriques à condition que l'épaisseur de l'électrode soit suffisamment grande par rapport au rayon moyen de pore. Ainsi, la formule développée par De Levie peut être appliquée dans le cas d'électrodes poreuses à texture complexe. Nous représentons de façon schématique sur la figure-4 un pore cylindrique de rayon r_C et de longueur l_C . Le pore est rempli d'électrolyte de résistivité ρ . Si l'on considère une fine tranche de ce cylindre, découpée perpendiculairement à l'axe, d'épaisseur Δl , sa surface pariétale est telle que

$$\Delta S_C = 2\pi r_C \Delta l \quad (33)$$

La résistance de l'électrolyte contenu dans le petit cylindre est :

$$\Delta R_C = \rho \frac{\Delta l}{\pi r_C^2} \quad (34)$$

Soit Z l'impédance par unité de surface d'une électrode plane de même constitution que les parois du segment de pore considéré, l'impédance de celui-ci est

$$\Delta Z_C = Z / \Delta S_C \quad (35)$$

comme l'impédance pariétale Z_o par unité de longueur du pore est telle que

$$Z_o = \frac{Z}{2\pi r_C} \quad (36)$$

l'équation (35) se réécrit :

$$\Delta Z_C = Z / \Delta S_C = Z_o / \Delta l \quad (37)$$

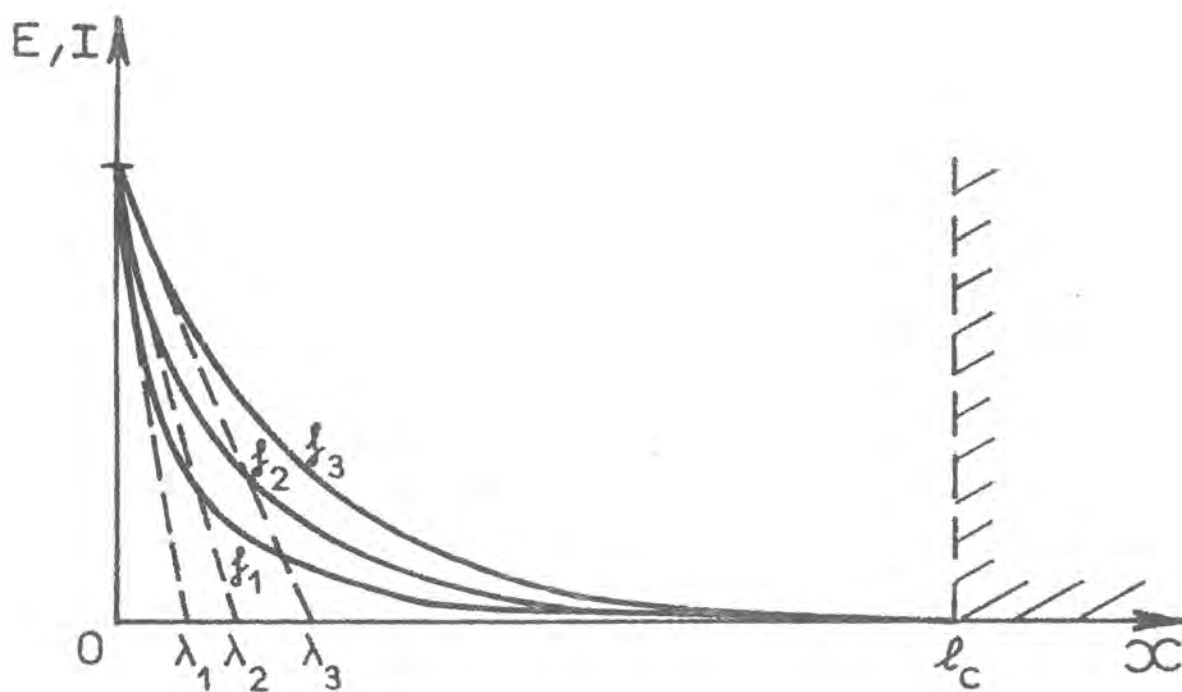


FIGURE 5 : Amortissement du signal alternatif (I ou E) à l'intérieur du pore. (l = longueur du pore, f = fréquence du signal, λ = profondeur de pénétration; $f_1 > f_2 > f_3$).

ΔZ_C représente l'impédance pariétale pour une longueur Δl de pore. Si la résistance de l'électrolyte par unité de longueur du pore est R_C , celle correspondant à la tranche Δl est

$$\Delta R_C = R_C \cdot \Delta l \quad (38)$$

Nous pouvons alors représenter l'impédance du pore cylindrique par une succession d'éléments ΔR_C et ΔZ_C , comme l'illustre la figure 4-b.

Lorsqu'on impose un courant alternatif au pore cylindrique, une partie du courant passe par l'élément ΔZ_C . Selon le rapport entre ΔZ_C et ΔR_C , le signal qui traverse le pore est plus ou moins rapidement atténué. On définit alors la profondeur de pénétration λ du signal alternatif par

$$\lambda = (Z_o/R_C)^{1/2} \quad (39)$$

cette grandeur dépend de la fréquence par l'intermédiaire de Z_o .

La figure 5 illustre l'amortissement de l'amplitude du signal alternatif en fonction de la distance vers l'intérieur du pore et les variations de la profondeur de pénétration en fonction de la fréquence.

De Levie a calculé, de façon analytique, l'impédance globale d'une électrode poreuse à pores cylindriques (32)

$$Z_p = (Z_o \cdot R_C)^{1/2} \coth(l_C/\lambda) \quad (40)$$

Pour des fréquences suffisamment élevées pour que $\lambda \ll l_C$, le pore peut être considéré comme semi-infini, le terme $\coth(l_C/\lambda)$ de l'équation -(40) tend vers l'unité et

$$Z_p = (Z_o \cdot R_C)^{1/2} \quad (41)$$

Dans le cas contraire où la longueur du pore est faible devant la profondeur de pénétration λ du signal alternatif, c'est-à-dire $\lambda \gg l_C$, toute la surface de l'électrode reçoit le signal de courant et $\coth(l_C/\lambda) \rightarrow \lambda/l_C$ et l'impédance s'exprime par :

$$Z_p = Z_o/l_C \quad (42)$$

Cette équation est particulièrement intéressante car lorsque la fréquence du signal alternatif décroît, l'impédance capacitive augmente et à une fréquence suffisamment basse pour que $\lambda \gg 3l_C$, Z_p est égale à l'impédance d'une électrode plane de même surface que la surface développée du pore.

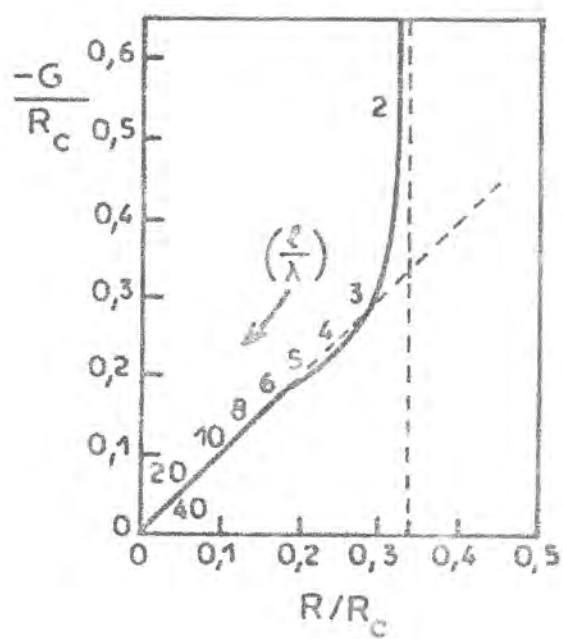


FIGURE 6 : Diagramme d'impédance théorique d'un pore cylindrique de longueur l paramétré en l/λ ; impédance normalisée en R_c , résistance de l'électrolyte. (cf. Réf. (40)).

Sur la figure -6 nous donnons le diagramme d'impédance correspondant au cas simple où il n'y a pas de transfert de charge à l'interface métal/électrolyte. Ce diagramme a été tracé d'après les calculs de Keiser et al. (40). Dans ce cas Z_o due à la capacité de double couche C_d est purement capacitive.

$$Z_o = j / \omega C_d \pi r_C^2 ; \quad \omega = 2\pi f \quad (43)$$

La figure -6 montre que pour $l_C/\lambda \gg 3$ l'impédance peut être exprimée par l'équation (41) (pore semi-infini) alors que pour $l_C/\lambda < 3$ le diagramme devient pratiquement parallèle à l'axe imaginaire (électrode plane). La fréquence caractéristique f_o pour laquelle on observe le passage d'un pore semi-infini à un pore fini correspond à une fréquence réduite $l_C/\lambda = 3$. La résistance Ω interceptée par la partie semi-infinie de l'impédance est due à la résistance de l'électrolyte R_C à l'intérieur du pore. Winsel (39) a montré que

$$\Omega = R_C l_C / 3 \quad (44)$$

Dans le cas où un transfert de charge se déroule sur l'électrode, Z_o n'est plus purement capacitive, elle est constituée de la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert. Un tel exemple est illustré sur la figure -7 (b). Pour $l_C/\lambda < 3$ on observe un arc capacitif correspondant à l'impédance d'une électrode plane dont la superficie est égale à la surface développée du pore cylindrique.

Candy et al. ont montré que la mesure d'impédance permet de caractériser la texture poreuse de l'électrode par des pores cylindriques équivalents et les paramètres qui leur sont propres : rayon de pore moyen r_C , longueur de pore l_C et le nombre de pores n par unité de surface apparente. L'intérêt tout particulier de leur approche réside dans le fait que les grandeurs nécessaires à la caractérisation de la texture poreuse peuvent être facilement déterminées par l'expérience. En absence de transfert de charge ou dans des conditions telles que $\omega C_d \gg 1/R_C$, l'impédance Z_o est déterminée par la capacité de double couche. Pour des fréquences suffisamment élevées pour que $\lambda \ll l_C$, l'impédance mesurée Z peut être exprimée d'après les équations (41) et (43), soit :

$$Z = \frac{Z_p}{n} = \frac{(Z_o R_C)^{1/2}}{n} = \frac{1}{2n\pi r_C^2} \left(\frac{\rho r_C}{\omega C_d} \right)^{1/2} (1 - j) \quad (45)$$

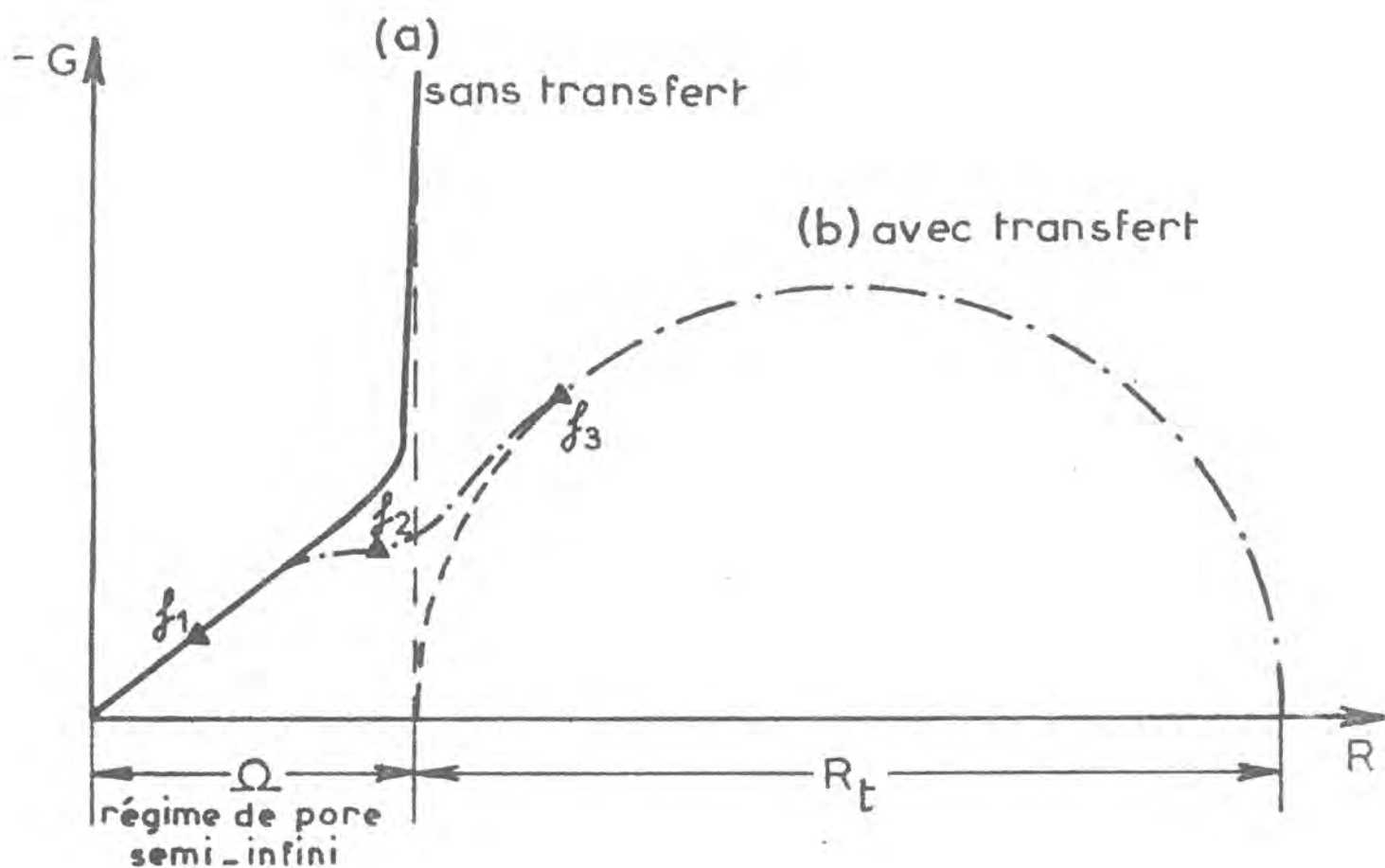


FIGURE 7 : Représentation schématique de l'impédance d'une électrode poreuse.
 (a) sans transfert de charge : impédance capacitive à basses fréquences.
 (b) avec transfert de charge. (R_t = résistance de transfert, Ω = polarisation liée à la distribution de potentiel dans la structure poreuse.)

Comme $n\pi r_C^2$ est le volume total des pores cylindriques, c'est-à-dire le volume occupé par l'électrolyte, connaissant la porosité α_p et la surface apparente S_{ap} nous avons :

$$n\pi r_C^2 = \alpha_p S_{ap}$$

Avec la mesure du module $|Z|$ de l'impédance à la fréquence f , nous pouvons calculer r_C

$$r_C = \frac{4\pi \alpha_p^2 f C_d S_{ap}^2}{f} |Z|^2 \quad (46)$$

Ainsi, la mesure de l'impédance permet de caractériser la texture poreuse de l'électrode pour des fréquences suffisamment élevées pour que $\lambda \ll l_C$ et de déterminer la cinétique réactionnelle se déroulant sur la surface développée de l'électrode aux fréquences plus basses $\lambda \gg l_C$. Il faut noter que si Z_o à fréquence nulle est finie et si la condition $\lambda \gg l_C$ n'est pas satisfaite dans toute la gamme de fréquence étudiée, on peut conclure que la réaction se déroule uniquement à l'embouchure des pores. Dans le cas d'une électrode d'accumulateur au plomb, au fur et à mesure que la matière active se transforme, la zone réactionnelle se déplace de l'entrée des pores vers le fond. Cette analyse qualitative a été vérifiée expérimentalement par Bode (45) et est suggérée par Hampson et al. (17).

1.3.3 Impédances d'électrodes d'accumulateur au plomb

Pour mieux définir les différentes parties du diagramme, nous donnons sur la figure -8 un diagramme expérimental typique relevé sur une électrode positive (Pb-Sb 1,8%) en fin de charge sous un régime de $I = C/5 = 145\text{mA}$. Cette forme de diagramme est observée quel que soit l'état S de l'électrode. La capacité C est définie comme suit : lorsque l'on décharge l'électrode (la plaque) sous un régime de courant I, la fin de la décharge est notée lorsque le potentiel atteint $0,700 V_{ESS}$ et commence à chuter brutalement. On détermine I de telle sorte que la décharge dure juste 10 heures, la capacité de l'électrode est alors $C = 10 \times I\text{Ah}$. Autrement dit, à ce régime de décharge I l'électrode peut débiter une quantité d'électricité $q_T = 3600 \times C$ coulombs. Pour des régimes de décharge différents, plus I est grand, plus petite est la "charge" disponible. Dans tous les cas, la capacité C ainsi déterminée est proche (à 10% près) de la capacité normale C_{nom} définie par le constructeur. Nous nous sommes référés à cette

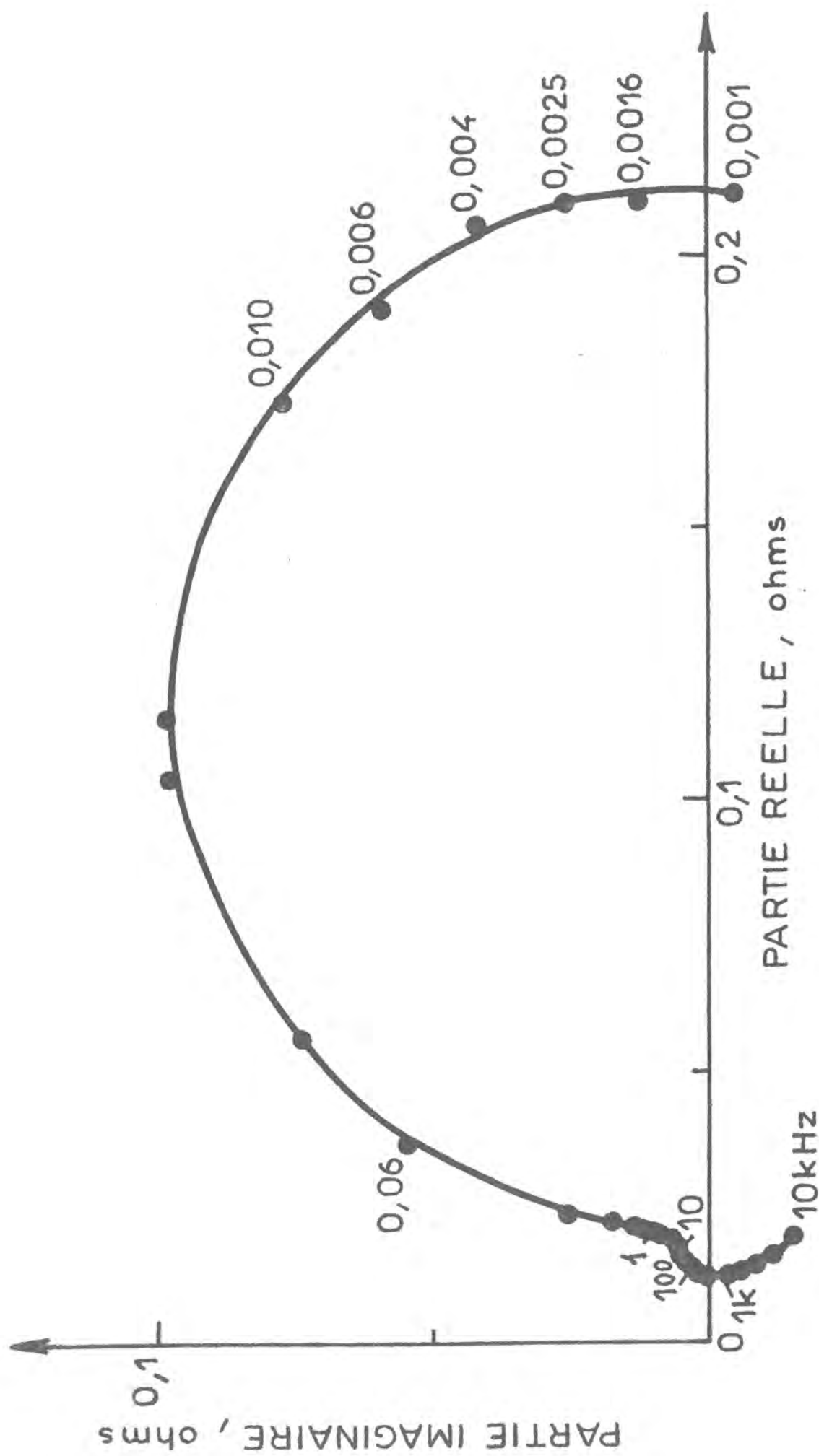


FIGURE 8 : Diagramme expérimental typique d'une électrode positive (Pb-Sb 1,8% dans H₂SO₄, d = 1,26, C = 1,5 A.h, I = C/10, fin de charge)

dernière pour la définition de la capacité. En outre l'état de décharge S est défini par

$$S = \frac{q}{q_T} \times 100 \%$$

où q est la quantité d'électricité effectivement débitée sous un régime donné.

Sur le diagramme, nous distinguons trois parties lorsqu'on le parcourt dans le sens des fréquences décroissantes : une branche inductive aux très hautes fréquences ($f > 1\text{kHz}$), une boucle capacitive à hautes fréquences ($1\text{kHz} \leq f \leq 4\text{Hz}$) et une deuxième boucle capacitive aux basses fréquences ($f < 4\text{Hz}$). L'étendue en fréquences de chaque partie du diagramme dépend des paramètres tels que l'intensité de courant I , l'état de décharge S , la température T . Les domaines de fréquence donnés entre parenthèses sont spécifiques à l'exemple donné, nous ne les précisons qu'à titre indicatif.

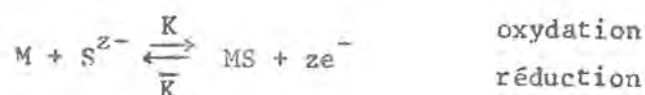
Nous allons caractériser chacune de ces différentes parties du diagramme d'impédance par les grandeurs résistives r_i que nous leur avons attribué. Elles serviront par la suite pour l'exploitation des résultats expérimentaux. Ces grandeurs r_i ont leurs parts respectives dans la polarisation de l'électrode. En effet comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe d'introduction, elles jouent un rôle plus ou moins grand dans le rendement énergétique de l'électrode. Leurs études permettront d'avoir une approche des facteurs limitant le rendement énergétique.

a) Comme nous l'avons déjà écrit dans le paragraphe 1.2, la branche selfique relevée à hautes fréquences a fait l'objet de nombreuses interprétations dans la littérature. Nous estimons que l'explication de cette région inductive par la self-inductance des collecteurs de courant, donc par la géométrie de la cellule, est la plus satisfaisante et ne nécessite pas de développements plus abondants. Cette branche inductive coupe l'axe des réels en un point R_s que nous appelons résistance série, cette résistance en série avec tout le diagramme comprend la résistance de l'électrolyte R_e , la résistance des collecteurs de courant (grille) et aussi d'autres résistances dues au recouvrement en surface par le PbSO_4 ou à certains contacts matière active/grille...

b) La boucle capacitive observée à moyennes fréquences est liée à la distribution de potentiel dans la texture poreuse de l'électrode. Elle définit sur l'axe des réels une résistance que nous avons dénomé Ω et permet de caractériser la texture poreuse de l'électrode.

c) La boucle capacitive relevée aux basses et aux très basses fréquences est liée aux processus électrochimiques définissant le fonctionnement de l'électrode d'accumulateur au plomb. Elle intercepte sur l'axe des réels une résistance que nous appelons R dont nous allons donner une plus ample définition. Dans la mesure où elle domine par sa valeur toutes les autres grandeurs résistives que nous venons de décrire, c'est elle qui détermine la polarisation de l'électrode sous courant de charge ou de décharge. L'élucidation de l'origine de R devrait permettre l'amélioration de la connaissance des phénomènes se déroulant aux électrodes d'accumulateur. Un intérêt tout particulier sera porté au domaine des basses fréquences. Cependant, il faut rappeler que du fait de la non existence d'état-stationnaire, l'exploitation du domaine des T.B.F. présente des difficultés non seulement de mesure mais de définition de l'impédance. Nous examinons, en détail, ce problème méthodologique dans le paragraphe 3.2.1.

1.4 MODELISATION D'ELECTRODE D'ACCUMULATEUR PAR FORMATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE MONOCOUCHE



La formation de l'espèce MS obéit à l'isotherme de Langmuir et est caractérisée par le taux de recouvrement θ .

Les réactions sont régies par la cinétique hétérogène,
L'équilibre de charge et de matière donne :

$$\frac{d\theta}{dt} = K(1-\theta) - \bar{K}\theta \quad (47)$$

$$I_F = zF \frac{d\theta}{dt} = zF(K(1-\theta) - \bar{K}\theta) \quad (48)$$

La solution de ces équations pour $\frac{d\theta}{dt} = 0$ définit l'état stationnaire

$$\theta_{st} = \frac{K}{K + \bar{K}}$$

Lorsqu'on impose une perturbation sinusoïdale $\Delta E \exp(j\omega t)$ au système, on observe les réponses $\Delta\theta$ et ΔI_F correspondantes.

Les équations-(47)et-(48)deviennent :

$$j\omega\Delta\theta = - (K+\bar{K})\Delta\theta + [bK (1-\theta) - \bar{b} \bar{K}\theta] \times \Delta E \quad (49)$$

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E} = \frac{K\bar{K} (b - \bar{b})}{(K+\bar{K}) (j\omega + K + \bar{K})} \quad (50)$$

$$\text{avec } b - \bar{b} = zF/RT$$

L'impédance s'exprime par

$$\frac{1}{Z} = zF K\bar{K} \left[\frac{b-\bar{b}}{K+\bar{K}} - \frac{(b - \bar{b})}{j\omega + K + \bar{K}} \right] \quad (51)$$

Remarque : le courant I_F est proportionnel à la vitesse de charge ou de décharge conformément à une électrode de rendement faradique égal à 1.

Nous représentons de façon schématique sur la figure -9 une courbe de charge-décharge stationnaire de l'électrode.

L'impédance est constituée d'une résistance de transfert de charge

$$R_t = \frac{K + \bar{K}}{K \bar{K} (b-\bar{b})} \times \frac{1}{zF} \quad (52)$$

en série avec la capacité Γ telle que

$$\Gamma = \frac{K \bar{K} (b-\bar{b})}{(K + \bar{K})^2} \quad (53)$$

On notera que la capacité Γ est égale à $\frac{d\theta}{dE}$ à fréquence nulle, elle représente donc exactement le processus de charge ou de décharge de l'électrode. La capacité de l'électrode en terme de capacité de l'accumulateur est égale à

$$\int_{\theta=0}^{\theta=1} \frac{d\theta}{dE} dE \quad (54)$$

Nous donnons sur la figure -10 le diagramme d'impédance correspondant.

On notera que vue l'allure de la courbe de charge ou de décharge à l'équilibre, $\frac{d\theta}{dE}$ reste assez constant le long du palier de charge-décharge et chute en bout de palier soit du côté de la charge complète, soit du côté de la décharge complète.

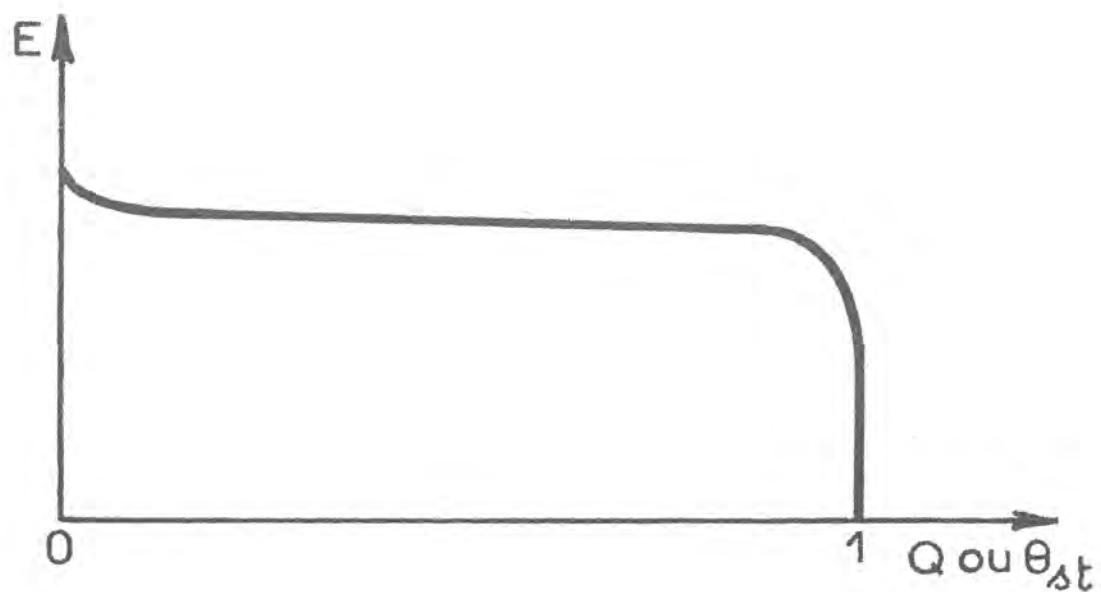


FIGURE 9 : Courbe de charge - décharge stationnaire d'une électrode - modèle de formation d'une monocouche. (Q = quantité d'électricité, θ_{st} = taux de recouvrement).

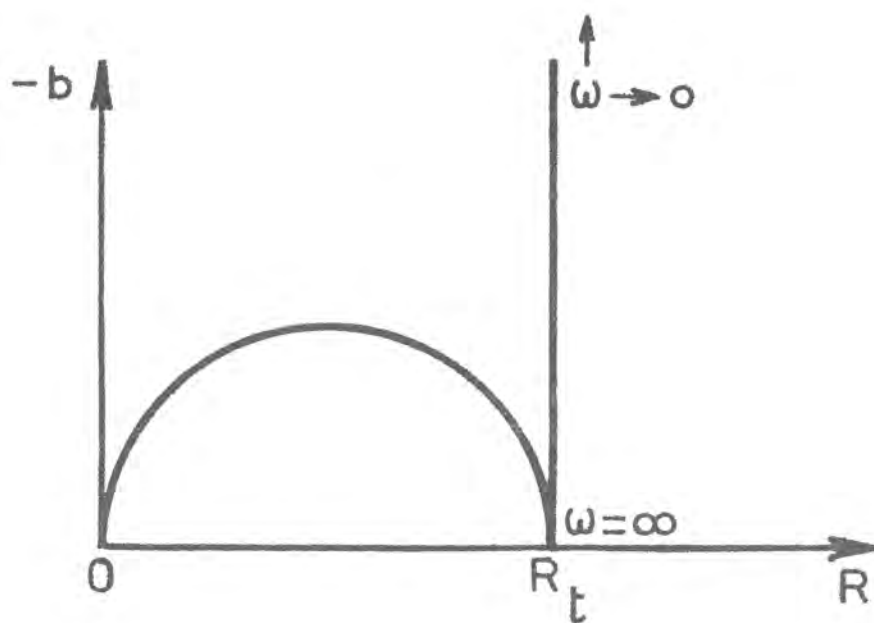


FIGURE 10: Diagramme d'impédance théorique correspondant au modèle (§ 1.4)

Relation entre l'impédance et le rendement énergétique :

Une relation simple (46) peut être établie entre l'impédance et le rendement énergétique si l'on imagine l'expérience de charge-décharge périodique autour d'un état de charge donné. Si la perturbation est faible, on se trouve dans le même cas que pour la définition de l'impédance (linéarisation). (voir la figure -11). Pour une fréquence très basse, l'impédance est parfaitement capacitive (voir la figure -10). La puissance moyenne fournie par la source extérieure à la batterie, alternativement générateur et récepteur est nulle ($E.I. \cos \phi$). Le rendement énergétique est alors égal à l'unité. Cette propriété subsiste d'ailleurs quelle que soit la valeur du potentiel moyen de l'électrode ($\overline{E_M.I} = 0$). Il est intéressant de noter que les conditions de linéarité ne peuvent être vérifiées que si la quantité de courant traversant l'électrode dans une demi-période est faible devant la capacité de l'électrode. En T.B.F. ceci oblige donc à des intensités faibles devant la capacité nominale, donc de très faibles polarisations. On retrouve donc l'équivalence thermodynamique entre la réversibilité et la non dégradation de l'énergie au cours d'un cycle fermé. C'est-à-dire le rendement énergétique unitaire.

Pour une fréquence de charge-décharge et une capacité donnée, la chute du rendement sera d'autant plus nette que la phase ϕ de l'impédance s'éloigne de $\pi/2$.

$$\text{On a } \operatorname{tg} \phi = \frac{1}{R_t \Gamma \omega} \quad (55)$$

R_t apparaît alors comme étant à l'origine de phénomènes dissipatifs détériorant le rendement énergétique. On parviendrait à une solution analogue en introduisant une limitation diffusionnelle au processus de charge-décharge.

Il serait très aisé de montrer que la polarisation de l'électrode au cours d'une charge ou d'une décharge à courant constant $I = \frac{d\theta}{dt}$ est régie par les mêmes paramètres cinétiques que la résistance de transfert et diminue quand les constantes de vitesse des réactions de charge et de décharge augmentent.

L'expérience montre que dans la pratique la branche T.B.F. du diagramme théorique n'est pas atteinte dans le cas d'électrodes d'accumulateurs. Elle est certainement inaccessible en présence d'un courant moyen de charge ou de décharge car elle correspond à des fréquences interdites par la dérive continue de l'électrode. (voir le paragraphe 3.2.1).

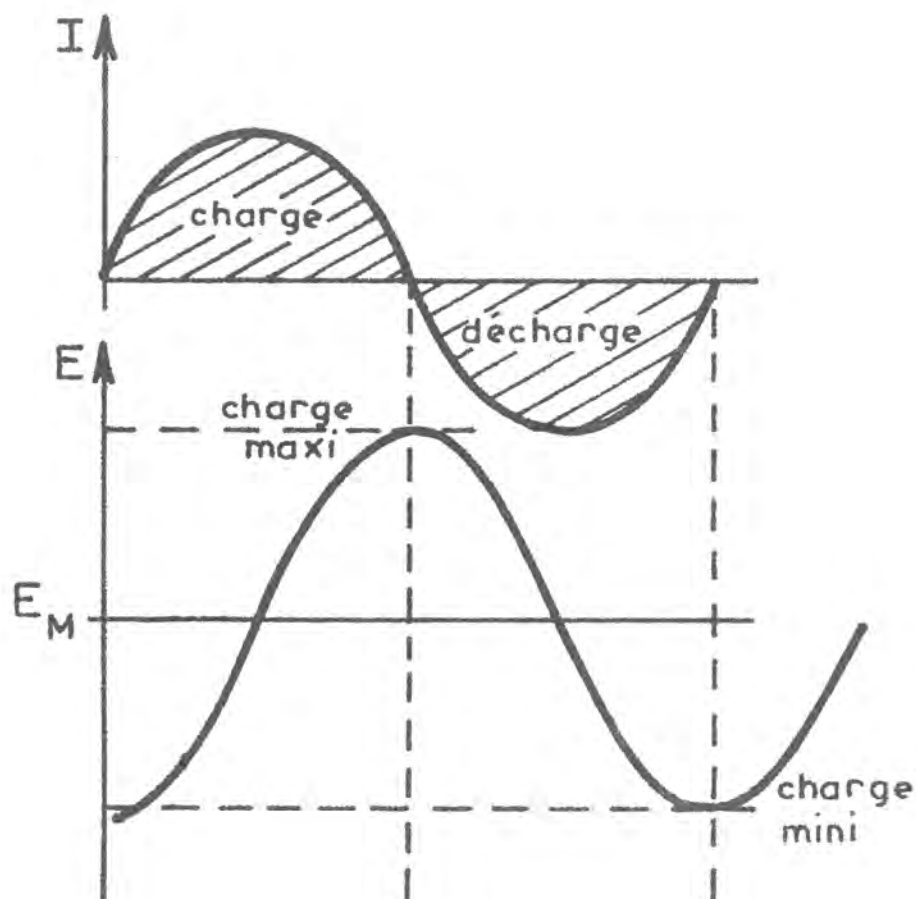


FIGURE 11: Simulation d'un cycle de charge - décharge par l'utilisation d'un signal sinusoïdal de grande amplitude de courant et la réponse en potentiel. (E_M = potentiel moyen de l'électrode pour l'état de charge considéré).

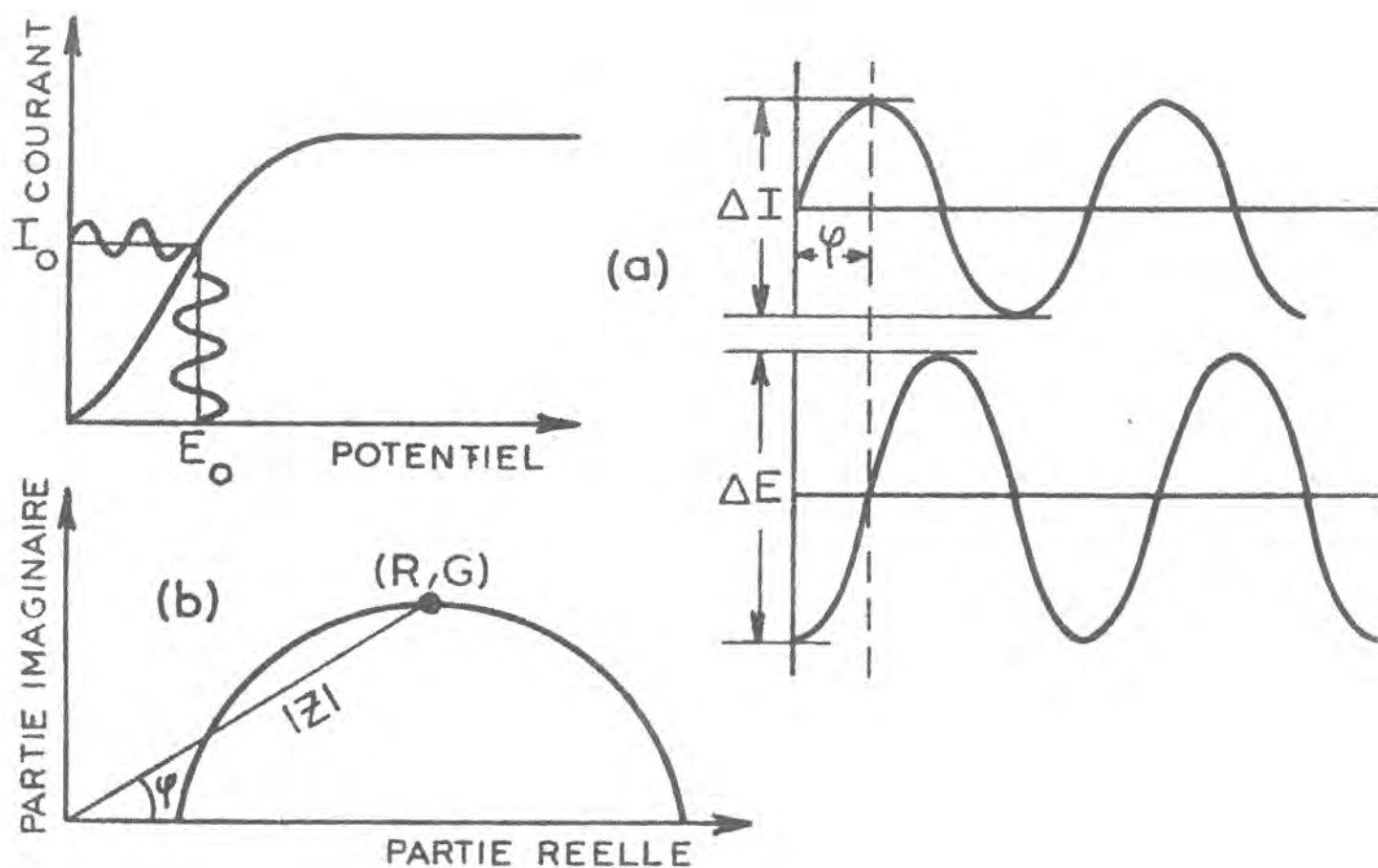


FIGURE 12 : Impédance d'électrode.

a) signaux alternatifs : perturbation en courant ΔI et réponse en potentiel ΔE . (b) diagramme d'impédance (φ = déphasage, (I_o, E_o) = point de polarisation).

CHAPITRE 2 : PRINCIPES ET METHODES EXPERIMENTALES

2.1 PRINCIPES DE MESURE

2.1.1 Choix de la régulation

Pour l'étude du système que constitue l'accumulateur au plomb nous avons utilisé essentiellement des mesures d'impédance qui appartiennent à la famille des techniques non-stationnaires. Elles ont pour principe d'introduire une perturbation soit en potentiel (régulation potentiostatique), soit en courant (régulation galvanostatique) et de suivre l'évolution de la réponse, respectivement, du courant et du potentiel.

Les électrodes de générateurs présentant une courbe courant-tension très proche de la verticale (parallèle à l'axe des courants), soit une faible impédance, le choix de la régulation galvanostatique s'impose compte tenu de la fluctuation de la source de potentiel.

2.1.2 Méthode d'impédance

2.1.2.1 Principe- Définition

Cette méthode consiste à séparer les processus intervenant aux électrodes sur la base de leurs constantes de temps. Elle permet alors de caractériser chacun des processus sur la base de modèles électrochimiques simples dont le fonctionnement est bien connu.

Nous allons donner une définition élémentaire de l'impédance.

Soit un système non linéaire caractérisé par un de ses points de fonctionnement (I_o, E_o) comme le montre la figure -12(a). Lorsqu'on superpose en ce point une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, de courant par exemple.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin \omega t \quad (56)$$

si ΔI est choisie suffisamment petite pour que la réponse en potentiel soit de la forme

$$\Delta E = |\Delta E| \sin (\omega t + \phi) \quad (57)$$

le système peut être assimilé au voisinage de (I_o, E_o) à un système linéaire d'impédance Z telle que pour une pulsation ω .

$$Z(\omega) = \Delta E / \Delta I \quad (58)$$

MONTAGE EXPERIMENTAL

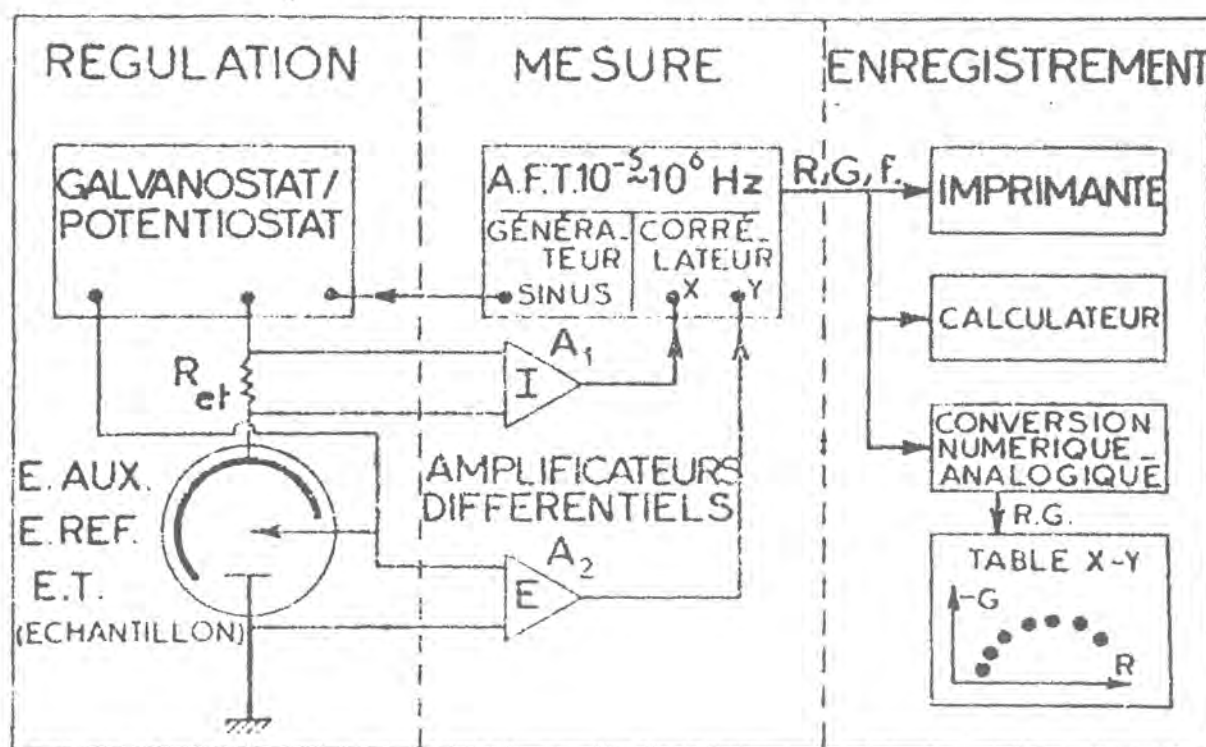


FIGURE 13 : Dispositif de mesure (E.Aux = contre-électrode, E.réf = électrode de référence, E.T. = électrode de travail).

C'est une grandeur complexe que l'on peut représenter par son module et son argument :

$$Z(\omega) = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right), \phi = (|Z|, \phi) \quad (59)$$

ou dans le plan complexe par ses parties réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = |Z|(\cos \phi - j \sin \phi) \quad (60)$$

$$\text{soit } Z(\omega) = R - j G$$

L'ensemble des points $Z(\omega_i)$ définis par les différentes fréquences ω_i constitue un diagramme d'impédance (figure - (12-b)).

Il faut noter que l'impédance doit être mesurée autour d'un point stationnaire bien défini (I_o, E_o). Dans le cas contraire des précautions doivent être prises, nous en discuterons plus amplement dans le § 3.2.1.

2.1.1.2 Mesure de l'impédance

La mesure précise de l'impédance d'un interface électrochimique est délicate. En effet, comme l'amplitude du signal de mesure est très faible, les systèmes sont entachés de bruits d'origines diverses : les bruits provenant des résidus de filtrage des alimentations et de divers rayonnements parasites, le bruit de la régulation dû aux semi-conducteurs et aux résistances, le bruit propre de la cellule que l'on considère comme parasite quand il n'est pas l'objet de l'étude. La mesure de l'impédance en présence d'un rapport signal/bruit donné est effectuée avec une précision optimale par la méthode de corrélation (43). L'impédance du système est déterminée par une méthode d'analyse harmonique à chaque point de polarisation (I_o, E_o), fréquence par fréquence. Le principe du dispositif de mesure est représenté sur la figure -13.

Pour effectuer une mesure en mode galvanostatique, on superpose au courant continu I_o une perturbation sinusoïdale de faible amplitude : $\Delta I = |\Delta I| \exp(j\omega t)$. La réponse du système est aussi sinusoïdale (si ΔI est suffisamment petit). La génération de cette perturbation aussi bien que l'analyse de la réponse du système sont faites à l'aide d'un Analyseur de Fonction de Transfert (A.F.T.) (Solartron, Schlumberger type 1174). Les signaux alternatifs ΔI et ΔE sont amplifiés par les deux amplificateurs d'instrumentation I (gain A_1) et E (gain A_2) qui éliminent également les composantes continues (I_o, E_o). Les signaux ainsi amplifiés sont envoyés dans le corrélateur :

sur la voie Y du corrélateur est envoyé le signal de potentiel

$$A_2 |\Delta E| \sin(\omega t + \phi_1) + \sigma_e(t) \quad (61)$$

et sur la voie X le signal de courant

$$A_1 |\Delta I| \sin(\omega t + \phi_2) + \sigma_i(t) \quad (62)$$

ϕ_1 et ϕ_2 sont les déphasages respectifs du potentiel et du courant par rapport au signal de sortie généré par l'A.F.T. et $\sigma_i(t)$ et $\sigma_e(t)$ représentent le bruit.

Le corrélateur calcule alors numériquement sur la voie Y

$$R_E = \frac{1}{T} \int_0^T (A_2 |\Delta E| \sin(\omega t + \phi_1) + \sigma_e(t)) \sin \omega t \, dt \quad (63)$$

$$G_E = \frac{1}{T} \int_0^T (A_1 |\Delta E| \sin(\omega t + \phi_1) + \sigma_e(t)) \cos \omega t \, dt \quad (64)$$

où T est le temps correspondant au nombre entier de périodes choisi pour la mesure.

Nous avons donc les mesures: sur la voie Y

$$Y(\omega) = A_2 |\Delta E| \exp(j\phi_1) \quad (65)$$

et d'une façon analogue sur la voie X :

$$X(\omega) = A_1 |\Delta I| \exp(j\phi_2) \times R_{et} \quad (66)$$

(où R_{et} est la résistance étalon qui permet de mesurer le courant)

Si le temps de mesure T était infini, les termes relatifs au bruit des équations (63) et (64) seraient nuls. Expérimentalement, T est choisi suffisamment grand pour que les conditions suivantes soient satisfaites :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T} \int_0^T \sigma_e(t) \sin \omega t \, dt &\rightarrow 0 \\ \text{et } \frac{1}{T} \int_0^T \sigma_e(t) \cos \omega t \, dt &\rightarrow 0 \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

de telle manière que le filtre équivalent ait une bande passante Δf la plus étroite possible.

La précision de la mesure serait ainsi obtenue au prix de la longueur de l'expérience.

Dans les conditions où T doit être limité à une seule période $T = 1/f$, l'utilisation de filtres supplémentaires s'impose.

2.2 CELLULE DE MESURE

2.2.1 Cellule électrochimique

Nous avons utilisé trois types de cellules que nous numérotions de un à trois par ordre de perfectionnement.

Cellule n°1

C'est un bac parallélépipède en verre de dimensions 25 x 12 x 17,5 cm rempli à mi-hauteur de solution électrolytique et dans laquelle plongent trois électrodes. la contre électrode en toile de platine, l'électrode de référence au centre et l'électrode de travail. Entre les deux premières électrodes se trouve intercalée une feuille de séparateur dont nous donnons les caractéristiques en 2.2.6.

Cellule n°2

Cellule d'électrolyse cylindrique en verre à double parois, thermostatée et d'une contenance de 300 cm³. Le même ensemble de trois électrodes que dans la cellule précédente a été utilisé.

Cellule n°3

La plus grande partie des expériences a été effectuée avec ce dernier type de cellule conçue de manière à placer les électrodes dans des conditions proches de celles existant dans un accumulateur au plomb (géométrie des éléments - rapport volume de matière active/électrolyte). C'est une cellule parallélépipédique en matière plastique de dimensions 6 x 4 x 8 cm. Deux calles en polyméthylmétacrylate munies de quatre vis en polytétrafluoréthylène permettent de maintenir les électrodes les unes contre les autres.

L'électrode de travail, ici une plaque positive, est placée entre deux électrodes négatives identiques et reliées en parallèle qui constituent la contre-électrode. Entre chaque plaque est inséré un feuillet de séparateur. L'extrémité d'un fin capillaire (300µm) relié à une électrode de référence est placée au centre de l'électrode de travail. Ce dispositif permet de mesurer de façon reproductible le potentiel de l'électrode. L'ensemble plonge dans l'électrolyte et constitue un accumulateur en miniature. (figure 14).

2.2.2 Electrode de référence

Nous avons utilisé une électrode de sulfate mercurieux dans le sulfate de potassium saturé (E.S.S.) ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ saturé). Tous les potentiels sont référés à cette électrode qui a -655 mV d'écart par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

2.2.3 Electrode de travail

Trois types d'électrodes ont été étudiés.

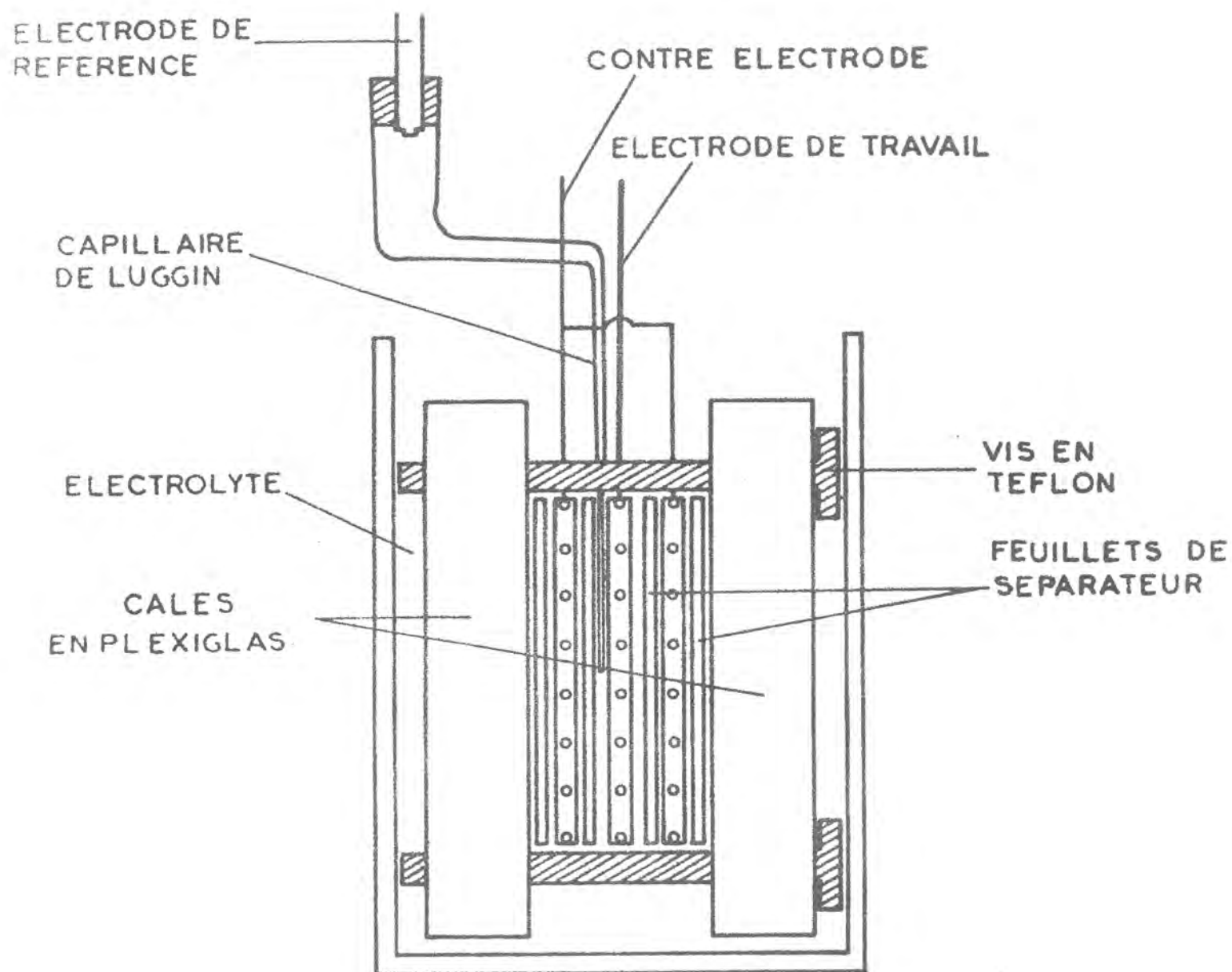


FIGURE 14 : Cellule de travail n°3.

2.2.3.1 Plaques

Pour la majorité du travail décrit dans ce mémoire, nous avons utilisé des plaques commerciales fabriquées par la Compagnie Européenne d'Accumulateurs (C.E.Ac.) du type 74-14. Pour les plaques négatives, les collecteurs (grilles) sont constitués d'un alliage au plomb-calcium et pour les plaques positives au plomb-antimoine (1.8%). L'épaisseur des plaques est de 1,4 mm. Notre dispositif de mesure nous a contraints à l'étude de portions de plaques découpées dans les plaques commerciales. Notre galvanostat ne permet pas de débiter des intensités de courant supérieures à 200 mA, ce qui limite les régimes de charge-décharge accessibles. De plus de grandes surfaces de plaque auraient des impédances trop faibles (fraction de m. Ω) et la mesure ne serait pas d'une précision convenable.

2.2.3.2 Pastilles - Films minces de dioxyde de plomb

Afin de pouvoir modifier l'épaisseur des électrodes, nous avons utilisé deux techniques différentes de préparation.

L'une consiste à déposer mécaniquement des pastilles de matière active positive sur des feuillets en alliage de Pb-Sb 1,8% servant alors de collecteur. L'épaisseur des pastilles variant de 0,26 à 4,4 mm, leur diamètre est de 2,2 cm.

La deuxième technique consiste en un dépôt électrolytique de couches minces de PbO_2 sur des lamelles de platine (surface $5 \times 2 \text{ cm}^2$) en milieu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M dans HNO_3 1M. Le dépôt se fait sous un courant de 1 mA par cm^2 pendant un temps variable selon l'épaisseur voulue du film. (0,1 à 0,3 μm). L'électrode ainsi obtenue est rincée à l'eau permutée puis séchée pendant une heure dans l'étuve à 100°C.

2.2.4 Contre - électrode

Elle est constituée d'une toile de platine (50 cm^2) pour les cellules n°1 et n°2 et de deux plaques négatives reliées en parallèle pour la cellule n°3.

2.2.5 Electrolyte

Nous avons essentiellement travaillé dans l'acide sulfurique de densité initiale 1,26 ($\approx 5 \text{ M}$) préparée avec une solution d'acide pure (pro-analyse), $d = 1,84$ MERCK) diluée dans de l'eau bipermutée sur résine échangeuse d'ions.

2.2.6 Séparateur

Il évite les contacts mécaniques entre les plaques et le passage des bulles d'oxygène vers la plaque négative. C'est un feuillet mince de PVC (type TEXON) dont les caractéristiques sont : porosité totale $1,571 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, rayon de pore: 16 μm , épaisseur: 1/4 mm. Dans l'acide sulfurique 5.2 M, la résistance d'électrolyte entre les deux faces de ce feuillet est de 0,205 ohm. cm^2 .

CHAPITRE 3 : CONDUITE DE LA RECHERCHE - RESULTATS

3.1 CHOIX DE LA PLAQUE DETERMINANT LA PERFORMANCE GLOBALE DE L'ACCUMULATEUR

Deux procédures différentes ont été adoptées pour cette démarche.

Une première série d'expériences, basée sur l'utilisation d'un courant continu pour la charge et la décharge de l'électrode considérée, cherche à déterminer quantitativement son rendement faradique et énergétique au voisinage de l'état de mi-charge.

La deuxième série de mesures consiste à tracer les diagrammes d'impédance de chacune des plaques (positive et négative) sous un courant déterminé pour différents états de décharge S tout au long d'un cycle de charge-décharge. La comparaison des grandeurs résistives mises en évidence par l'impédance pour la plaque positive et la plaque négative permettra d'orienter la suite de l'étude vers l'une d'entre elles : celle dont les caractéristiques sont les plus déterminantes pour les performances globales de l'accumulateur.

3.1.1 Rendements faradique et énergétique d'une plaque au voisinage de l'état de mi-charge

Les expériences sont basées sur la mesure de la quantité d'électricité emmagasinée ou restituée par l'électrode pendant la charge et la décharge, respectivement, autour de l'état de mi-charge pour la détermination du rendement faradique. L'intégration des courbes de variation du potentiel en fonction du temps permet de calculer le rendement énergétique. Pour cette série d'expériences, nous avons établi un protocole qui permet d'évaluer avec précision et avec une bonne reproductibilité les rendements. Le tableau -1 résume la séquence des différentes étapes imposées à l'électrode. Il paraît important de définir chaque étape constituant la séquence choisie pour cette expérience. Nous précisons que chaque électrode subit trois cycles complets de charge-décharge après sa formation afin de s'assurer de ses qualités. La capacité réelle C^* est ensuite déterminée pour une décharge à un courant $I = C_{nom}/10$. Pendant toute l'expérience, charge et décharge sont effectuées à $I^* = C^*/10$. La fin de la décharge est marquée lorsque le potentiel atteint $0,7 V_{ESS}$ pour la plaque positive et $-0,7 V_{ESS}$ pour la plaque négative.

La séquence débute par une étape de charge complète (étape -1) la fin de la charge est définie lorsque le potentiel atteint $+1,2 V_{ESS}$ pour la plaque positive et $-1,3 V_{ESS}$ pour la plaque négative et reste constant à ces valeurs. Ces valeurs

Tableau 1 : Séquence suivie pour la détermination des rendements faradique et énergétique (C = charge; D = décharge)

étape n°	état final S (% de décharge)
1 C	0
2 D	100
3 C	0
4 D	40
5 Repos	
6 D	100
7 C	0
8 D	60
9 C	~ 40
10 Repos	
11 D	100
12 C	0

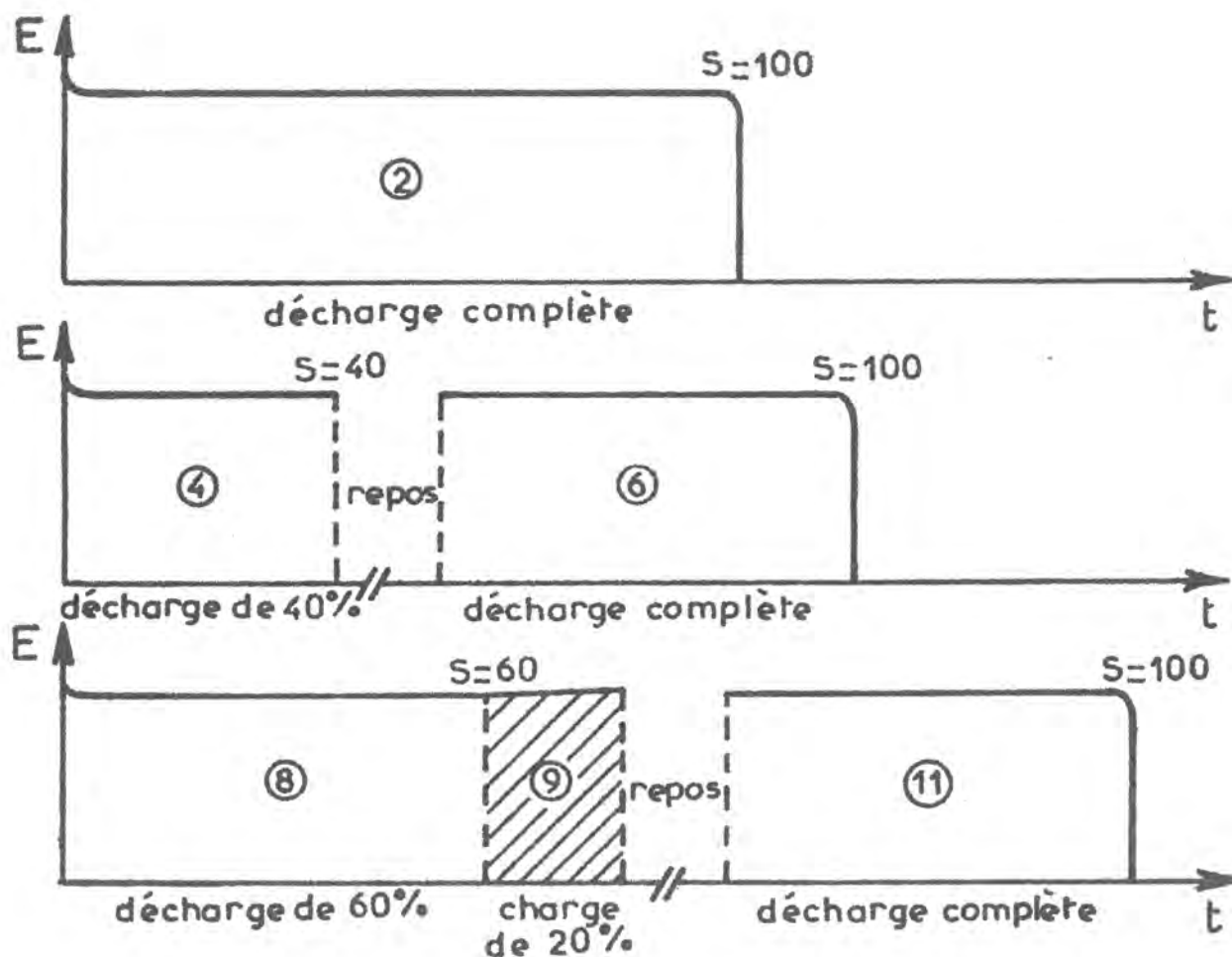


FIGURE 15 : Schéma de la séquence de charges et de décharges établie pour le calcul des rendements (voir le tableau -I) (S = pourcentage de décharge)

de potentiel sont atteintes à priori lorsque la quantité d'électricité introduite dans l'électrode est $Q = 13 \times I^*$ à partir de l'état de décharge complète. La plaque subit ensuite un cycle entier de décharge-charge (étapes 2 et 3) pour sa mise en condition. Elle subit alors une décharge pendant quatre heures sous le régime de courant I^* (étape -4) puis est laissée pendant 16 heures au repos à circuit ouvert afin qu'elle puisse atteindre un état stationnaire (étape -5). Elle est ensuite déchargée complètement pendant un temps t_6 (étape -6) et aussitôt rechargée (étape -7) pendant 13 heures. Elle est soumise à une décharge pendant 6 heures (étape -8) puis est rechargée pendant 2 heures de manière à ce qu'elle se retrouve dans un état voisin de la fin de l'étape quatre (soit $S=40$) suivent un repos de 16 heures (étape -10) puis une décharge complète (étape -11).

L'étude du rendement se situe aux alentours de l'état de mi-charge $S=50$, les étapes clés sont celles des décharges correspondant aux temps t_6 , t_{11} , t_4 et t_8 .

Le rendement faradique correspondant à l'état considéré, ici $S = 50$, s'exprime par

$$R_F = \frac{t_8 + t_{11} - (t_4 + t_6)}{t_9} \quad (68)$$

Pour un régime de courant $I = I^*$, pour l'étape -n de durée t_n , la quantité d'énergie est :

$$W_n = I^* \int_0^{t_n} E(t) dt \quad (69)$$

et le rendement énergétique s'exprime pour l'état $S = 50$

$$R_W = \frac{W_8 + W_{11} - (W_4 + W_6)}{W_9}$$

Cette série de mesures a été effectuée d'une part sur des plaques négatives différant par la composition de leur matière active et d'autre part sur des plaques positives formées dans de l'acide faible (75) et dans de l'acide fort (65). Les capacités sont de 1,65 Ah pour les négatives et de 1,5 Ah pour les positives. Nous avons utilisé la cellule n°1 (voir paragraphe 2.2.1) pour effectuer les expériences. Le tableau -2 donne les compositions des différentes électrodes négatives.

La précision et la reproductibilité des mesures sont peu satisfaisantes malgré les précautions prises lors de ces essais. Les résultats sont donnés sur les ta-

Tableau 2 : Le tableau suivant donne pour chaque plaque (PNF) la quan-
tité d'expandeur (vanisperce), de BaSO₄ et de noir de fumée

qu'elle contient pour 10kg de Pb O (Barton)

571cm³ de H₂SO₄ 1,4

1120cm³ de H₂O

Pâte n°	Vanisperce (g)	BaSO ₄ (g)	Noir de fumée (g)
1	7,5	60	15
2	7,5	60	0
3	2	60	15
4	2	60	0
5	0	0	0

Tableau 3 : Rendements faradique et énergétique de plaques positives
(Pb-Ca ; C = 1,5 Ah ; I = C/5 ; H₂SO₄ d=1,26 + acide orthophosphorique 20g/l et pyrophosphorique 5g/l)

étape n°	S(%)	Plaque formée dans acide faible		Plaque formée dans acide fort		fin de formation	
		v.s	mn	v.s	mn	v.s	mn
2	100	267.6	306	212.7	310	284.0	306
4	40	114.0	120	115.6	120	120.2	120
6	100	62.0	70	144.7	155	138.8	165
8	60	160.4	172	168.9	180	159.3	180
9	40	80.4	62	76.9	62	745	60
11	100	62.0	74	95.2	110	120.4	128
rendement faradique		0,90		0,24		0,38	
rendement énergétique		0,58		0,52		0,29	

Tableau 4 : Rendements faradique et énergétique de plaques négatives
(Pb-Ca ; C = 1,65 A.h ; I = C/10 ; H₂SO₄ d=1,26)

étape n°	S(%)	n° plaque									
		1		2		3		4		5	
		v.s	mn	v.s	mn	v.s	mn	v.s	mn	v.s	mn
2	100	391.77	401	445.6	438	628.40	649	560.10	592	643.25	649
4	40	156.04	160	189.24	179	254.80	260	230.74	236	265.00	260
6	100	364.80	378	425.54	424	339.10	334	291.33	291	369.28	369
8	60	232.93	240	261.55	263	364.80	387	344.53	355	387.70	387
9	~40	81.04	80	101.00	98	133.00	130	118.26	118	134.60	130
11	100	323.13	337	458.22	466	314.14	324	265.41	283	266.82	267
rendement faradique		0,487		1,256		0,900		0,941		0,192	
rendement énergétique		0,497		1,039		0,742		0,854		0,150	

bleaux -3 et -4 pour les plaques positives et négatives. Il apparaît que le rendement faradique R_F est voisin de l'unité pour toutes les plaques négatives sauf pour la plaque -5 qui ne contient ni expandeur ni autres additifs.

Les valeurs du rendement énergétique R_W sont nettement plus faibles que celles de R_F , entre 0,49 et 0,85. Bien entendu, elles sont d'autant plus mauvaises que R_F est faible. Certaines valeurs supérieures à 1 sont dues aux problèmes de reproductibilité des mesures.

Pour les plaques positives, les valeurs de R_F et de R_W sont inférieures à 0,60 et sont encore plus mauvaises pour la plaque n'ayant subi aucun cycle de charge-décharge après la formation. Les expériences devraient être reprises plusieurs fois sur le même type d'échantillon mais cette démarche s'écarte quelque peu de notre but d'étude. Si la procédure choisie pour le calcul des deux types de rendement est correcte, le problème de la définition de R_W pour une plaque considérée isolément reste délicat. En effet, le choix de l'électrode prise comme référence joue un rôle important dans le calcul du rendement.

Toutefois ces résultats, si peu quantitatifs qu'ils puissent être laissent suggérer lorsqu'on compare les plaques négatives 1 et 3 et la plaque positive formée dans l'acide fort, toutes trois connues comme étant les plus performantes, que c'est la plaque positive qui a le plus mauvais rendement énergétique.

Cette première approche nous permet de penser que c'est l'électrode positive qui est la plus influente sur le rendement R_W . Les mesures d'impédance seront à même de nous fournir des renseignements plus précis.

3.1.2 Mesures comparées d'impédances sur la plaque négative et sur la plaque positive

Nous nous proposons dans ce paragraphe d'étudier de façon globale l'évolution des différents termes du diagramme d'impédance définis au paragraphe 1.3.3, nous décrirons chacune des plaques en fonction de l'intensité de courant imposée. Malgré l'adoption de la cellule n°2, la précision et la reproductibilité des mesures se sont avérées peu satisfaisantes. Néanmoins nous avons pu dégager les différentes évolutions des paramètres impliquées dans chacune des plaques. Nous nous limiterons ici à des données approchées, une étude approfondie dans de meilleures conditions expérimentales est présentée dans la deuxième partie de ce chapitre au paragraphe 3.2.2. Il nous a paru cependant utile bien qu'ils puissent faire double emploi d'exposer ces résultats.

3.1.2.1 Plaque négative

Nous avons étudié les électrodes négatives déjà utilisées dans les expériences précédentes pour les calculs de rendements (plaques -1,3 et 4) leurs compositions sont données dans le tableau -2. Nous rappelons que le régime de charge et de décharge étudié est limité à $I = C_{10}/10$. Nous avons utilisé la cellule n°2. La gamme de fréquences explorée s'étend de 10 kHz à 1 mHz. Des mesures d'impédances sont effectuées en cours de charge d'une part et en cours de décharge d'autre part pour différents états S.

a) Charge :

Nous donnons sur la figure -16 un diagramme expérimental relevé sur la plaque -1 à mi-charge (S=50) sous un courant de 165 mA. La forme est caractéristique de la plaque négative en cours de charge. En plus des deux boucles capacitatives, nous observons aux très basses fréquences, inférieures à 0,040 Hz, une boucle inductive. A part cette dernière les différents paramètres définis par le diagramme d'impédance ont déjà été décrits dans le paragraphe 1.3.3.

La résistance série R_s ne semble pas dépendre de l'état de charge, il en est de même pour Ω définie par le premier arc capacitif. La résistance R délimitée par le deuxième arc capacitif augmente en début de charge, passe par un maximum en l'état S = 40 puis diminue à la fin de la charge. La limite à fréquence nulle de cette boucle capacitive, assimilée à la résistance de polarisation reste pratiquement constante tout au long du cycle de charge. En outre, la fréquence caractéristique, c'est-à-dire celle correspondant au maximum de la partie imaginaire (en valeur absolue) reste également inchangée et égale à 0,004 Hz.

b) Décharge :

Les résistances R_s et Ω ne semblent pas dépendre de l'état de décharge de l'électrode tandis que le diamètre R de la deuxième boucle capacitive augmente progressivement au cours de la décharge, cette augmentation est très accentuée en fin de décharge (S=70). La boucle selfique T.B.F. n'est observée que dans la première partie de la décharge (jusqu'à S=50).

L'origine de cette impédance inductive T.B.F. est difficile à déterminer. L'impédance inductive est souvent observée dans l'impédance faradique dès que l'on atteint le domaine des fréquences subacoustiques. Une telle impédance peut être interprétée, par exemple, à l'aide d'un modèle réactionnel par une

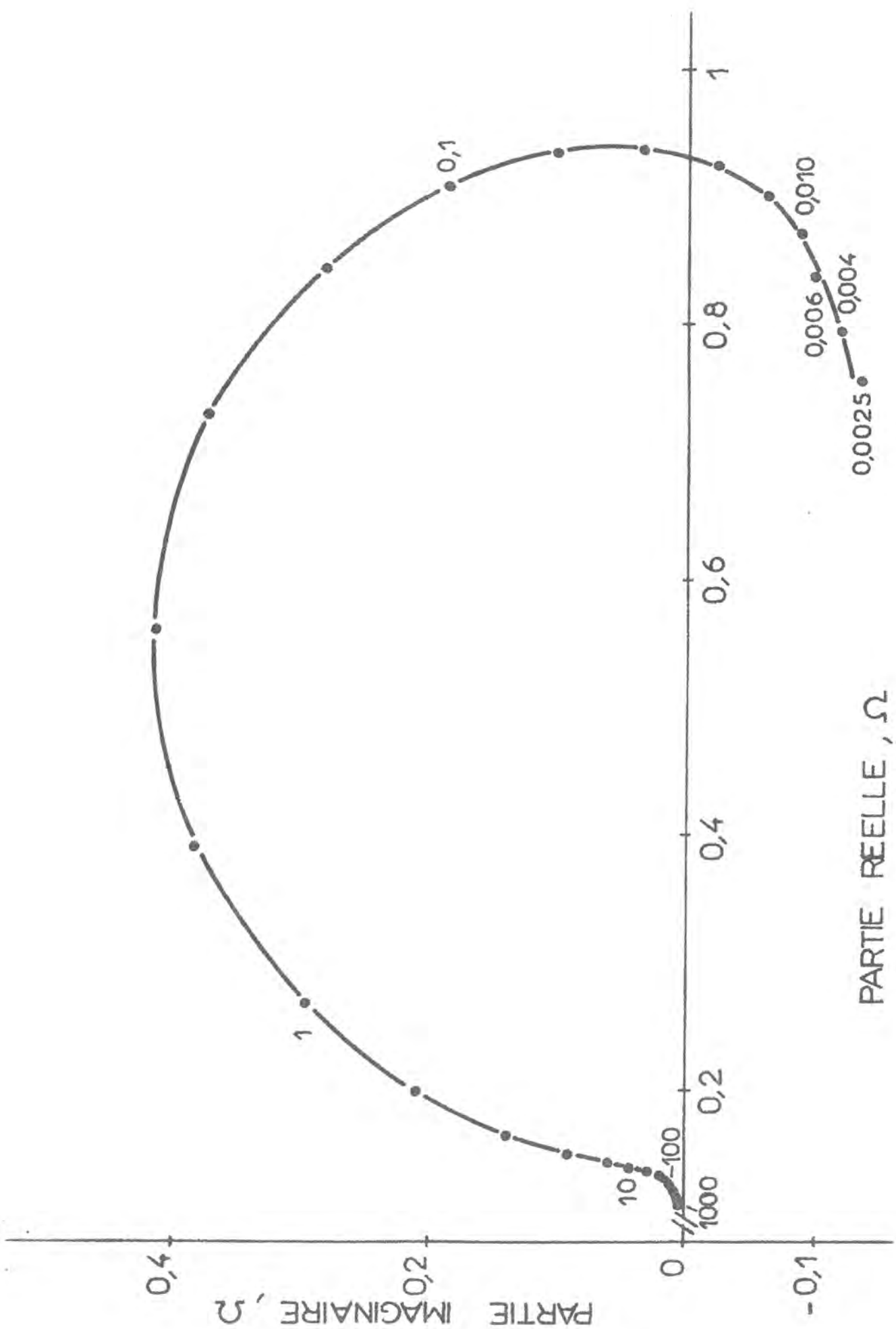


FIGURE 16 : Diagramme d'impédance expérimental typique de la plaque négative re-levé en cours de charge à $S = 50$ ($C = 1,65$ A.h, $I = C/10$, plaque n°1 dans H_2SO_4 , $d = 1,26$).

réaction à deux étapes consécutives couplées par une espèce intermédiaire (40). L'augmentation de la surface réactive, due à la disparition progressive du sulfate de plomb par le processus de charge peut donner naissance au caractère inductif de l'impédance. Cependant l'absence d'un tel comportement lors de la décharge, pour certaines électrodes rend l'interprétation de cette boucle difficile. L'une des possibilités pouvant expliquer cette dissymétrie entre la charge et la décharge est la transformation très lente du plomb en sulfate de plomb cristallin lors de la décharge, de telle sorte qu'elle est inaccessible dans le domaine de fréquences étudié. Cette transformation s'effectuant vers les sites de plus en plus incrustés dans la matière active via une étape de formation de PbSO_4 non cristallisé. La dissolution de ces cristaux pendant la charge ne nécessiterait pas un passage par cet état intermédiaire du PbSO_4 .

3.1.2.2 Plaque positive

Nous avons étudié des portions de plaques positives (Pb-Sb) de capacité égale à 3A.h sous un régime de charge et de décharge de 150 mA soit $I = C/20$ dans la cellule n°2.

Les diagrammes sont tracés pour différents états S entre 10 kHz et 1 mHz. Nous donnons les évolutions globales des différents constituants de l'impédance.

a) Charge

Nous avons déjà présenté dans le paragraphe 1.3.3. le diagramme d'impédance typique relevé sur une électrode positive. La résistance série R_s décroît brutalement en début de charge et reste pratiquement constante jusqu'à la fin de la charge. La résistance Ω liée à la distribution du potentiel dans la structure poreuse augmente en fonction de l'état de charge, elle passe de 3,5 m Ω en $S = 100$ à 13,5 m Ω en fin de charge. Tandis que le diamètre R de la deuxième boucle capacitive augmente, passe par un maximum aux alentours de la mi-charge. Les mêmes comportements sont observés pour une intensité de courant plus élevée $I=C/10$ sur la même plaque. Nous notons qu'aux alentours de la mi-charge, R prend de très grandes valeurs et n'est plus mesurable dans le domaine de fréquences étudié. A $f = 1\text{mHz}$ on n'atteint pas encore le sommet de la deuxième boucle capacitive ce qui rend l'extrapolation sur l'axe des réels impossible.

On remarque que ces valeurs résistives R_s , Ω et R dépendent de l'intensité de courant. Pour un état S donné, elles sont d'autant plus grandes que le courant est élevé.

b) Décharge

On observe une légère augmentation de la résistance série R_s pendant la décharge et une nette augmentation vers la fin de la décharge. La résistance Ω reste pratiquement constante et de l'ordre de 8 m Ω pendant la décharge à $I = C/10$ et 4 m Ω à $I = C/20$. Tandis que R ne montre une augmentation notable qu'en fin de décharge ($S \geq 70$), de plus elle est d'autant plus grande que le courant est fort, tout au moins pour ces deux intensités.

3.1.2.3. Comparaison de l'impédance de plaques positives et négatives

Nous limiterons les discussions d'une part au choix de la plaque qui détermine le rendement global de l'accumulateur et d'autre part aux facteurs qui affectent la reproductibilité des mesures.

Les différentes grandeurs que nous avons extraites des diagrammes d'impédance et leurs évolutions en fonction de l'intensité de courant et de l'état de charge de la plaque nous ont ainsi permis d'orienter nos travaux vers l'étude plus approfondie de la plaque positive.

En effet, les variations de la résistance R liée au deuxième arc capacitif indiquent que c'est la plaque positive qui détermine majoritairement la polarisation de l'élément en plomb et qui participe le plus aux variations de rendement. Elle est de 3 ohm cm² pour la plaque négative et de 4 ohm cm² pour la positive. Dans des conditions d'utilisation où l'accumulateur subit des cycles très longs de charge-décharge, c'est l'étude à très basses fréquences qui est intéressante. Une approche du rendement de l'électrode est faite dans le paragraphe 1-4 par l'utilisation d'une perturbation sinusoïdale de grande amplitude et de très basse fréquence.

Il apparaît à la lumière de ces expériences préliminaires que c'est la partie T.B.F. de l'impédance qui a le plus grand poids dans le fonctionnement d'une plaque. Notre étude portera plus particulièrement sur la plaque positive et sur la résistance R .

Nos mesures ont montré une grande dispersion sur les valeurs de R_s et Ω . En particulier nous avons constaté que R_s est très sensible à la position de l'électrode de référence par rapport à l'électrode de travail. En effet, étant donnée la dimension des électrodes (C.E. et E.T.) la résistance de l'électrolyte ne peut être localisée au voisinage immédiat de l'électrode de travail (E.T.)

contrairement au cas d'une cellule fortement dissymétrique. L'électrode de référence (E.R.) se trouve dans une région où le gradient de potentiel n'est pas négligeable.

Une des raisons de la mauvaise reproductibilité des résultats est la dégradation mécanique de la matière active. Il semble important que la matière active soit soutenue mécaniquement par les séparateurs. Ces considérations nous ont conduits à utiliser la cellule n°3, la reproductibilité des résultats est ainsi considérablement améliorée ce qui permet, comme nous pourrons le voir par la suite, une comparaison plus quantitative des résultats.

3.1.3. Conclusion

Les études séparées des plaques positives et négatives ont été menées selon deux approches différentes. Les essais de détermination du rendement énergétique de chaque plaque ont donné des résultats peu significatifs mais suffisants pour confirmer que c'est la plaque positive qui détermine de façon prédominante les caractéristiques électrochimiques de l'accumulateur au plomb. Cette étude a d'autre part permis de poser le problème du choix d'une référence pour la définition du rendement énergétique d'une plaque considérée isolément.

Les mesures d'impédance ont permis la mise au point de conditions expérimentales améliorant la reproductibilité des mesures et surtout d'établir que la composante T.B.F. de l'impédance et plus particulièrement celle de la plaque positive est le principal responsable de la polarisation.

3.2 ETUDE DE LA PLAQUE POSITIVE

Toute la suite de ce mémoire est consacrée à l'étude de la plaque positive par l'utilisation de la méthode d'impédance. Nous allons étudier de façon séparée chacune des composantes de l'impédance. Nous venons de voir dans le sous-chapitre 3.1 précédent que la résistance R définie par le diamètre de l'arc capacitif aux plus basses fréquences est déterminante dans la polarisation globale de l'électrode. Aussi porterons-nous un intérêt tout particulier à ce paramètre. Dans le but d'apporter des informations sur la nature de la polarisation liée à R nous examinons l'influence de l'état S , du courant I et de la température T . La réalisation d'une cellule d'électrolyse bien définie (cellule n°3) a rendu les résultats beaucoup plus reproductibles. Nous analysons l'influence de la non-stationnarité du système, c'est-à-dire de la dérive du potentiel sur la pré-

cision des mesures effectuées, plus particulièrement à basses fréquences. Nous procéderons ensuite à l'analyse quantitative des différentes composantes de l'impédance en fonction de S pour différents régimes de charge-décharge. Nous nous attacherons en particulier à l'impédance à fréquences moyennes permettant de définir la variation de la texture poreuse au cours de la charge ou de la décharge.

Afin de limiter le nombre de cycles de charge-décharge et d'élargir la gamme de courant examinée et aussi d'améliorer la reproductibilité des mesures aux basses fréquences, nous avons établi une procédure quelque peu différente. Elle a consisté à tracer pour un état S donné les diagrammes d'impédance à différentes intensités de courant. Les résultats concernant la résistance R nous ont conduits à examiner l'influence de la température ainsi que le rôle de l'épaisseur e de l'électrode afin de préciser son origine physico-chimique.

3.2.1 Evaluation des erreurs dues à la non-stationnarité du système

Comme nous l'avons précisé dans le premier chapitre, le système ne possède pas d'état stationnaire vrai. En effet, lorsqu'on lui impose une perturbation sous forme d'un courant continu l'état de la matière active est continuellement modifiée et le potentiel varie en fonction du temps, ce phénomène est communément appelé dérive. Même pour un courant global nul, étant donné que le rendement faradique de charge-décharge n'est pas égal à 1, l'utilisation d'une petite perturbation lors de la mesure de l'impédance peut modifier l'état de l'électrode. La vitesse de dérive est d'autant plus grande que la perturbation continue est intense comparée à la capacité totale de l'électrode étudiée. Cette situation peut devenir gênante et même oblitérer complètement la mesure de l'impédance lorsqu'on cherche à explorer les fréquences très basses.

Deux contributions doivent être prises en compte : la grandeur à mesurer, ici l'impédance, est a-priori une fonction du temps (non-stationnarité) et le signal observé (le potentiel du comportement linéarisé quand on opère en régime galvanostatique) présente une dérive continue traduisant la non-stationnarité non linéaire du système. Etant donné que ces phénomènes ne peuvent pas être éliminés, il nous a paru essentiel d'évaluer quantitativement leurs effets.

A partir d'une formulation rigoureuse basée sur la corrélation d'un terme d'erreur avec des signaux synchrones, en phase et en quadrature avec le signal de perturbation, nous évaluons l'erreur introduite sur nos résultats. Le calcul effectué selon ce principe par Stoykov et Savova (42) n'est pas utilisable tel

quel puisqu'ils ont permuté les expressions de la partie réelle et imaginaire de l'erreur. Après restitution des expressions correctes, nous constatons que dans le cas d'une dérive linéaire, l'erreur porte sur la partie réelle de l'impédance et non sur la partie imaginaire comme ils l'ont conclu.

Nous nous limiterons au cas du dispositif de mesure utilisé basé sur la méthode de corrélation et au cadre de nos conditions expérimentales. Puisque nous nous intéressons à l'influence de la dérive du potentiel continu et que nous considérons la durée de la mesure relativement courte, nous pouvons considérer que l'impédance propre du système $Z(\omega, t)$ ne varie pas au cours de la mesure

$$\left. \begin{aligned} Z(\omega, t) &= Z(\omega) \\ \partial Z(\omega, t) / \partial t &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

Cette hypothèse est d'autant plus justifiée que l'impédance à un régime de courant donné varie relativement peu en fonction de l'état S comme nous pourrions le voir plus loin.

Le modèle adopté est donc celui d'une impédance constante en série avec une source de tension $E(t)$ dépendant du temps, d'impédance interne nulle et telle que : $\partial E / \partial t \neq 0$.

Lorsque le système est soumis à un signal sinusoïdal de faible amplitude ΔI telle que :

$$I(\omega, t) = I_0 + \Delta I \sin \omega t \quad (72)$$

sa réponse est linéaire.

L'influence des termes $\partial^n Z(\omega) / \partial t^n$ et $\partial^n E / \partial t^n$ sont additifs et les erreurs qu'ils introduisent peuvent être traitées séparément.

Dans nos calculs, nous ne considérons que les termes du premier ordre dans l'expression de l'erreur instrumentale. Ceci revient à supposer que la dérive du potentiel est linéaire. Nous verrons plus loin que cette situation est vérifiée expérimentalement

$$\left. \begin{aligned} \partial^n E / \partial t^n &= 0 && \text{pour tout } n \neq 1 \\ \text{soit } \partial E / \partial t &= \alpha_d \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

α_d est alors la vitesse de dérive linéaire du système et est le terme déterminant l'erreur instrumentale.

La réponse du système à la perturbation sinusoïdale $I(t)$ est alors

$$E(\omega, t) = E_0 + \underbrace{\Delta E(\omega, t)}_{\text{sinusoïdale}} \times \sin(\omega t + \phi) + \alpha_d t \quad (74)$$

où E_0 est le potentiel de polarisation continu à $t = 0$.

Nous pouvons calculer les parties réelle ϵ_{Re}^* et imaginaire ϵ_{Im}^* de l'erreur introduite par α_d (dans le cas particulier de la dérive linéaire).

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta E(t)}{|Z|} & \leftarrow \epsilon_{Re}^* = \frac{1}{T} \int_{t_i}^{t_i+T} a_1 \alpha_d t \sin \omega t \, dt \\ \frac{\Delta I_m(t)}{|Z|} & \leftarrow \epsilon_{Im}^* = \frac{1}{T} \int_{t_i}^{t_i+T} a_1 \alpha_d t \cos \omega t \, dt \end{aligned} \right\} \times 2 \quad (75)$$

$$\text{où } a_1 = \frac{1}{\Delta E} = \frac{1}{|Z(\omega)| \Delta I}$$

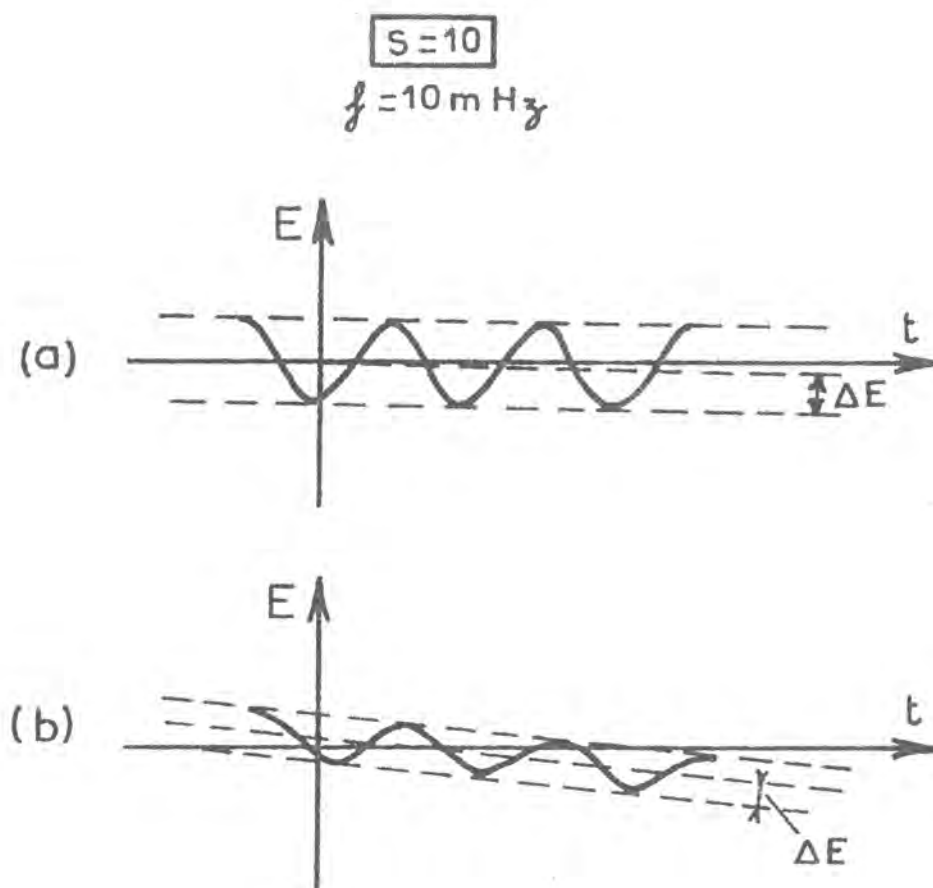
et T le temps correspondant à un nombre entier de périodes.

Les intégrales (75) ainsi calculées donnent

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{Re}^* &= -a_1 \alpha_d / \omega = -\alpha_d / (\omega \cdot \Delta E) \\ \epsilon_{Im}^* &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \frac{-2 \alpha_d \cos \omega t_i}{\omega \Delta E} \\ & \frac{2 \alpha_d \sin \omega t_i}{\Delta E \omega} \end{aligned} \quad (76)$$

Nous constatons que l'erreur sur la partie imaginaire de l'impédance est nulle. Sur la partie réelle, elle est inversement proportionnelle à ω donc à la fréquence f , elle est alors d'autant plus importante que la fréquence est basse. Pour α_d constant, l'erreur est d'autant plus faible que l'amplitude du signal alternatif ΔE est grande. C'est-à-dire qu'en augmentant ΔE , à condition de rester dans le domaine de la linéarité, on peut diminuer l'erreur.

Dans notre cas, l'appareil de mesure voit le potentiel augmenter au cours du temps, $\alpha > 0$ et l'erreur est déterminée par défaut sur la partie réelle de l'impédance. Nous donnons pour une plaque positive (Pb-Sb 1,8%) de capacité 75 mA.h les erreurs instrumentales ϵ_{Re}^* calculées pour chaque intensité de courant. Le



échelle temps : $0,2 \text{ mm/s}$

FIGURE 17 : Enregistrement graphique de la dérive du potentiel - Plaque positive Pb-Sb 1,8% , $C = 75 \text{ mA.h}$, $S = 10$
 (a) $I = 5 \text{ mA}$, $\alpha = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mV.s}^{-1}$, $\Delta E = 2,2 \text{ mV}$
 (b) $I = 100 \text{ mA}$, $\alpha = 10^{-2} \text{ mV.s}^{-1}$, $\Delta E = 1 \text{ mV}$

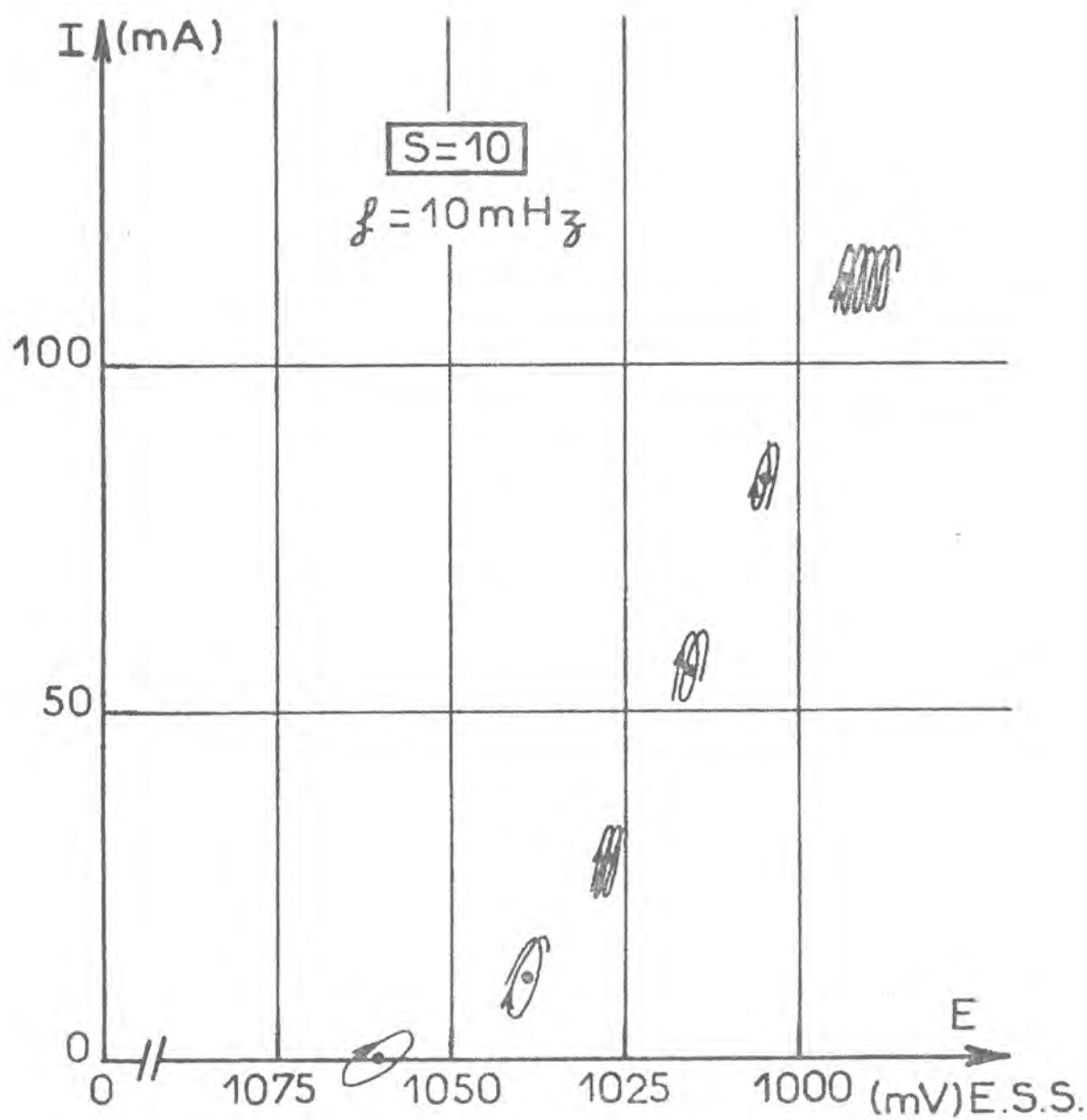


FIGURE 18 : Figures de Lissajous enregistrées en cours de mesures d'impédance en chaque point de polarisation. (plaque positive C = 75 mA.h en cours de décharge).

Evaluation de l'erreur instrumentale due à la dérive du potentiel sur une plaque

Pb-Sb(1,8%) C = 75 mAh f = 10 mHz

Tableau 5 : S = 10

I (mA)	$\alpha_d (\text{mVs}^{-1})$	$\Delta E (\text{mV})$	$\epsilon_{\text{Re}}^* (\%)$
0	$0,16 \cdot 10^{-2}$	1,7	1,5
5	$0,20 \cdot 10^{-2}$	2,2	-1,45
10	$0,20 \cdot 10^{-2}$	2,3	1,38
25	$0,10 \cdot 10^{-2}$	1,7	0,94
50	$0,07 \cdot 10^{-2}$	1,2	0,88
75	$0,5 \cdot 10^{-2}$	2,28	3,49
100	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,0	15,9

Tableau 6 : S = 40

I (mA)	$\alpha_d (\text{mVs}^{-1})$	$\Delta E (\text{mV})$	$\epsilon_{\text{Re}}^* (\%)$
0	$0,2 \cdot 10^{-2}$	4,3	0,74
5	$0,1 \cdot 10^{-2}$	4,8	0,33
10	$0,4 \cdot 10^{-2}$	4,4	1,44
25	$0,9 \cdot 10^{-2}$	3,5	4,09
50	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2,7	12,97
75	$6,8 \cdot 10^{-2}$	2,6	41,46

Le tableau -5 est relatif à l'état de décharge $S=10$ et le tableau -6 à $S=40$. Les valeurs sont déterminées à $f = 10\text{MHz}$, à partir de l'enregistrement graphique du potentiel.

Nous donnons sur la figure -17 deux cas limites enregistrés pour l'état $S=10$. La figure -17(a) montre le cas où l'erreur est relativement faible, $\epsilon_{Re}^* = 1,45\%$ et la figure -17(b) le cas où elle devient non négligeable $\epsilon_{Re}^* = 16\%$ pour une intensité de courant supérieure à la capacité de la plaque ($I > C$). Sur cette figure, on peut constater que l'hypothèse d'une dérive linéaire du potentiel est raisonnable.

Pour bien visualiser ces effets de non-stationnarité sur ce type de système, parallèlement nous avons enregistré sur la figure -18 autour de chaque point de polarisation (I_0, E_0), les figures de Lissajous correspondantes. Rappelons qu'en absence de dérive, pour un système linéaire on observe une ellipse centrée sur le point stationnaire (I_0, E_0). La figure -18 illustre l'évolution du potentiel au cours de la mesure. On remarque un glissement de chaque figure le long d'un axe parallèle à l'axe des potentiels, on obtient alors des figures hélicoïdales. Ce phénomène est d'autant plus net que le courant est plus élevé et apparaît pour des intensités de courant supérieures à 20 mA.

Nous venons d'évaluer de façon quantitative les erreurs instrumentales dues à la dérive du potentiel. Il est alors possible de définir une fréquence minimale au dessus de laquelle l'impédance n'est pas affectée par la non-stationnarité. En dessous de cette fréquence, la partie réelle de l'impédance est mesurée par défaut. Nous avons pris la précaution d'arrêter les mesures dès l'apparition du sommet de la boucle capacitive T.B.F. La résistance R est alors convenablement déterminée par l'extrapolation de cet arc sur l'axe des réels. Tous les résultats donnés dans ce mémoire respectent les limites ainsi définies.

3.2.2 Influence de l'intensité de courant sur les différents paramètres déterminant la polarisation de l'électrode

3.2.2.1 Evolution des divers paramètres impliqués dans la polarisation de l'électrode au cours d'un cycle de charge-décharge à différents régimes

Nous avons vu dans le paragraphe 3.1.2 les évolutions globales de ces paramètres lors d'un cycle de charge-décharge. Les conditions expérimentales étant

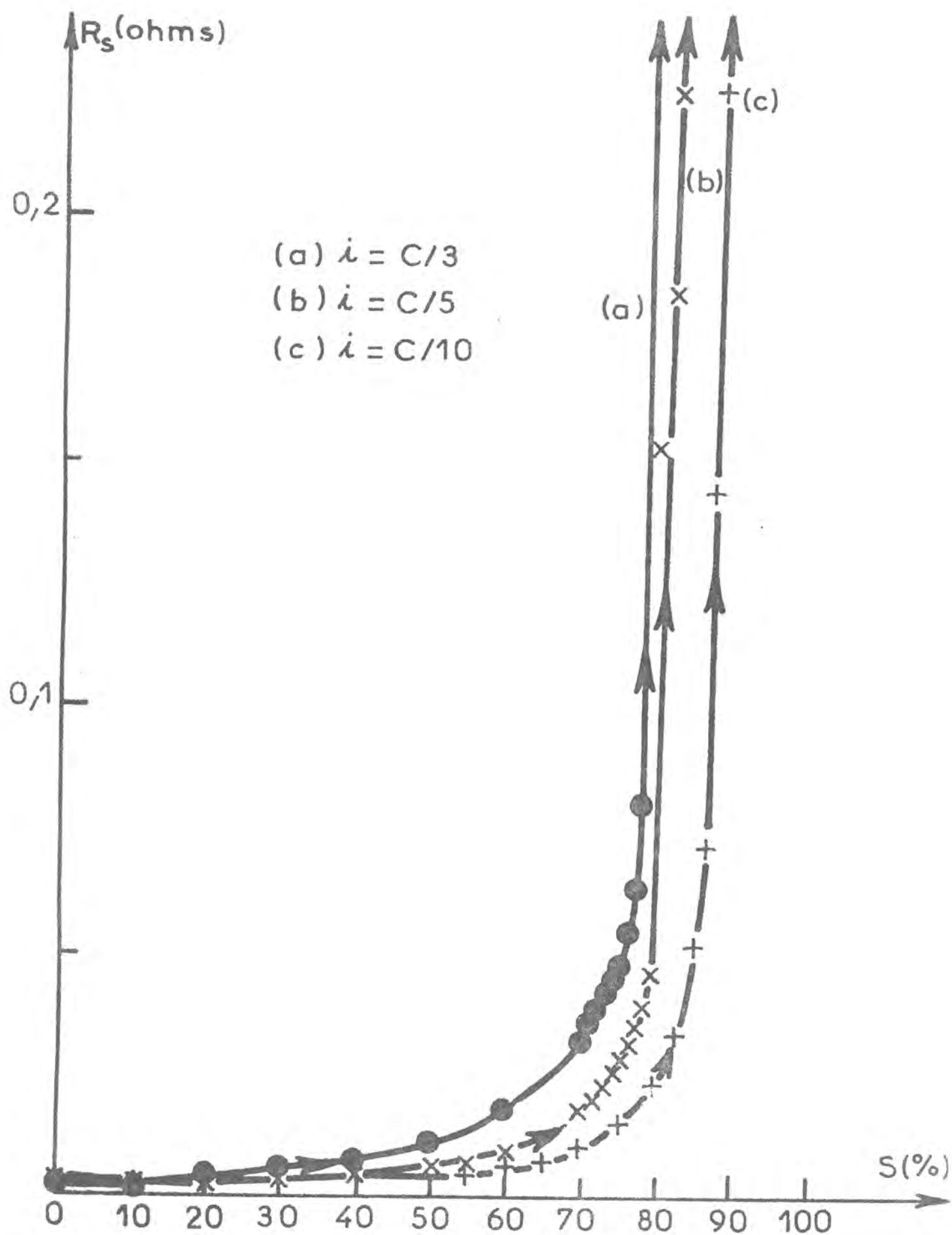


FIGURE 19 : Variations de la résistance série R_s en fonction de S en cours de décharge (Plaque positive, $C = 225 \text{ mA.h}$) pour différents régimes.

alors bien établies (cellule n°3), nous nous proposons maintenant de voir de façon plus quantitative ces évolutions.

Les mesures sont effectuées sur des portions de plaque positive de capacité égale à 500 mA.h sous trois régimes de courant : C/10, C/5 et C/3. Pour une intensité de courant donnée, les diagrammes d'impédance sont tracés entre 10kHz et 1mHz en différents états S du cycle de charge-décharge.

a) Variations de la résistance série R_s

Pour la mesure de R_s nous avons enregistré, de façon continue, les variations du module de l'impédance à une fréquence telle que $|Z|$ puisse être considéré comme égal à R_s , soit à $f = 1$ kHz et ceci tout au long du cycle de charge-décharge. La reproductibilité des mesures en est ainsi accrue.

La figure -19 montre les variations de R_s en fonction de S pour les intensités de courant choisies, au cours de la décharge. Nous voyons que R_s augmente progressivement jusqu'à la fin de la décharge où on observe une remontée brutale pour une intensité de courant donnée. Cette augmentation brutale de R_s correspond à la fin de la décharge où le potentiel de l'électrode chute très rapidement. On remarque que la fin de la décharge ne correspond pas au même état S pour les différents régimes. Comme la capacité apparente de la plaque diminue quand le courant de décharge augmente (45), l'état S correspondant à l'augmentation brutale de R_s est d'autant plus petit que le courant est intense.

La figure -20 montre à une échelle agrandie les variations de R_s en cours de charge pour les différents régimes étudiés. La charge est effectuée juste après la décharge incomplète précédente. Sous un régime donné, si $Q(I)$ est la quantité d'électricité débitée pendant la décharge. La charge est considérée terminée lorsqu'on a introduit $Q_{ch} = 1,3 Q(I)$ au même régime I. Sur cette figure nous avons fixé arbitrairement le début de la charge à $S = 100$ bien que l'état S défini par la fin de la décharge soit compris entre 70 et 80. On note une décroissance brusque en tout début de charge et un léger maximum aux alentours de la mi-charge pour un courant donné. On peut constater également que ces variations sont indépendantes de l'intensité de courant, les écarts observés sont très faibles, de l'ordre de 4 m ohms et sont attribués aux problèmes de reproductibilité. Malgré les précautions prises pour essayer de les pallier nous ne pouvons pas les éliminer totalement. (Positionnement de l'extrémité du capillaire; électrodes issues de plaques différentes).

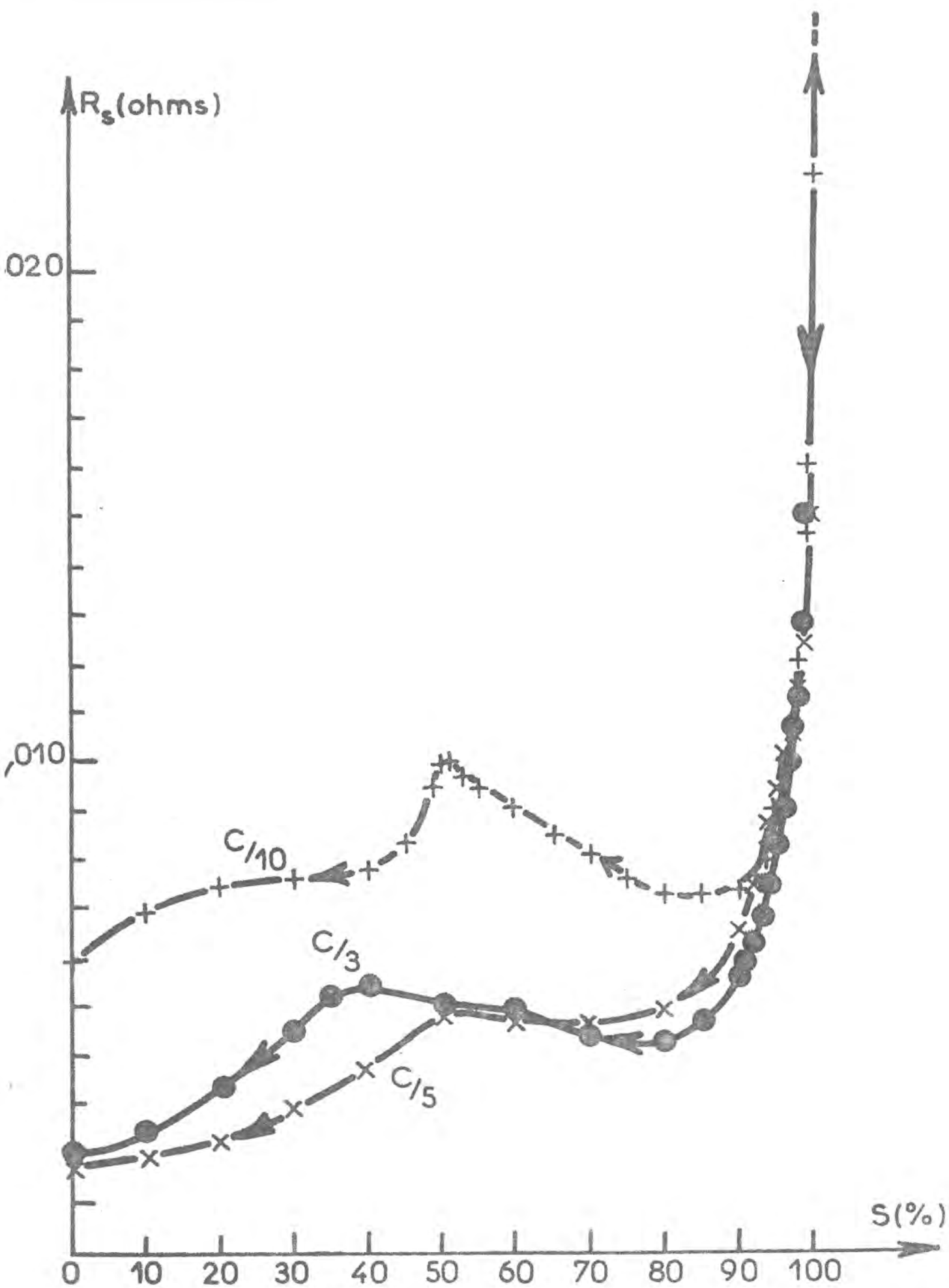


FIGURE 20 : Variation de R_s en fonction de S en cours de charge (même plaque que fig-19).

Généralement, la limite réelle à fréquence infinie de l'impédance est la résistance de l'électrolyte R_e . Mais dans le cas d'électrodes d'accumulateurs au plomb, compte-tenu des valeurs de R_e , cette résistance R_s comprend outre R_e , les résistances des connexions externes aux électrodes, des collecteurs (grilles), des séparateurs... Ces dernières sont à priori indépendantes de S et les très faibles variations de la résistivité de l'acide pendant le fonctionnement de l'accumulateur sont négligeables par rapport à celles constatées ici pour R_s . Ces variations brutales de R_s à la fin de la décharge et au début de la charge ont été constatées par Yahchouchi (22) lors de l'étude de l'impédance aux bornes d'accumulateurs de technologie tubulaire sous courant global nul et pour lesquels l'effet est encore plus accentué. L'explication des variations de R_s serait à rechercher aux interfaces grille/matière active et matière active/électrolyte ou au sein de la matière active elle-même.

La variation de R_s pendant un cycle de décharge-charge n'est pas compatible avec une transformation chimique de la matière active. La résistance du contact grille/matière active est très faible en présence d'électrolyte, ce point est l'objet d'une étude (47) en collaboration avec la C.E.Ac.

Il faut également tenir compte du recouvrement de la surface de l'électrode par un film de sulfate de plomb très faiblement conducteur lors de la décharge. Rybalka et al. (24) ont étudié la variation de l'impédance d'une électrode plane de plomb dans l'acide sulfurique (5,2 M) en fonction de son recouvrement θ en $PbSO_4$. Ils ont pu montrer que l'impédance augmente en fonction de θ alors que la capacité diminue linéairement avec θ . L'interface électrolyte/matière active doit alors jouer un rôle dans les variations de R_s .

Ces variations suivent l'allure typique des phénomènes de percolation avec une augmentation brutale de l'impédance pour des valeurs de θ voisines de 1. Une variation analogue est observée pour la résistance opposée au transfert par diffusion vers une surface réactive partiellement bloquée (48).

Il est donc assez raisonnable d'admettre que les variations de R_s en fonction de S et plus particulièrement la variation brutale en fin de décharge ou en début de charge sont liées à des effets de blocage de surface à l'interface électrolyte/matière active.

Les légères augmentations de R_s en fonction du courant lorsqu'on considère un état S donné, inférieur à 70, pourraient être liées à un caractère non-linéaire de la jonction métal/matière active. Il est cependant difficile de l'affirmer dans la mesure où les écarts ne sont pas nets entre les différents régimes.

b) Evolution de l'arc capacitif relevé aux M.F.

Cette partie de l'impédance est liée à la distribution de potentiel dans l'électrolyte à l'intérieur de la texture poreuse de la matière active.

La figure -21 représente les variations de Ω en fonction de S en cours de charge pour trois régimes de courant $I = C/10$, $C/5$ et $C/3$. Pour chaque intensité de courant, Ω passe par un maximum peu avant la fin de la charge ($S=20-30$) et les valeurs de Ω sont d'autant plus grandes que le courant est élevé. (Remarque: pour le cas où $I = C/5$, la discontinuité notée par une flèche à $S = 50$ indique que Ω n'apparaît pas de façon nette sur le diagramme d'impédance pour qu'on puisse la mesurer en début de charge).

Il n'a pas été constaté de variations significatives de Ω au cours de la décharge, Ω reste pratiquement constante. Il est de l'ordre de $8 \text{ m.}\Omega$ et ne dépend pratiquement pas de l'intensité de courant.

Si l'on admet le modèle de pore cylindrique pour l'électrode poreuse, la résistance Ω est égale à $R_c \times l_c/3$ (voir l'équation-(44)), R_c étant la résistance de l'électrolyte par unité de longueur de pore (voir le paragraphe 1.3.2). Les variations de Ω peuvent donc refléter l'influence sur la taille des pores des différents facteurs intervenant lors de la charge : le recouvrement de leurs parois ou l'obstruction de leurs entrées par le PbSO_4 ou par les bulles d'oxygène.

Une application directe du modèle décrit dans le paragraphe 1.3.2 relatif aux impédances de systèmes poreux permet de calculer, à partir des résultats expérimentaux, le rayon de pore moyen r_c en chaque fréquence, la longueur de pore l_c et leur nombre n_c par unité de surface apparente de l'électrode.

A titre d'exemple, nous avons effectué des calculs de rayons de pore lors de la charge $I = C/10$ à partir du module de l'impédance en chaque fréquence selon l'équation - (46), en admettant que r_c est une valeur moyenne qui varie avec la profondeur. Les résultats des calculs sont regroupés sur la figure -22 qui montre les variations de r_c avec la fréquence pour différents états S.

Les calculs sont effectués entre 16Hz et 0,25Hz, pour les fréquences supérieures à 16 Hz, la contribution de la branche inductive apparaissant aux très hautes fréquences n'est plus négligeable. La fréquence de 0,25 Hz correspond à la séparation entre les deux boucles capacitives de l'impédance, c'est-à-dire qu'en dessous de cette limite le pore ne peut plus être considéré comme semi-infini et l'équation -(46) n'est plus valable.

Sur cette figure, on constate que pour un état S donné, r_c calculé diminue quand la fréquence décroît. L'infléchissement à $f > 10\text{Hz}$ est dû, comme nous

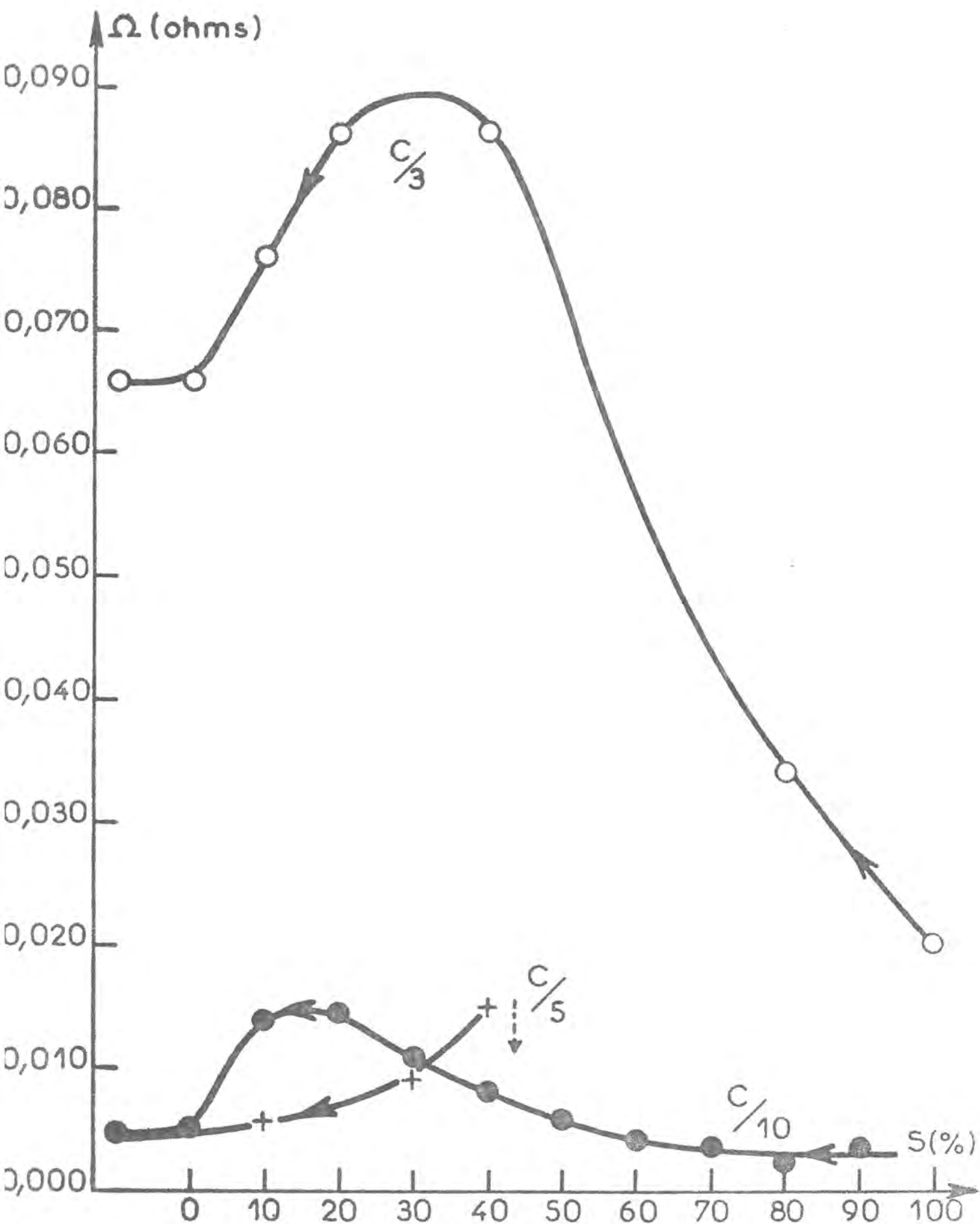


FIGURE 21 : Evolution de la polarisation Ω liée au premier arc capacitif en fonction de la charge à différentes intensités de courant (plaque positive cf. figure -19).

l'avons mentionné plus haut, à la contribution inductive à très hautes fréquences. La profondeur de pénétration du signal alternatif est d'autant plus grande que la fréquence décroît. Aussi, le rayon moyen de pore diminue de l'embouchure au fond du pore.

Dans ce calcul, α_p est considéré constant et égal à 0,5. La variation du rayon de pore peut provoquer le changement de la porosité locale. Si le rayon diminue, la porosité peut également diminuer, toutefois, si l'on tient compte de la valeur locale de la porosité, la variation de r_c en fonction de la fréquence sera plutôt accentuée et ne modifie en rien la conclusion générale. D'autant plus que la porosité sort rarement du domaine (0,4 ; 0,6).

Cette figure peut être expliquée par une ramification de pores à l'intérieur de la matière active. On note que r_c tend vers une valeur commune de 0,1 μm , à basses fréquences pour tous les états S considérés. Le rayon de pore au fond de la matière active ne semble pas être modifié pendant la charge et reste pratiquement égal à 0,1-0,15 μm . Cette valeur est en accord avec celle déterminée par d'autres méthodes telles que la porosimétrie à mercure (45). Sur cette figure nous constatons en outre qu'à une fréquence donnée, r_c augmente lorsque S diminue et passe par un maximum vers $S = 30-20$ pour diminuer de nouveau jusqu'à la fin de la charge. Ces résultats montrent une certaine concordance entre les évolutions de Ω et de r_c en fonction de S .

En début de charge, r_c est relativement petit et constant, de l'ordre de 0,10 à 0,15 μm dans toute l'épaisseur de l'électrode alors que Ω tend à augmenter.

Une faible valeur de r_c correspond à une grande surface active de l'électrode. En début de charge, le dégagement d'oxygène est faible, toute la surface développée de l'électrode est en contact avec l'électrolyte. Ce qui explique les faibles valeurs de Ω . Lorsque la charge progresse, la transformation de gros cristaux de PbSO_4 en cristaux moins volumineux de PbO_2 libère le passage de l'électrolyte dans la matière active et diminue l'encombrement. Comme ce processus se déroule d'abord à l'entrée des pores, on observe une augmentation de r_c en surface (hautes fréquences).

A partir de la mi-charge le dégagement d'oxygène, une réaction parallèle à l'oxydation de PbSO_4 , devient de plus en plus important, le rendement faradique commence à baisser. Le recouvrement de la surface par des micro-bulles peut diminuer la surface de contact entre la matière active et l'électrolyte, ce qui conduit selon l'équation -(46) à l'augmentation de r_c calculé.

A la fin de la charge, la réaction d'oxydation du PbSO_4 est pratiquement terminée, le dégagement gazeux est plus important, une partie des pores obstruée. Ce qui se manifeste par une diminution de Ω .

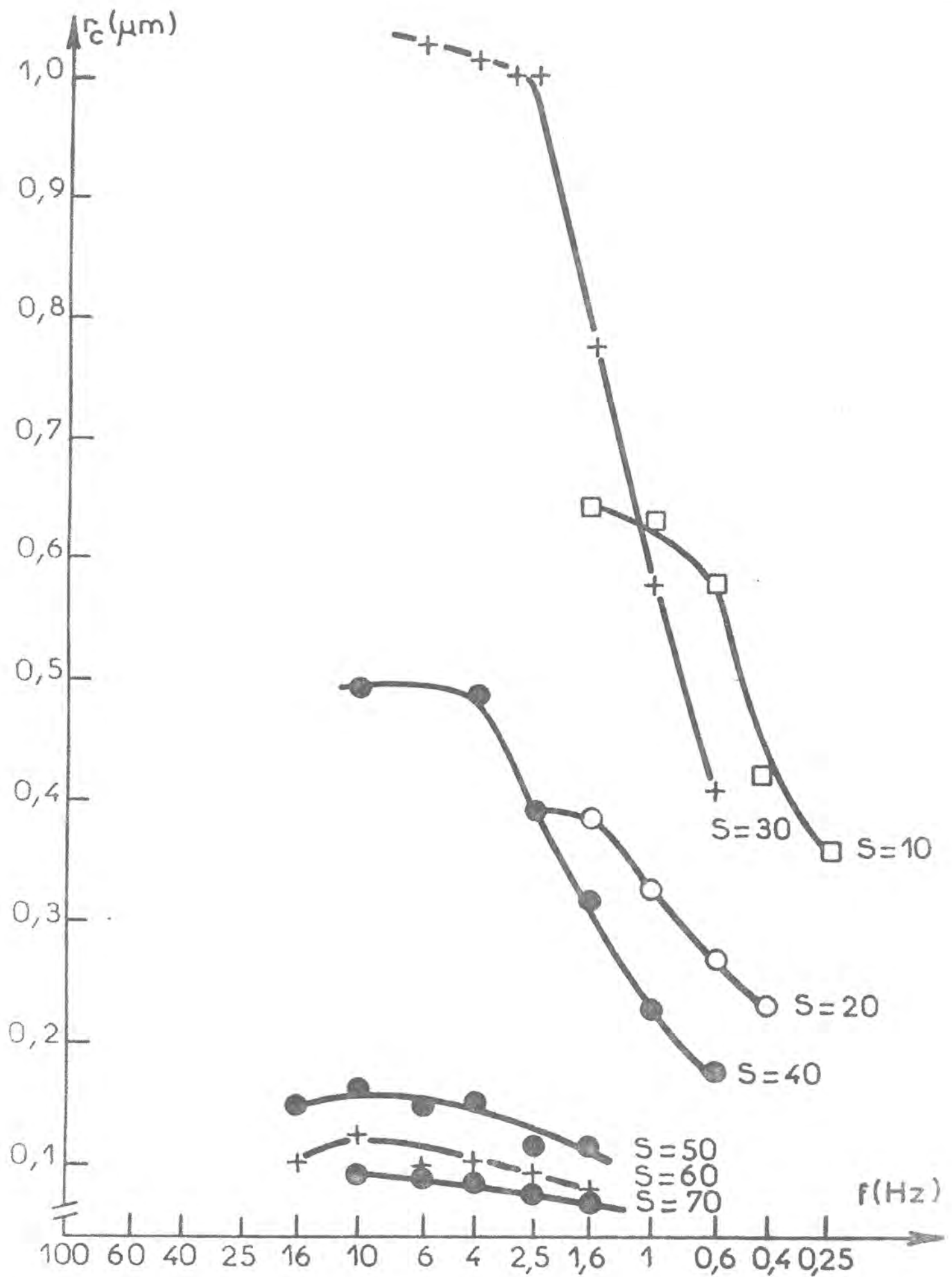


FIGURE 22 : Variations du rayon de pore moyen calculé r_c en fonction de la fréquence pour différents états S au cours de la charge. ($I = C/10$).

Un profil de distribution du PbSO_4 dans la profondeur de la matière active est donné dans Bode (45) en fonction de l'épaisseur de la plaque. Lors de la décharge, il n'y a pas de dégagement d'oxygène. Aussi Ω n'est pas affectée par l'évolution de bulles et reste pratiquement constante. Les très faibles valeurs de l'impédance à fréquences moyennes rend la détermination quantitative de r_c délicate pendant la décharge.

Nous avons ainsi pu donner, sur la base de mesures d'impédance, une caractérisation de la texture poreuse de la matière active en fonction de l'état de charge de la plaque. Deux phénomènes sont mis en évidence : le rôle obstruant des bulles d'oxygène, allant en s'implifiant au cours de la charge et également l'ouverture des pores due au volume libéré par la transformation des cristaux de PbSO_4 en PbO_2 . Il serait intéressant dans un travail plus approfondi d'analyser l'influence de l'intensité de courant sur la texture et d'exploiter les résultats en cours de décharge.

c) Evolution de R, diamètre de l'arc capacitif B.F.

Nous avons déjà attiré l'attention sur l'importance de cette partie de l'impédance d'une part dans la définition des processus électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte et d'autre part dans la polarisation globale de l'électrode dans la mesure où $R \gg R_s$ et Ω .

La figure -23 montre en cours de décharge les évolutions de R en fonction de S pour les trois intensités de courant considérées. Pour un courant donné, R est strictement croissante au cours de la décharge et devient très grand en fin de décharge.

La figure -24 montre les évolutions de R en cours de charge. R présente un maximum et est d'autant plus grand que le courant est intense, comme dans le cas de la décharge. On remarque une discontinuité des résultats au niveau du maximum (nous l'avons représenté en pointillés), dans cette zone, le diagramme atteint une taille telle que l'intersection avec l'axe réel ne peut plus être déduite par extrapolation.

Une exploitation quantitative de ces figures n'est pas possible dans la mesure où nous n'avons considéré que trois intensités de courant. Afin de mieux définir la nature du processus déterminant R, nous avons décidé d'élargir la gamme de courants. Or, pour des courants faibles, la durée de l'expérience devient très gênante si l'on veut suivre l'évolution de R en fonction de S, puisque la procédure choisie nécessite de nombreux cycles de charge-décharge complets. Ce qui conduit à la dégradation de l'électrode au cours des expériences. Aussi, nous sommes nous orientés vers une autre procédure expérimentale.

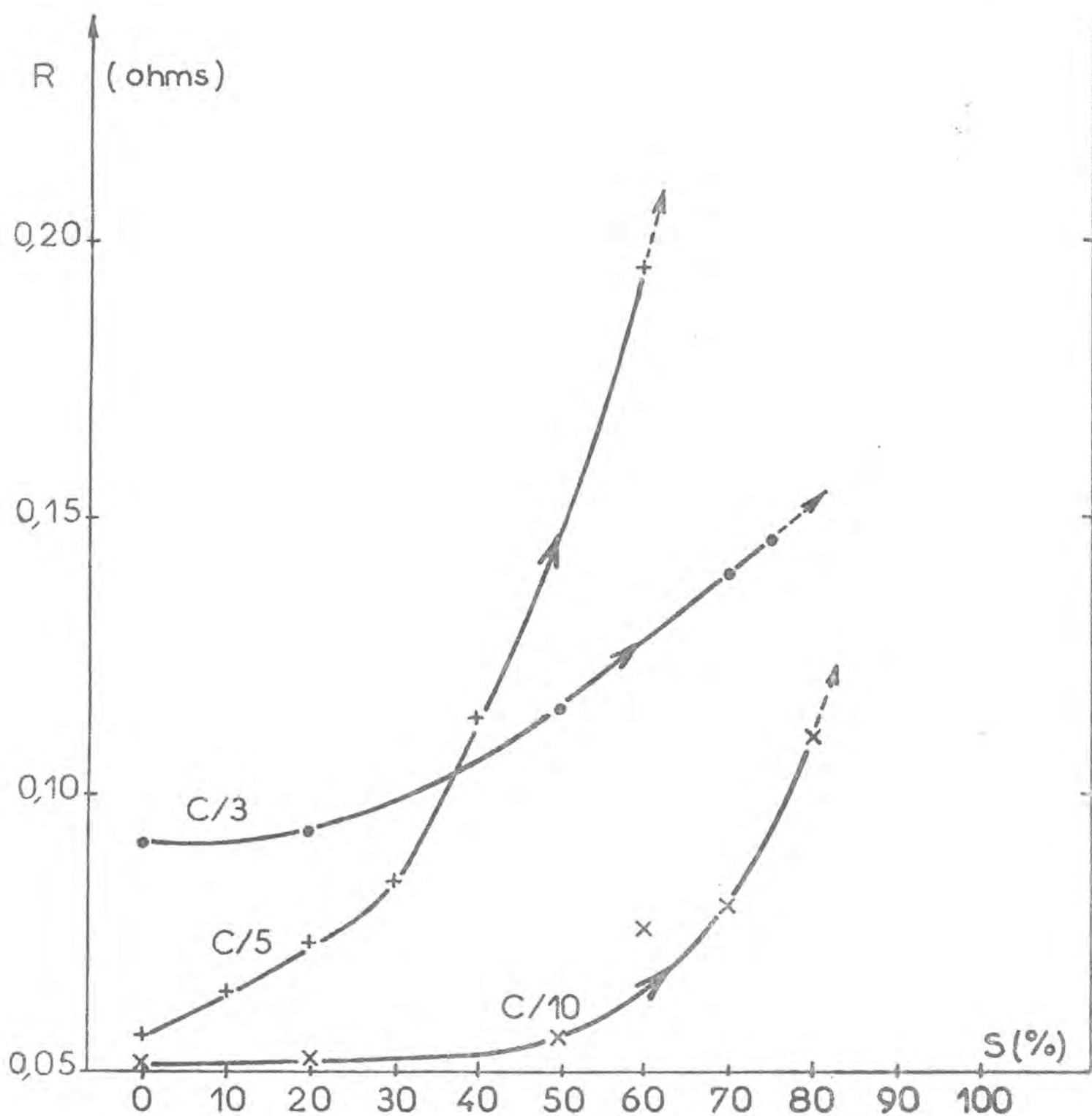


FIGURE 23 : Variation de la résistance R liée à l'arc capacitif B.F. en fonction de l'état de décharge S en cours de décharge à différentes intensités de courant. (cf. fig-19).

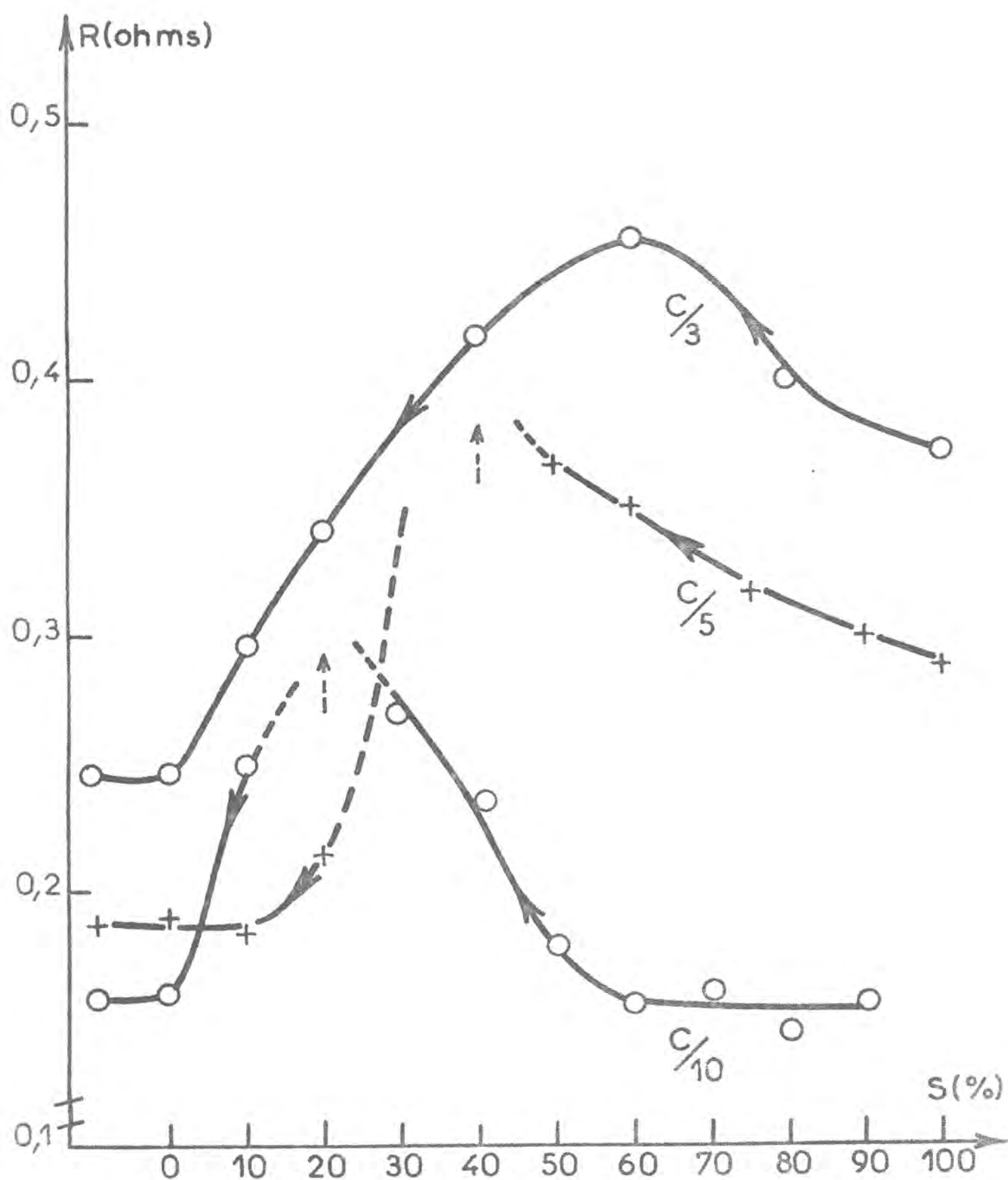


FIGURE 24 : Variation de R en fonction de S en cours de charge à différentes intensités de courant (cf. fig-19).

3.2.2.2 Evolution du produit $R \times I$ dans un large domaine de courant

a) Expériences

Afin de pouvoir explorer les fortes densités de courant, nous avons utilisé des échantillons de très faible capacité, 225 mA.h. L'électrode pleinement chargée est portée à un état S sous un régime de décharge $I = C/10$. Les diagrammes d'impédance sont relevés autour de l'état S considéré pour différentes intensités de courant variant de 0 à -200 mA soit de 0 à $I = C/1,25$. On considère que dans cette gamme de courants, la dérive reste négligeable.

Afin de ne pas trop s'écarter de l'état de décharge S choisi au cours de la mesure, les diagrammes sont relevés dans une gamme de fréquences plus restreinte. De plus le temps d'intégration est réduit au minimum pour chaque fréquence.

Nous savons que la branche selfique observée à hautes fréquences (supérieures à 1 kHz) est uniquement liée aux connexions reliant la matière active positive au circuit extérieur (collecteurs et fils électriques). Nous avons donc pris 1 kHz comme borne supérieure du domaine de fréquences et arrêté l'expérience dès que la courbure de l'arc capacitif B.F. est suffisante pour pouvoir extrapoler à fréquence nulle. Ainsi nous sommes restés dans les limites des erreurs instrumentales tolérables.

b) Résultats

Les résultats sont présentés sous forme de courbes $R \times I$ (I) sur la figure -25 pour $S = 10$ (a) et $S = 40$ (b) pour les mesures effectuées à température ambiante (25°C).

Nous observons que le produit $R \times I$ tend vers une valeur limite de l'ordre de 10 mV pour $S = 10$ et de 15 mV pour $S = 40$ quand le courant augmente. Pour l'état de début de décharge ($S=10$) le palier est atteint plus rapidement que pour l'état voisin de la mi-décharge ($S = 40$). En effet, $R \times I$ tend vers une valeur constante à $I = -50$ mA pour $S = 10$ et à $I = -75$ mA pour $S = 40$.

L'équation -(19) donnée dans le paragraphe 1.3.1. montre pour un processus de transfert irréversible que le produit $R \times I$ est constant. Le courant suit donc une loi exponentielle en fonction du potentiel corrigé de la chute ohmique due à R_s et Ω .

A partir de ces mêmes résultats nous avons reconstitué une courbe de polarisation $E_R(I)$ correspondant à l'état S considéré. En effet, comme R est la pente en chaque point de la courbe courant-potentiel liée à la polarisation T.B.F. de l'électrode nous avons :

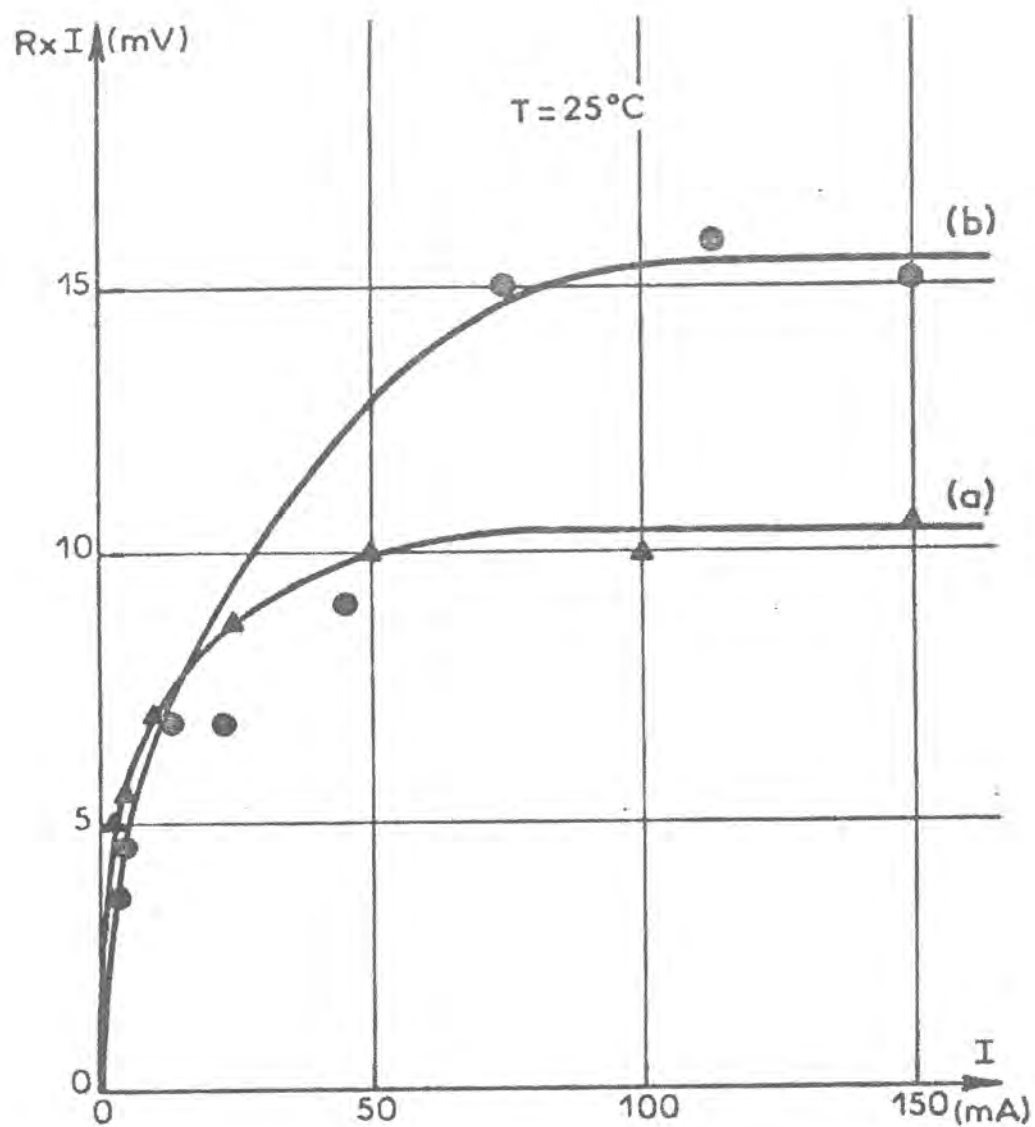


FIGURE 25 : Variation du produit $R \times I$ en fonction de I à $T=25^\circ\text{C}$ (décharge) (a): $S = 10$; (b): $S = 40$ (plaque positive $C = 225 \text{ mA}$).

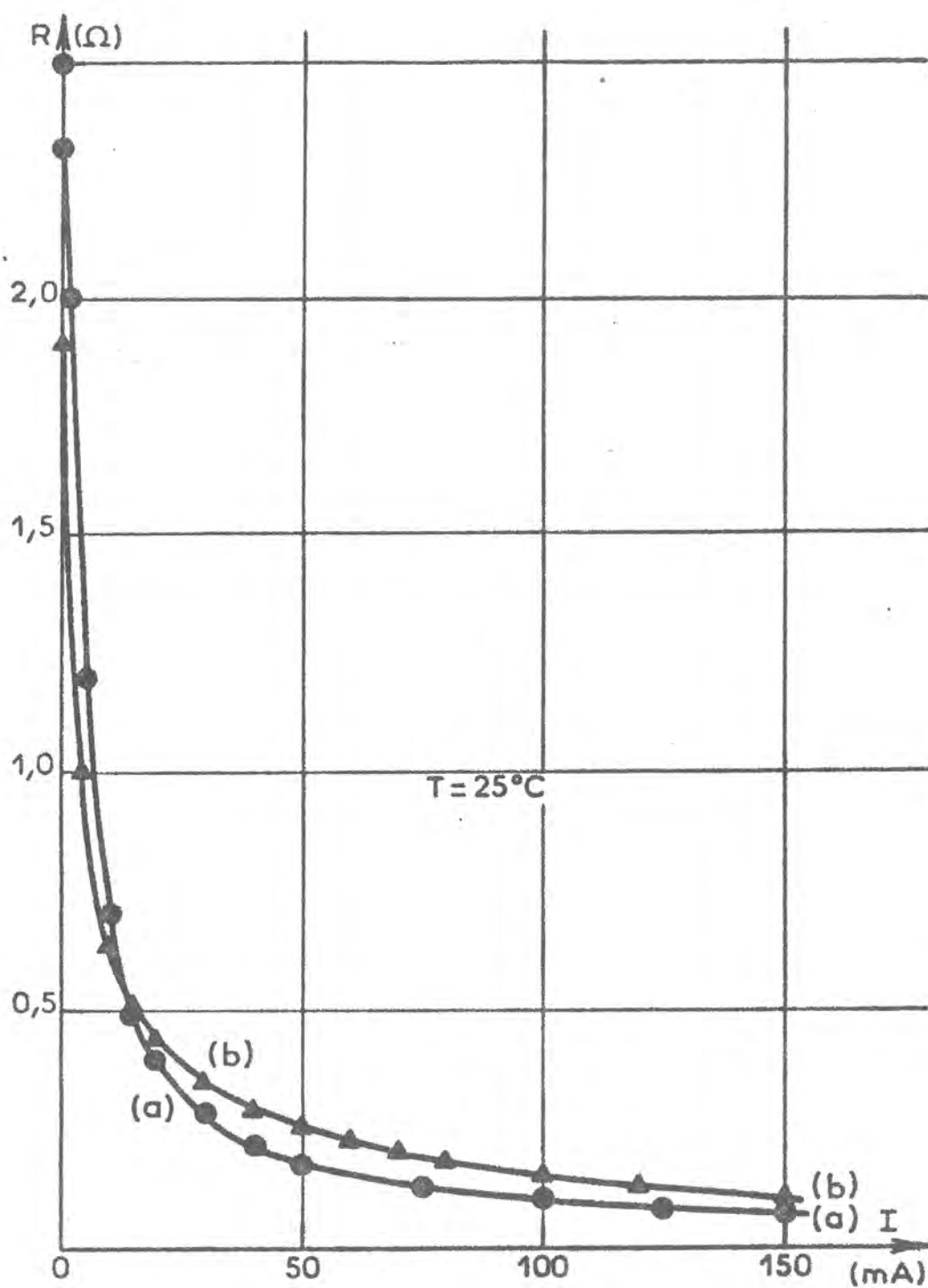


FIGURE 26 : Variation de R en fonction de I à $T=25^\circ\text{C}$ (décharge) (a): $S = 10$;
(b): $S = 40$ (plaque cf. fig-25).

$$R = \frac{\partial E}{\partial I} \quad (77)$$

$$\text{et} \quad E_R(i) = \int_0^i \frac{\partial E}{\partial I} dI + C^{te} \quad (78)$$

le potentiel correspondant au courant i , le tracé point par point de chaque valeur $E_R(i)$ donne la courbe intégrale $E_R(I)$.

Les courbes $R(I)$ sont tracées à partir des courbes $R \times I$ (I) lissées de la figure -25. Les courbes $R(I)$ sont données sur la figure -26 pour les deux états $S = 10(a)$ et $S = 40$ (b). Les courbes de polarisations $E_R(I)$ obtenues par intégration des courbes $R(I)$ sont données sur la figure -27 (a) et (b), sur ces courbes, la constante d'intégration de l'équation -(78), origine des potentiels, est le potentiel de repos (à courant nul) en l'état S considéré.

Sur la figure -26, on constate que pour des courants supérieurs à 15 mA, R est plus grande quand la décharge est plus avancée, ce qui confirme nos premiers résultats obtenus avec une cellule moins élaborée. (Voir le § 3.2.2.1) où R augmente avec S .

Dans le cas d'un système électrochimique présentant une caractéristique courant-potentiel stationnaire, R représenterait par définition, la limite à fréquence zéro de l'impédance donc la pente en chaque point (I_0 , E_0) de cette caractéristique I - E . E_R est alors identique à E_0 , le potentiel de polarisation de l'interface corrigé de la chute ohmique due à R_s et Ω .

Dans notre cas, on peut concevoir, par analogie, que le système est dans un état "presque-stationnaire" lors de la mesure de R , si l'on considère que le potentiel reste pratiquement constant pendant la mesure (dérive faible). La courbe $E_R = f(I)$ est une représentation en chaque état S de la polarisation de l'électrode.

Par ailleurs, dans un but de comparaison avec $E_R(I)$, pour le même état S nous avons tracé point par point la courbe courant-potentiel $E^*(I)$. Pour cela, nous avons polarisé l'électrode sous un courant I donné et noté le potentiel E^* atteint au bout de 30 secondes, ceci avant chaque mesure de l'impédance. Ces courbes $E^*(I)$ sont représentées en traits tirés sur la figure -27 (a'): $S = 10$ et (b'): $S = 40$ avec les courbes $E_R(I)$.

La figure -27 montre des courbes d'allure exponentielle pour I en fonction de E_R et E^* . On note que les courbes $E_R(I)$ et $E^*(I)$ relatives au même état S ne coïncident pas, on relève un écart non négligeable entre les deux courbes, $E^*(I)$

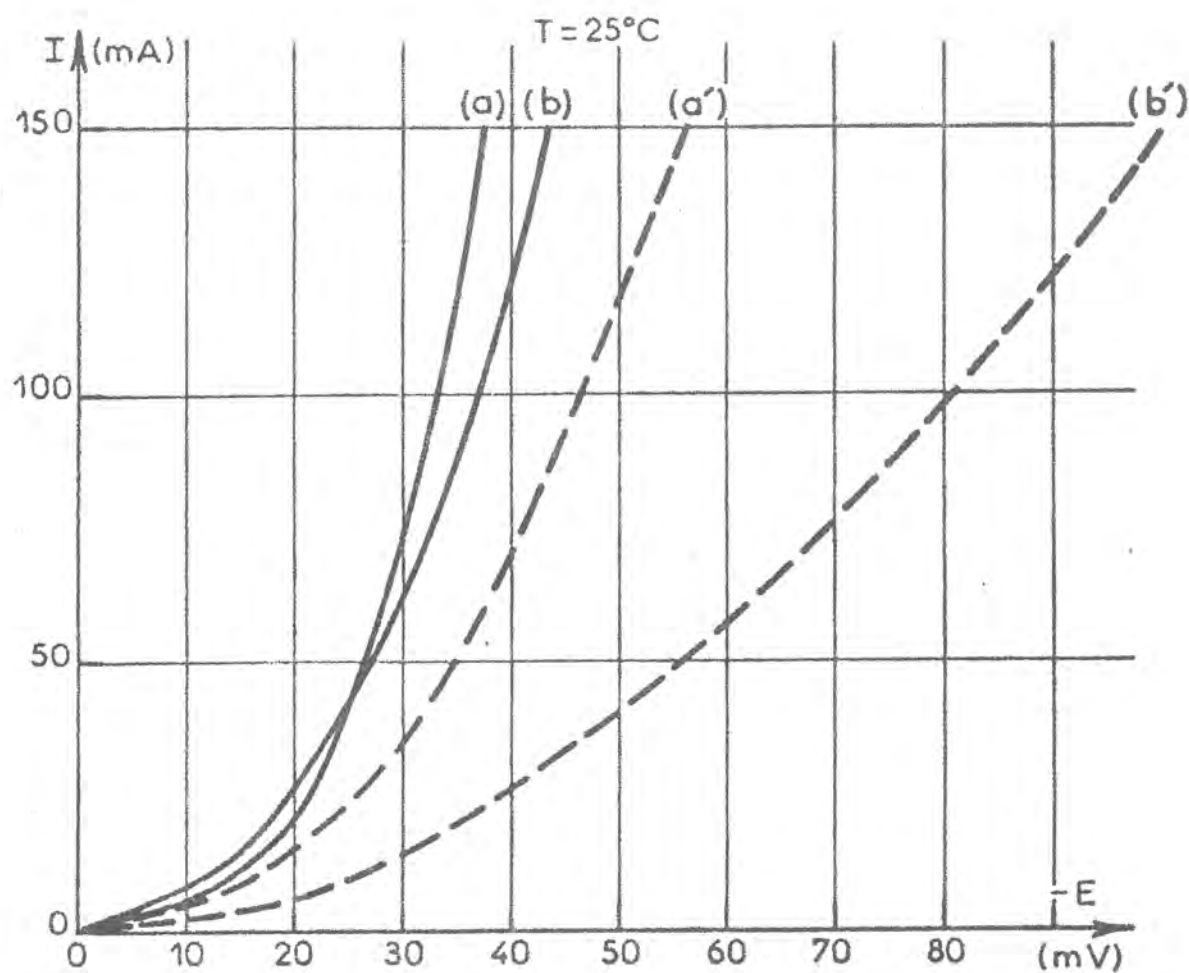


FIGURE 27 : Courbes de polarisation de l'électrode (cf. fig-25).

(a) et (b) : $E_R(I)$ pour $S = 10$ et $S = 40$

(a') et (b') : $E^*(I)$ pour $S = 10$ et $S = 40$

est plus cathodique. L'écart est plus marqué pour $S = 40$. Même si l'on retranche la chute ohmique $(R_s + \Omega) I$ sur les courbes $E^*(I)$, l'écart persiste, $E^*(I)$ reste cathodique par rapport à $E_R(I)$.

Les résultats mettent en évidence une dépendance exponentielle du courant par rapport au potentiel, ce qui est caractéristique de systèmes régis par un processus irréversible d'activation. Nous avons formulé dans le paragraphe 1.3.1 leur loi de variation. D'après l'équation -(19) que nous reprenons ici

$$R_t I_F = \frac{RT}{\alpha n F} = \frac{1}{b}$$

le produit $R \times I$ doit dépendre linéairement de la température pour une valeur α donnée du coefficient de transfert. Ce qui nous a conduit à examiner l'influence de la température sur les variations de $R \times I$.

3.2.3 Influence de la température sur le produit $R \times I$

a) Expériences :

Nous avons suivi le même protocole de mesure que dans l'expérience précédente effectuée à température ambiante (25°C).

Pour l'état de décharge $S = 10$, les expériences sont faites à 0°, 10, 25, 52 et 75°C. Tandis que pour l'état voisin de la mi-décharge $S = 40$, des problèmes de perte de capacité de l'électrode à basse température n'ont permis les mesures qu'à 25, 52 et 75°C.

L'électrode complètement chargée est portée à l'état S sous un courant de décharge de $C/10$ à la température considérée. La capacité C étant définie à température ambiante, la capacité réelle de l'électrode diminuant avec la température, pour les basses températures, l'état étudié $S = 40$ correspond à un état de décharge plus profond.

b) Résultats - Interprétation

La figure -28 montre pour $S = 10$, les variations du produit $R \times I$ en fonction du courant aux différentes températures.

Nous retrouvons que $R \times I$ tend vers une valeur constante aux fortes intensités de courant. Nous remarquons que pour un courant I donné, $R \times I$ diminue lorsque la température augmente et ceci dans toute la gamme de courant étudiée. Pour cha-

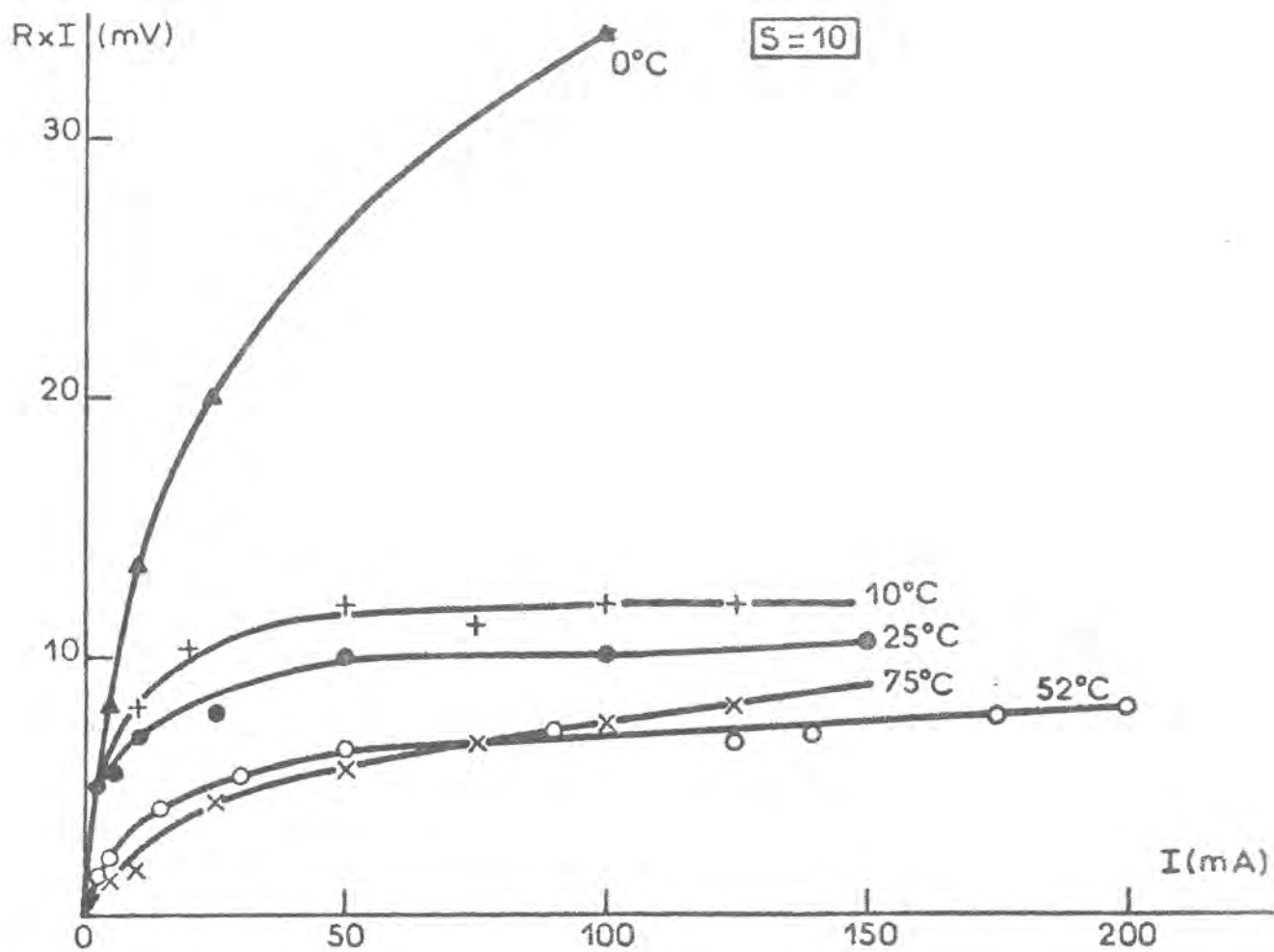


FIGURE 28 : Variations du produit $R \times I$ en fonction de I pour différentes températures à $S = 10$ (décharge). (cf. fig-25).

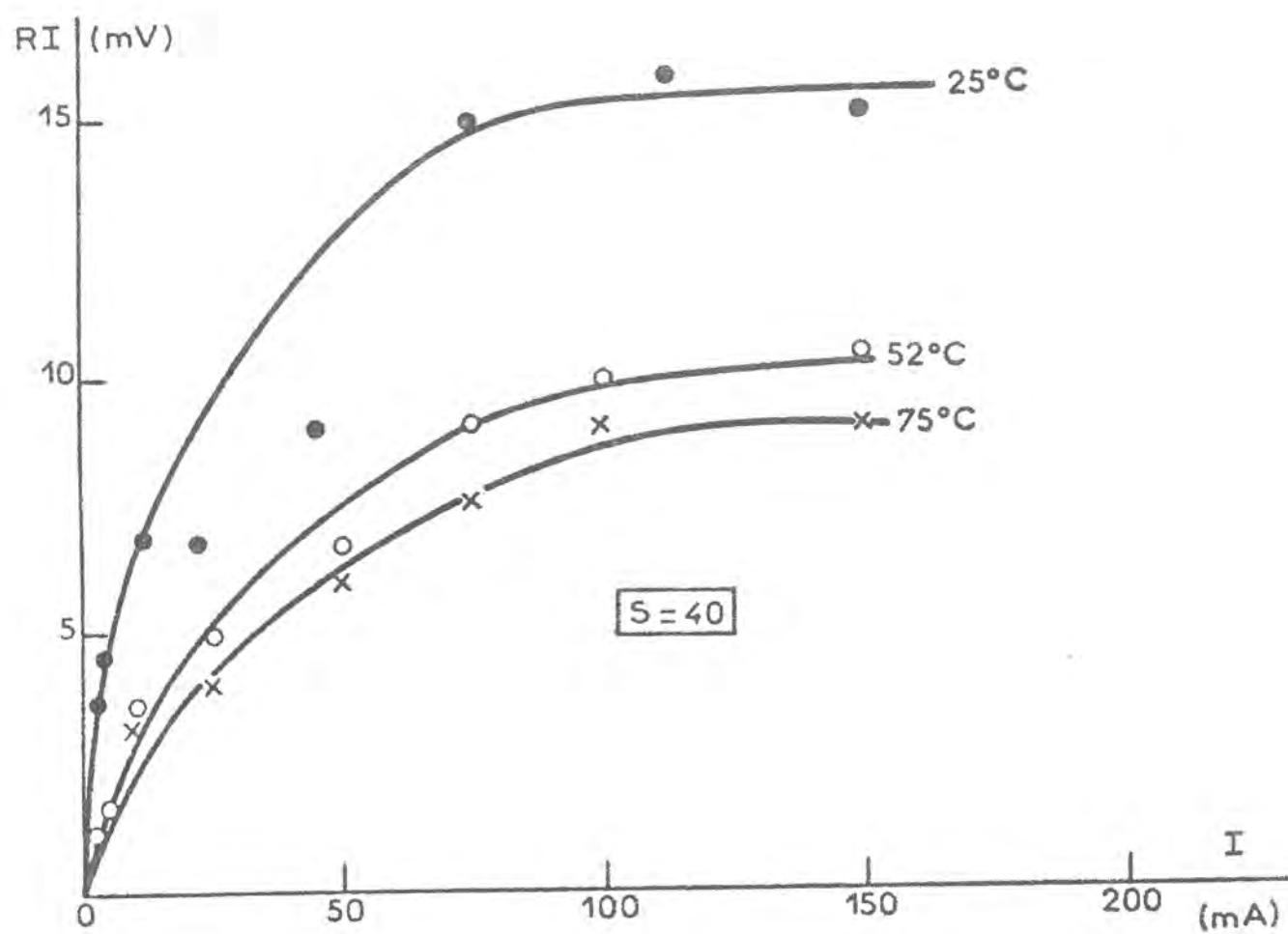


FIGURE 29 : $R \times I$ (I) à $S = 40$ pour différentes températures.

que température, $R \times I$ tend vers une valeur constante lorsque le courant augmente et définit alors un palier aux fortes intensités de courant. Le seuil d'apparition de ce palier semble être indépendant de la température et est de l'ordre de 50 mA. pour cet état $S = 10$. On note cependant le cas à 0°C qui s'écarte beaucoup des autres températures considérées et où on n'observe pas de palier bien défini. Par ailleurs, lors des tracés de diagrammes d'impédance, nous avons remarqué que pour les intensités de courant inférieures à 20 mA on observe à cette température deux boucles capacitives aux basses fréquences. Les valeurs de R sont alors relatives à la somme des diamètres des deux boucles.

La figure -29 montre pour $S = 40$, les courbes $R \times I = f(I)$ pour différentes températures.

Les mêmes observations que dans le cas de $S = 10$ sont faites à la seule différence près que le seuil d'apparition du palier est de 75 mA.

Par ailleurs, nous avons suivi la même démarche d'analyse des résultats que celle représentée sur la figure -27 pour $S = 10$ et $S = 40$.

Dans les deux cas, la comparaison pour chaque température des courbes $E_R(I)$ et $E^*(I)$ montre un écart entre les deux courbes. Cet écart va en s'empilant lorsque la température diminue.

Nous avons constaté que la correction de chute ohmique $(R_s + \Omega) I$ en chaque point de la courbe $E^*(I)$ ne permet pas d'expliquer complètement l'écart entre les courbes $E_R(I)$ et $E^*(I)$.

Une première explication que l'on pourrait donner à cet écart est l'erreur expérimentale due à l'extrapolation à fréquence nulle sur l'axe réel pour la mesure de R . L'arc capacitif peut être, en réalité, beaucoup plus aplati et R serait estimé par défaut. Compte tenu de la forme corrigée des calculs de Stoyanov l'erreur va effectivement dans le sens d'une diminution de R . Mais l'erreur ainsi commise ne peut pas combler l'écart entre $E_R(I)$ et $E^*(I)$. Nous avons vu dans le paragraphe 3.2.1 que l'erreur instrumentale due à la dérive du potentiel est négligeable et n'influence que peu sur la valeur de R si on respecte les limites admissibles de fréquence. Alors que pour une intensité de courant I , le rapport $E_R(I)/E^*(I)$ est évalué entre 0,75 et 0,25. Le rapport est d'autant plus faible que la température diminue (c'est-à-dire que $|E^* - E_R|$ augmente quand T diminue). Une autre interprétation que l'on pourrait donner à l'écart entre les deux potentiels E_R et E^* serait la présence d'une autre boucle capacitive aux très basses fréquences et dont la constante de temps est telle qu'elle est inaccessible à l'expérience.

Le modèle proposé au paragraphe 1.4 prévoit une composante purement capacitive du diagramme d'impédance aux très basses fréquences pour la formation d'une monocouche adsorbée. Si on applique ce modèle à la transformation en volume de la matière active lors de la décharge, le diagramme d'impédance devrait présenter aux très basses fréquences une composante relative à cette transformation. Or on n'observe jamais une impédance purement capacitive individualisée dans le diagramme.

Si on considère le cas à 0°C qui est le seul où on observe deux boucles capacitatives, l'écart entre E_R et E^* persiste cependant. La composante purement capacitive liée à la transformation chimique de la matière active appartiendrait alors à un domaine de fréquences encore plus basses. Et l'existence d'une ou plusieurs boucles capacitatives aux fréquences intermédiaires n'est pas exclue. Cependant, les calculs que nous donnons en annexe de ce mémoire montrent que la résistance de polarisation, limite basses fréquences de l'impédance est au plus égale à deux fois la résistance de transfert. Compte-tenu des valeurs de R que nous mesurons, l'écart entre E_R et E^* ne peut pas être comblé par la polarisation liée à ces boucles capacitatives intermédiaires.

En supposant que jusqu'à la fréquence nulle, l'impédance soit représentable par un vrai circuit RC parallèle (réponse exponentielle dans le domaine temps), la comparaison des temps de mesures conduisant à E^* et les fréquences permettant d'accéder à E_R montre que les deux grandeurs devraient être voisines.

Seule l'existence d'une contribution capacitive liée à la transformation de la matière active, conformément au modèle du paragraphe 1.4 à très basses fréquences peut expliquer l'écart entre les deux courbes de polarisation $E_R(I)$ et $E^*(I)$. Malheureusement, dans la pratique, le domaine des très basses fréquences est inaccessible en présence d'un courant moyen de décharge car il correspond à des fréquences interdites par la dérive continue du système.

Quel que soit l'état S considéré, $R \times I$ diminue lorsque la température augmente. Ce qui est à priori surprenant puisque dans le cas de systèmes régis par un processus irréversible d'activation, d'après l'équation -(19), $R_t I_F$ doit augmenter avec la température. On notera que la détermination de cette quantité $R \times I$ n'est pas affectée par les coefficients de température des électrodes de référence ou des potentiels de jonction.

Ce phénomène est probablement plus fréquent qu'on pourrait le penser. En effet d'autres mesures d'impédance ont été effectuées au laboratoire sur la réaction de

dégagement d'hydrogène sur une électrode à disque d'or (diamètre $\phi = 3$ mm). Les résultats montrent le même sens de variation du produit $R \times I$ en fonction de la température. Les expériences ont été faites sous régulation galvanostatique pour des courants variant de 1 à 5 milliampères.

Lorbeer et Lorenz (49) ont montré la même évolution avec la température de la cinétique de dissolution et de passivation du fer en milieu acide de différentes forces ioniques. Dans leur travail basé sur la variation du coefficient de transfert α en fonction de la température, ils montrent que pour le processus de passivation du fer, α passe de 0,44 à 0,61 lorsque la température varie de 10°C à 60°C. Une telle variation de α correspond effectivement à une diminution de $R_t I_F$ lorsque la température augmente. Ces mêmes auteurs renvoient pour expliquer cette variation de α à une théorie quantique du transfert (50). Selon cette description, le coefficient de transfert anodique à la température T vaut :

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{2kT}{E_s}$$

où k = constante de Boltzman

E_s = énergie de réorganisation du solvant

pour $E_s \sim 1$ e.V la variation ne serait que de 0,05 entre $T = 0^\circ\text{C}$ et la température ambiante. Cette explication n'est donc pas satisfaisante. Ce phénomène est donc plus général qu'on pourrait le penser dans les systèmes régis par un processus d'activation.

Dans le cas des électrodes positives d'accumulateur au plomb, pour les températures supérieures à 0°C , le produit $R \times I$ ne dépasse guère la valeur de 15 mV que l'on soit en début de décharge ($S = 10$) ou à mi-décharge ($S = 40$). Cette valeur est faible par rapport à celle calculée de $RT/F \approx 25$ mV et à celles mesurées dans le cas de systèmes connus comme étant régis par un processus activé. Dans le cas de la dissolution du fer, le produit $R \times I$ est d'environ 40 mV (49).

Le doute reste alors sur l'origine de l'arc capacitif B.F. et sur celle de R pour lever cette indétermination nous avons été conduits à examiner l'influence de l'épaisseur de la plaque sur les variations de $R \times I$ en fonction du courant. En effet si R était lié à la conduction dans le solide, donc à la distribution de potentiel, le produit $R \times I$ dépendrait de l'épaisseur de l'électrode.

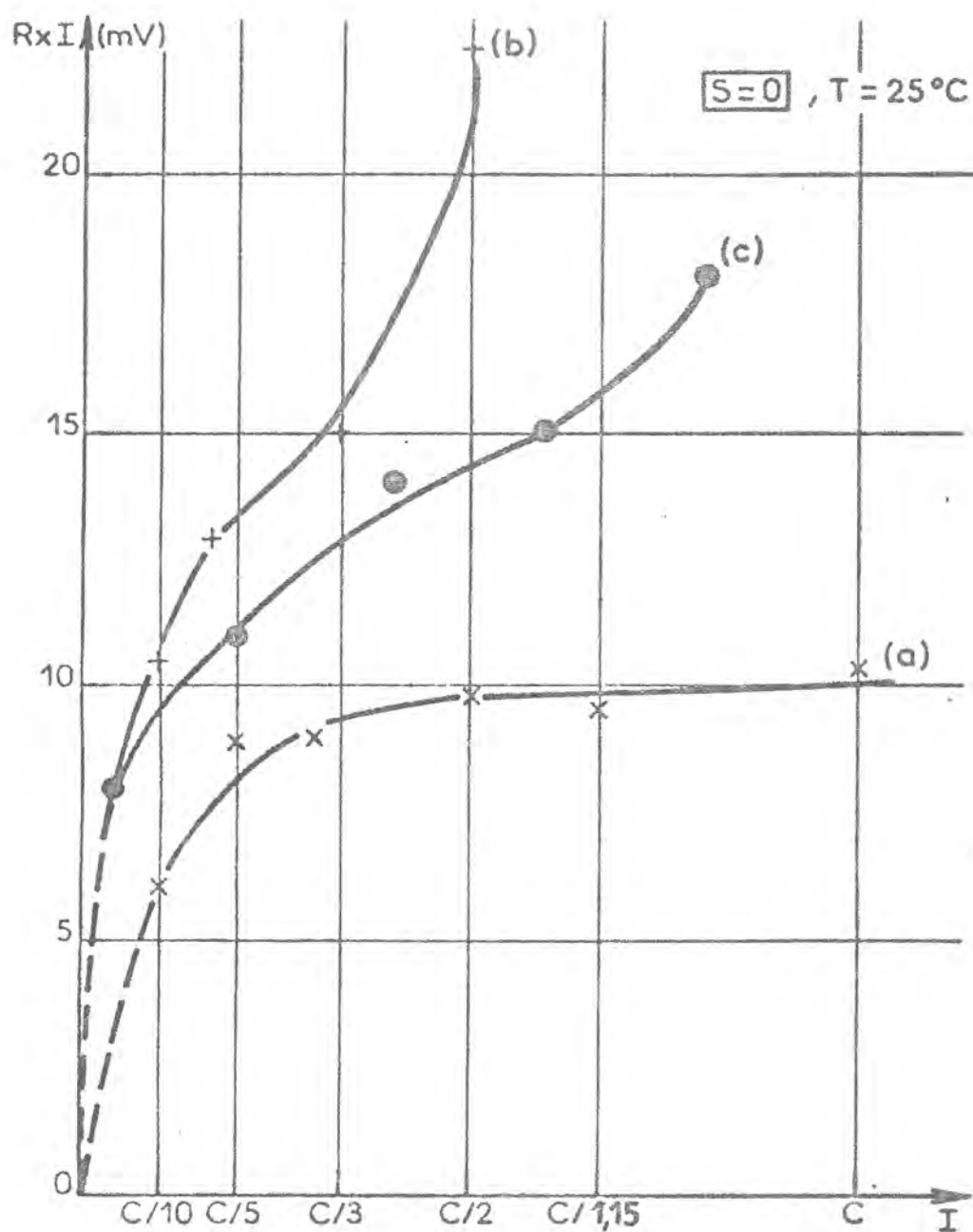


FIGURE 30 : Variations du produit $R \times I$ en fonction de I pour des pastilles de matière active positive de différentes épaisseurs à $S = 0$. (a): 0,26mm (28,5mA.h) ; (b): 2,2mm (140mA.h) ; (c): 4,4mm (250mA.h). (diamètre : 2,2 cm).

3.3 DETERMINATION DE L'ORIGINE DE R. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE L'ELECTRODE SUR LA VALEUR DE $R \times I$

3.3.1 Cas des pastilles de matière active positive

Les mesures ont été effectuées sur des pastilles de matière positive déposées mécaniquement sur des plaquettes au plomb antimoine. (voir le paragraphe 2.2.3.2). La même procédure d'expériences que dans le paragraphe 3.2.2.2 a été suivie dans cette série de mesures. Nous avons étudié le cas où $S = 0$. Les mesures sont effectuées après un cycle complet de charge-décharge succédant à la formation. Nous nous sommes limités à un cycle pour des raisons technologiques que nous développerons plus loin. La figure -30 montre les variations de $R \times I$ en fonction de I pour différentes épaisseurs de pastille.

Il apparaît que pour des épaisseurs de pastilles inférieures à celles des plaques commerciales, c'est-à-dire inférieures à 1,4 mm, le palier de $R \times I$ apparaît de façon très nette. Tandis que pour les pastilles plus épaisses $R \times I$ tend à augmenter continuellement avec le courant, faisant apparaître une limitation par le transport de matière, du moins dans le domaine accessible de courant. En effet des difficultés de mesure se sont présentées pour des courants supérieurs à $C/2$. Ces difficultés semblent être dues à des irrégularités de contact entre la matière active et le support de plomb-antimoine provoquant une perte de capacité et une limitation de la durée de vie des pastilles.

Nous notons que les valeurs de $R \times I$ restent inférieures à 20 mV, le palier observé dans le cas où $e = 0,26$ mm se situe à 10 mV. Etant donné le mauvais état des électrodes, nous ne pouvons donner une interprétation quantitative aux résultats relatifs aux pastilles d'épaisseur supérieure à 2 mm.

D'après Bode (45), la capacité d'une plaque positive dépend de l'épaisseur et pour une concentration d'acide constante (électrolyte en excès), la capacité diminue en fonction de la densité de courant. En particulier, pour une densité de courant donnée, la capacité atteint une valeur limite de telle sorte que l'augmentation d'épaisseur n'améliore plus les performances de l'électrode.

Ainsi, l'exploration du domaine des fortes intensités de courant a été rendue impossible par la diminution de la capacité des pastilles d'épaisseurs supérieures à 2 mm. Toutefois, une comparaison des différentes épaisseurs peut être faite de façon qualitative.

Au vu de la forme des courbes $R \times I(I)$ nous pouvons dire, qu'au delà de 2 mm, le phénomène observé n'est plus le même que pour les plaques commerciales (1,4mm) puisqu'on n'observe plus de palier de $R \times I$. Pour ces pastilles, les courbes de polarisation $I = f(R \times I)$ auraient plutôt tendance à présenter une limitation en courant (processus de transport), R augmente plus rapidement que le courant ne croît et $R \times I \rightarrow \infty$. Nous séparerons le cas des électrodes d'épaisseur inférieure à 2 mm de celui des électrodes d'épaisseur supérieure.

Si l'on compare les résultats obtenus avec ceux des plaques commerciales (1,4 mm) on constate que pour des états voisins $S = 0$ et $S = 10$, la valeur du potentiel de palier est la même soit 10 mV. Ce qui conduit à penser que le phénomène lié à R est indépendant de l'épaisseur de la plaque tant que l'on reste dans le domaine des épaisseurs inférieures à 2 mm. L'hypothèse d'un processus d'activation reste valable malgré les faibles valeurs de $R \times I$. La conduction ne joue pas dans les évolutions de R . Des travaux récents effectués par Sunu et Burrows (52) montrent, par ailleurs, que la résistance de la matière active est de l'ordre de $0,22 \text{ m}\Omega.\text{cm}^{-2}$ app., ce qui est nettement inférieur à la valeur de R relevée pour les électrodes d'épaisseur inférieure à 2 mm.

3.3.2 Cas de dépôts minces de $\beta\text{-PbO}_2$ sur platine

3.3.2.1 Influence de l'épaisseur du dépôt de $\beta\text{-PbO}_2$ sur les variations du produit $R \times I$ en fonction du courant

La préparation et la description des électrodes est présentée dans le paragraphe 2.2.3.2. Les mesures d'impédance sont effectuées pour différentes intensités de courant, dans H_2SO_4 ($d=1,26$), pour l'état de pleine charge. Nous nous sommes limités à la variété de dioxyde de plomb dont le rendement en dépôt est considéré égal à l'unité.

La capacité nominale de l'électrode est évaluée à partir de la quantité d'électricité fournie lors du dépôt électrolytique. Elle est de $0,26 \text{ mA.h/cm}^2$ pour le dépôt de $0,1\mu\text{m}$ d'épaisseur. L'épaisseur du film étant proportionnelle au temps de dépôt pour une surface géométrique donnée de l'électrode. La capacité des électrodes d'épaisseur différente en est facilement déduite. Il faut signaler toutefois que dans la pratique des électrodes de $0,1$; $0,2$ et $0,3\mu\text{m}$ ont la même capacité réelle. Pour l'électrode de $0,1\mu\text{m}$ d'épaisseur, on remarque que lorsqu'on effectue une décharge continue sous un courant $I = C/20$, on ne récupère que le tiers de la charge emmagasinée lors de la formation de la couche. Dans nos résultats nous avons adopté la valeur de $2,6 \text{ mA.h}$ comme capacité de l'électrode quelle que soit son épais-

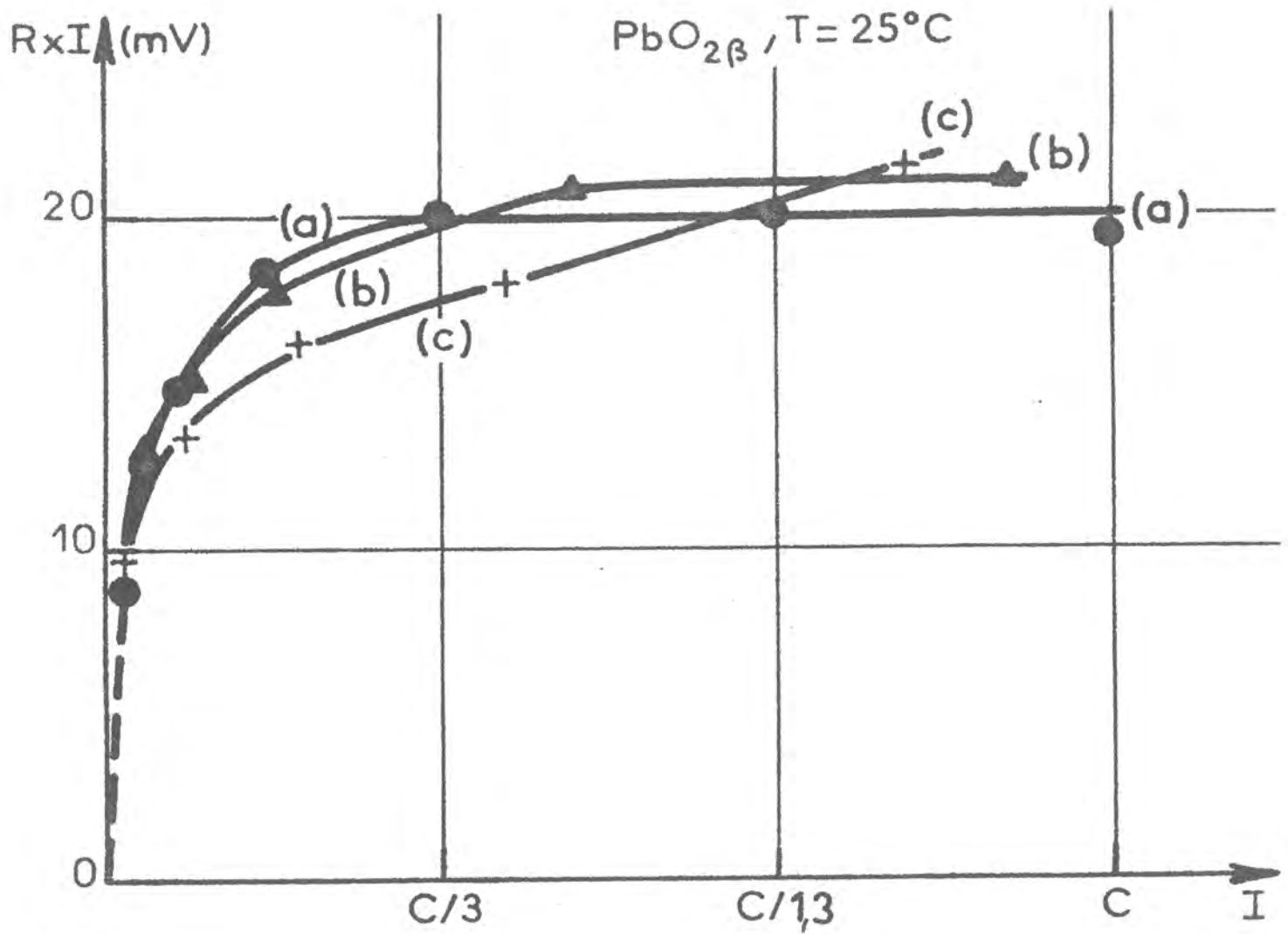


FIGURE 31 : Variations du produit $R \times I$ en fonction de I pour différents dépôts de $\beta\text{-PbO}_2$ sur platine ($C = 2,6\text{mA.h}$; surface = 10 cm^2)
 (a) : $0,1\mu\text{m}$; (b) : $0,2\mu\text{m}$; (c) : $0,3\mu\text{m}$.

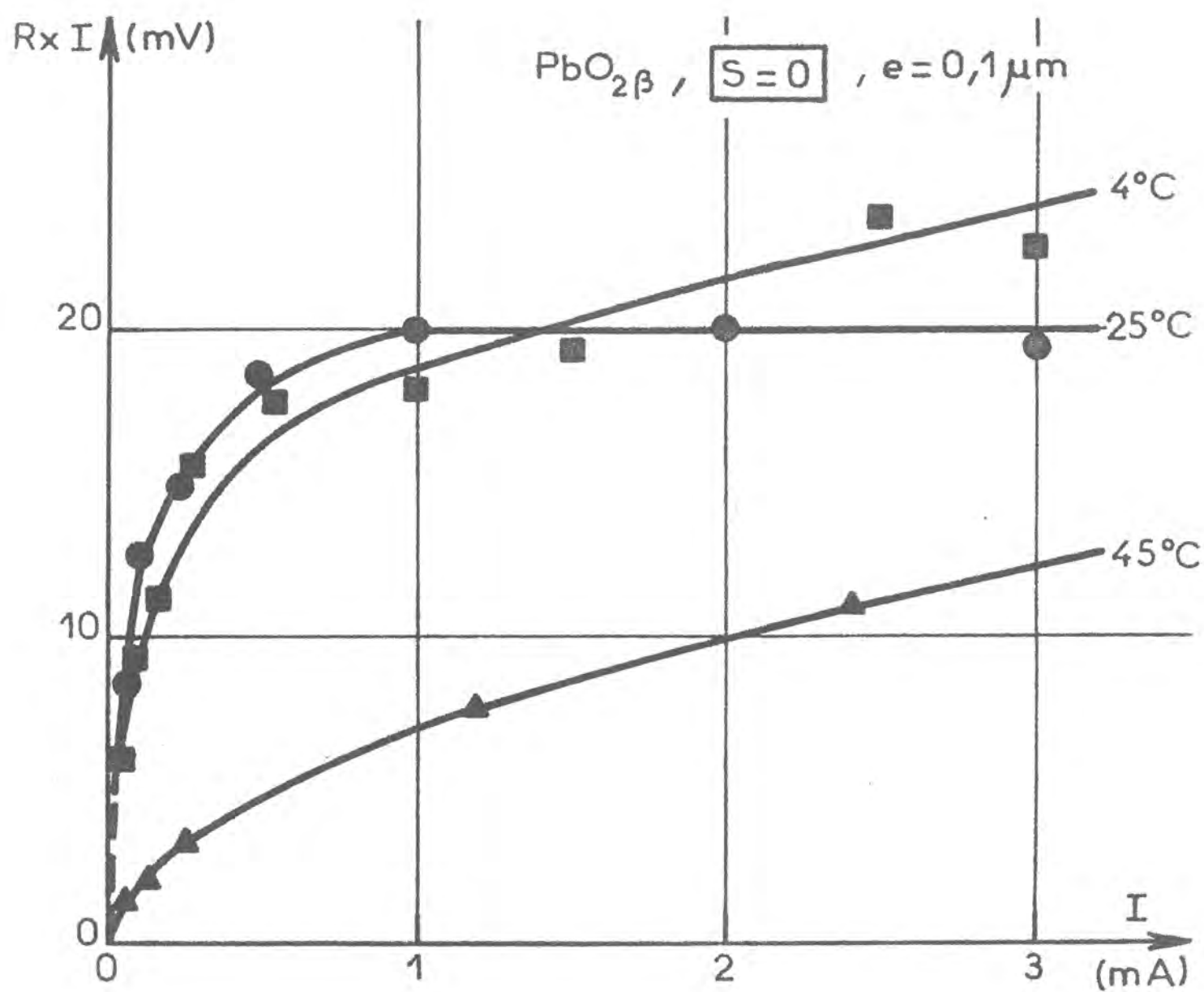


FIGURE 32 : Variations du produit $R \times I$ en fonction de I , courbes relatives au dépôt de $0,1\mu m$ d'épaisseur à différentes températures. (cf. fig-31)

seur. La figure -31 montre les variations du produit $R \times I$ en fonction de I pour différentes épaisseurs (a): $0,1\mu\text{m}$; (b): $0,2\mu\text{m}$; (c): $0,3\mu\text{m}$.

Pour les cas (a) et (b), on observe que $R \times I$ tend vers un palier pour des intensités de courant supérieures à $C/3$. Le palier n'apparaît pas de façon nette dans le cas (c) d'une couche plus épaisse. La hauteur du palier semble augmenter avec l'épaisseur du dépôt de $\beta\text{-PbO}_2$. Toutefois on remarque que ces écarts ne sont pas significatifs et l'évolution de $R \times I$ en fonction de I est peu sensible à la variation d'épaisseur.

Le palier se situe autour de 20 mV, soit une valeur double de celle rencontrée lors de l'étude des plaques positives commerciales. Cet écart peut être attribué à des différences de propriétés dues à la dégradation de l'oxyde. Néanmoins, cette valeur reste encore faible par rapport à celles connues pour des systèmes régis par un processus de transfert irréversible.

Nous examinons maintenant l'influence de la température sur les valeurs de $R \times I$ pour ces électrodes de $\beta\text{-PbO}_2$ déposé sur platine.

3.3.2.2. Influence de la température sur les évolutions de $R \times I$ pour le $\beta\text{-PbO}_2$ déposé sur Pt.

L'étude a porté uniquement sur des couches de $0,1\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les diagrammes d'impédance sont tracés pour différentes intensités de courant variant de $I = 0$ à $I = C$ pour trois températures autour de l'état de pleine charge ($C = 2,6 \text{ mA.h}$).

La figure -32 montre les évolutions du produit $R \times I$ en fonction du courant I . (a): 4°C ; (b): 25°C ; (c): 45°C .

Contrairement à ce qui est observé à température ambiante (b), on n'observe pas de palier de potentiel bien déterminé lorsque la température augmente (c) ou diminue (a).

On note que pour des intensités de courant supérieures à $C/2$, pour un I donné, le produit $R \times I$ diminue quand la température augmente. Au voisinage de $I = 0$, le système est pratiquement réversible, le courant d'échange I_0 augmente avec la température. Ainsi pour que le système devienne irréversible et présente un palier $R \times I = C^{te}$, il nécessite plus de courant pour une température plus élevée. Le seuil d'apparition du palier est déplacé vers les forts courants. Ces considérations concernent les courbes (b) et (c).

Pour le cas (a) à 4°C, l'absence de palier peut être liée à un phénomène différent, particulier aux basses températures et qu'on ne peut pas définir dans le cadre de ces résultats. Il serait intéressant d'approfondir cette étude aux basses températures. Nous notons toutefois que contrairement à ce qui a été observé sur les plaques positives commerciales, les diagrammes d'impédance ne présentent pas deux boucles capacitives B.F. à basses températures.

3.3.3 Conclusion sur l'effet d'épaisseur et de température

Ces mesures ont montré que pour des pastilles de matière active positive de différentes épaisseurs, on peut distinguer : d'une part, le cas des épaisseurs supérieures à 2 mm où l'interprétation reste qualitative dans la mesure où se sont posés des problèmes de reproductibilité dus à une technologie mal adaptée à l'étude envisagée et d'autre part, le cas des épaisseurs inférieures à 2 mm. Ce cas est comparable à celui des plaques commerciales ($e = 1,4$ mm) où le produit $R \times I$ tend vers 10 mV indépendamment de l'épaisseur de la matière active. Dans le cas des dépôts minces de $\beta\text{-PbO}_2$ sur Pt, le produit $R \times I$ tend vers 20 mV quelle que soit l'épaisseur de l'électrode. Les évolutions de $R \times I$ en fonction de I pour différentes températures montrent dans tous les cas : matière active et dépôts de PbO_2 , que $R \times I$ décroît lorsque la température augmente.

Pour des températures inférieures à 10°C, nous avons observé que $R \times I$ croît avec le courant, le phénomène semble être particulier aux basses températures.

Néanmoins pour les électrodes dites minces ($e < 2$ mm), quelle que soit la technologie, $R \times I$ diminue quand la température croît contrairement à ce que prévoit l'équation -(19) pour les systèmes régis par un processus d'activation. Nous avons vu que ce phénomène est assez général bien qu'il soit en contradiction avec la théorie de l'activation thermique.

Le produit $R \times I$ tend vers une valeur constante lorsque le courant augmente. Cette valeur est nettement plus faible que celles relatives aux cas précis de systèmes régis par un processus irréversible de transfert de charge avec des valeurs couramment admises de α .

Cependant, si cette valeur ne dépend pas de l'épaisseur de l'électrode, nous pouvons éliminer l'explication par la conduction à travers la matière active.

Nous considérons donc que la boucle capacitive observée à très basses fréquences est liée à un processus d'activation; les faibles valeurs de $R \times I$ sont acceptables si l'on conçoit un transfert simultané de deux électrons. Si cette explica-

tion est correcte la capacité correspondante est celle de la double couche. Les valeurs capacitives sur le sommet de la boucle capacitive B.F. sont de $50\mu\text{F.cm}^{-2}$ pour la plaque positive et de $100\mu\text{F.cm}^{-2}$ pour le dépôt de $\beta\text{-PbO}_2$, ce qui est de l'ordre de grandeur de la capacité de double couche relevée dans la littérature (45).

Il faudrait continuer cette étude avec une régulation mieux adaptée et un système de mesure plus automatisé, par exemple assisté par un micro-ordinateur, afin d'obtenir des résultats nettement plus reproductibles. Pour celà, il sera certainement intéressant d'étudier des électrodes de plus grande dimension.

CONCLUSION

Nous nous sommes proposés d'étudier les facteurs impliqués dans la détermination du rendement énergétique des batteries d'accumulateurs au plomb à l'aide de la méthode d'impédance. Nous avons alors montré l'intérêt de cette méthode par rapport aux autres techniques non-stationnaires plus classiques. La méthode d'impédance permet d'une part par l'utilisation d'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude de linéariser le système électrochimique et d'autre part de l'étudier en un point particulier de sa courbe de polarisation. Cette dernière particularité nous a permis de caractériser le système en différentes étapes de son cycle de charge-décharge et à différents régimes de courant.

En effet, les évaluations quantitatives des rendements faradique et énergétique par le biais de la mesure des quantités d'électricité et d'énergie mises en jeu au cours d'une séquence de charges et décharges successives (établie selon une procédure bien déterminée) se sont avérées peu significatives. Une telle étude nous a cependant permis de poser le problème de la définition du rendement énergétique d'une plaque considérée isolément.

A partir d'un modèle simple, nous avons tenté de relier l'impédance au rendement énergétique. La modélisation de la plaque d'accumulateur par la formation d'une monocouche dans un processus d'oxydo-réduction réversible conduit à une composante capacitive Γ de l'impédance aux très basses fréquences représentant le stockage de l'électricité sous forme chimique. Cette capacité est en série avec une résistance R_x reliée au transfert de charge et le cas échéant au transport. Dans le cas d'un accumulateur idéal de rendement énergétique unitaire, R_x est égale à zéro et l'impédance se réduit à la capacité pure Γ . R_x est alors le facteur principal pouvant détériorer le rendement énergétique par ses effets dissipatifs.

Des mesures d'impédance séparées de la plaque négative et de la positive nous ont suggéré que c'est cette dernière qui détermine le plus le rendement énergétique global de l'accumulateur au plomb. Nous avons ainsi attaché une importance particulière à l'étude de la plaque positive aux très basses fréquences. Une telle

étude est d'autant plus justifiée que l'on s'intéresse à des batteries destinées à subir des cycles très longs de charge-décharge. De plus, la littérature ne fait pas, à notre connaissance, mention d'une étude approfondie et quantitative dans le domaine des basses fréquences.

Cependant, on rencontre une difficulté majeure lorsqu'on étudie l'impédance de systèmes tels que les générateurs électrochimiques. En effet, ces systèmes ne possèdent pas de courbe de polarisation stationnaire, dès que l'on impose une polarisation, une transformation physicochimique s'opère de façon continue à l'intérieur de la matière active. Ce qui se traduit par une dérive du signal de mesure. Cette dérive du système peut, dans certaines conditions, compromettre la mesure de l'impédance. En considérant que l'impédance n'évolue pas dans le temps et que la dérive du potentiel est linéaire, nous avons calculé l'erreur instrumentale. Elle est nulle sur la partie imaginaire de l'impédance; sur la partie réelle, elle est proportionnelle au rapport, en valeur algébrique, dérive sur une période du signal de mesure/amplitude du signal de mesure. Elle croît donc quand la fréquence décroît. Dans nos expériences, le sens de la dérive donne une évaluation par défaut de la partie réelle. Ces limites étant fixées, nous avons entrepris l'étude dans des domaines de fréquences et d'intensité de courant compatibles avec une faible erreur de mesure ($< 15\%$). Les diagrammes d'impédance relevés dans une large gamme de fréquences s'étendant de 10kHz à 1mHz, à des courants relativement faibles, révèlent pour la plaque positive et pour des fréquences décroissantes, dans l'ordre, une branche inductive et deux arcs capacitifs. Nous avons attribué à chacun de ces éléments du diagramme un paramètre résistif pouvant participer à la polarisation de l'électrode. Nous avons alors pu rendre compte de la contribution de la résistance de l'électrolyte, des effets de blocage de surface à l'interface matière active/électrolyte (R_g), de la conduction dans la matière active poreuse (Ω) et de la polarisation électrochimique (R) lors du fonctionnement de l'accumulateur.

Nous avons étudié trois formes d'électrodes positives : de petites portions de plaque commerciale, des pastilles de matière active positive compactée et des dépôts minces sur platine de la variété β de dioxyde de plomb.

Dans un premier temps, nous avons étudié les évolutions de l'impédance au cours d'un cycle de charge-décharge en ses différents états S et pour plusieurs régimes de courant. Cette étude a surtout permis d'appréhender les facteurs participant à la polarisation à hautes et moyennes fréquences (R_g et Ω). Contrairement

à des affirmations persistant dans la littérature, la branche inductive observée aux fréquences supérieures à 1 kHz indépendante de l'état de décharge S et du courant I , ne peut pas être une manifestation de phénomènes physico-chimiques à l'interface électrode/électrolyte tel que le montrent les modèles donnés en annexe de ce mémoire. La seule explication est d'ordre électrique : il s'agit de la self-inductance due aux connexions reliant la matière active au système extérieur. La résistance série R_s dont les variations brutales en fin de décharge et en début de charge sont expliquées par un blocage et un déblocage de la surface active de l'électrode par le recouvrement en $PbSO_4$ faiblement conducteur.

La partie moyennes fréquences de l'impédance a permis de caractériser la texture poreuse de la matière active, le calcul du rayon de pore moyen r_c selon un modèle simple de pore cylindrique ayant une distribution axiale de potentiel donne des valeurs proches de celles trouvées par porosimétrie à mercure (soit 0,1 μm). Les variations de la résistance Ω et de r_c en fonction de l'état S pour un régime de courant donné ont montré le rôle de l'obstruction des pores par les bulles d'oxygène et le recouvrement de leurs parois par des cristaux de $PbSO_4$. Les contributions de R_s et Ω dans la polarisation globale de l'électrode sont négligeables devant celle plus importante de R . L'analyse quantitative de la partie basses fréquences de l'impédance a nécessité une extension de la gamme de courants. L'étude, autour de différents états S , des variations du produit $R \times I$ en fonction du courant a montré que ce produit tend vers une valeur constante aux forts courants. Une telle loi de variation peut être interprétée soit par une limitation cinétique d'activation électrochimique soit par la conduction dans le solide que constitue le dioxyde de plomb.

L'étude d'électrodes de différentes épaisseurs (pastilles de matière active et dépôt de $\beta-PbO_2$) montre que le produit $R \times I$ reste indépendant de l'épaisseur de l'électrode. La conduction dans le solide ne peut pas être un phénomène limitatif. Par ailleurs, lorsqu'on considère une intensité de courant donnée, pour un état S , le produit $R \times I$ diminue quand la température augmente, ce qui est en contradiction avec les lois générales de variation de systèmes régis par un processus de transfert de charge. Ce phénomène semble être, cependant, plus fréquent qu'on pourrait le penser.

La seule interprétation que l'on peut donner à cette boucle capacitive T.B.F. de l'impédance est qu'elle est liée à un processus d'activation électrochimique.

Nous avons ainsi mis en évidence les rôles respectifs des différentes polarisations de l'électrode par la méthode d'impédance. Pour les paramètres R_s et Ω qui sont directement liés à la géométrie de la plaque (maille des grilles...), l'accumulateur actuel est déjà bien optimisé. L'essentiel de la polarisation provient de la résistance R relative à l'activité électrochimique de la matière active. L'étude de R en fonction de différents paramètres tels que le courant, le pourcentage de décharge S , la température et l'épaisseur de l'électrode nous a conduits à conclure que c'est l'énergie d'activation de la réaction d'oxydo-réduction du système $PbO_2/PbSO_4$ qui est le phénomène limitant. La polarisation de concentration, contrairement à l'avis très largement partagé de beaucoup d'auteurs, ne semble pas jouer un rôle prédominant sauf peut-être aux basses températures.

L'amélioration du rendement énergétique de l'accumulateur au plomb ne pourra être acquise qu'au prix de l'étude approfondie des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'intérieur de la matière active. Cette étude constitue une première étape dans la recherche des facteurs limitant le rendement énergétique de l'accumulateur au plomb. Un contrôle plus asservi de l'histoire de l'électrode par le biais de microprocesseurs, par exemple, et une étude de plaques de grandeur normale devrait rendre les résultats plus reproductibles.

L'étude à faible courant ainsi que dans le domaine des basses températures peut faire l'objet d'une étude indépendante dans la mesure où ils constituent des cas à part dans le cadre de cette étude. De plus, l'utilisation de l'accumulateur dans des conditions particulières de faibles régimes (cycles très longs de charge-décharge) et dans des environnements hostiles (climat froid) peut être envisagé dans le futur.

A N N E X E 1

Impédance d'un pore de longueur infinie

A) Réaction d'ordre 1

Nous considérons un pore cylindrique de longueur infinie. La réaction mise en jeu est la suivante



La concentration de l'espèce réagissante obéit à la deuxième loi de Fick et est régie par l'équation

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - KC(x) \quad (1)$$

où K est une constante cinétique

et $KC(x)$ définit le courant à travers les parois du pore $\phi(x)$

1. En régime stationnaire :

On impose les conditions aux limites suivantes

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{en } x = 0 & , C(x) = C_0 \\ \text{quand } x \rightarrow \infty & , C(x) \rightarrow 0 \end{array} \right.$$

et le profil de concentration stationnaire est déduit de l'équation (1)

$$C(x) = C_0 \exp(-x \sqrt{K/D}) \quad (2)$$

Le flux à l'entrée du pore est tel que

$$\begin{aligned} \phi_{st} &= \int_0^{\infty} \phi(x) dx = \int_0^{\infty} KC(x) dx \\ &= \int_0^{\infty} KC_0 \exp(-x \sqrt{K/D}) dx \\ &= C_0 \sqrt{KD} \end{aligned}$$

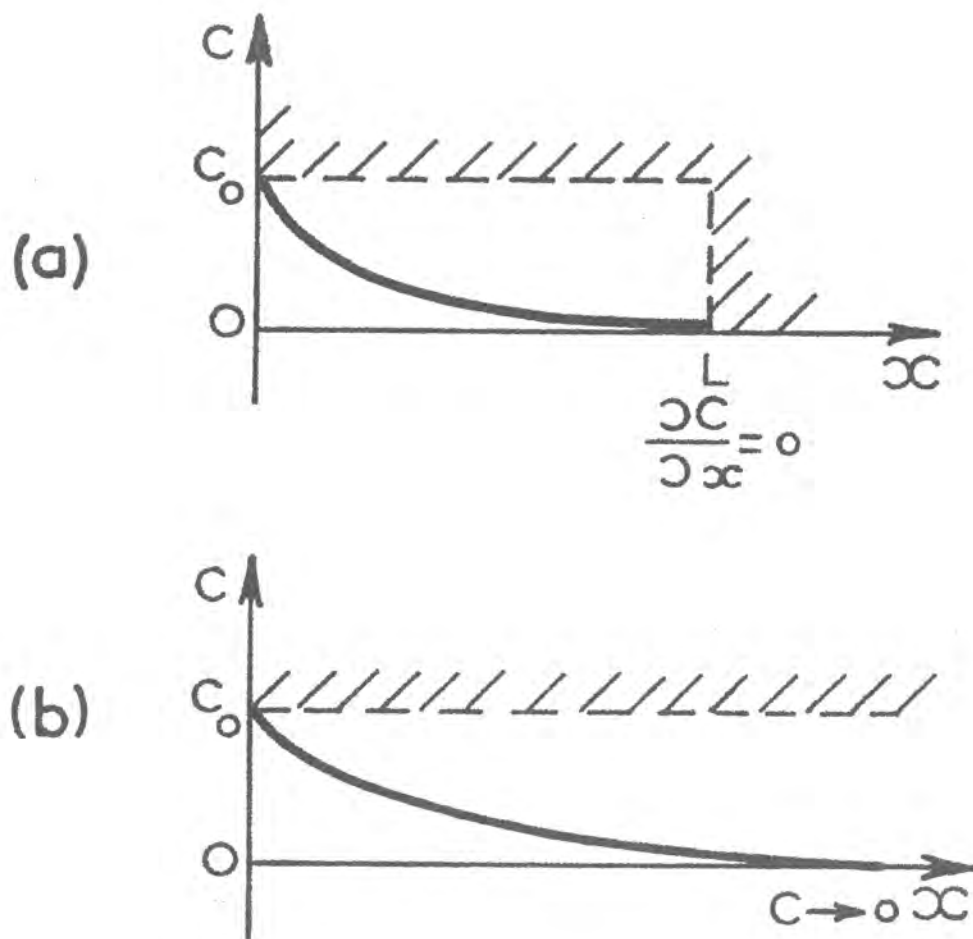


FIGURE 33 : Profil de concentration à l'intérieur d'un pore.
 (a) : pore de longueur finie L
 (b) : pore de longueur infinie.

ou autrement calculé; d'après la première loi de Fick

$$\phi_{st} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = C_0 \sqrt{KD} \quad (3)$$

En régime stationnaire, on peut donc évaluer le flux dans le pore en considérant ce qui se passe au point de vue diffusionnel en $x=0$. Ceci n'est plus exact en régime non-stationnaire et conduit Darby (7, 8) à une expression fautive de l'impédance liée à ce système.

2. En régime non-stationnaire

Lorsqu'on impose au système une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en courant $\Delta I = |\Delta I| \exp j\omega t$, les réponses en potentiel et en concentration sont telles que :

$$\begin{aligned} \Delta V &= |\Delta V| \exp j\omega t \\ \Delta C &= |\Delta C| \exp j\omega t \cdot F(x) \end{aligned}$$

L'équation (1) linéarisée devient

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} - K \Delta C - K' \Delta V C(x) \quad (4)$$

$$\text{où } K' = \frac{\partial K}{\partial V}$$

$$\text{soit } j\omega \Delta C = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} - K \Delta C - K' \Delta V C(x) \quad (5)$$

en remplaçant ΔC et ΔV par leurs valeurs et en éliminant $\exp j\omega t$ il vient :

$$(j\omega + K) |\Delta C| F(x) = D |\Delta C| \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} - K' C(x) |\Delta V| \quad (6)$$

c'est une équation différentielle du second ordre avec second membre non nul.

On pose

$$A = D |\Delta C|$$

$$\text{et } B = (j\omega + K) |\Delta C|$$

$$g(x) = K' C(x) |\Delta V|$$

nous avons alors :

$$A \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} - B F(x) = g(x)$$

La solution générale de l'équation homogène s'écrit

$$\lambda \exp \left(-x \sqrt{\frac{B}{A}} \right) + \mu \exp \left(x \sqrt{\frac{B}{A}} \right) \quad (7)$$

Une solution particulière de l'équation complète sera

$$F_0(x) = \frac{C(x) K' |\Delta V|}{A K/D - B} = - \frac{C(x) K'}{j\omega} \frac{|\Delta V|}{|\Delta C|} \quad (8)$$

La solution générale de l'équation complète sera

$$F(x) = \lambda \exp \left(-x \sqrt{\frac{B}{A}} \right) + \mu \exp \left(x \sqrt{\frac{B}{A}} \right) + F_0(x) \quad (9)$$

Les conditions aux limites suivantes donnent λ et μ

$$\left. \begin{array}{l} x = 0, \quad \Delta C = 0 \\ x \rightarrow \infty, \quad \Delta C \rightarrow 0 \end{array} \right\} \Leftrightarrow F(x) = 0$$

soit $\mu = 0$

$$\text{et } \lambda = - \frac{K' C_0 |\Delta V|}{j\omega |\Delta C|}$$

D'où l'expression de $F(x)$:

$$F(x) = - \frac{K' C_0 |\Delta V|}{j\omega |\Delta C|} \left(\exp - x \sqrt{\frac{B}{A}} + \exp - x \sqrt{\frac{K}{D}} \right) \quad (10)$$

L'admittance par unité de longueur du pore à l'abscisse x vaut :

$$\begin{aligned} a(x) &= \frac{\Delta I}{\Delta V} = \frac{zF \Delta(KC)}{\Delta V} \\ &= zF \frac{K' C(x) \Delta V + K \Delta C}{\Delta V} \\ &= zF \left(K' C(x) + K \frac{\Delta C}{\Delta V} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\frac{a(x)}{zF} = K' C(x) + K \frac{|\Delta C|}{|\Delta V|} F(x)$$

$$\frac{a(x)}{zF} = K' C(x) + \frac{KK' C_0}{j\omega} \left(\exp - x\sqrt{\frac{B}{A}} - \exp - x\sqrt{\frac{K}{D}} \right) \quad (12)$$

L'admittance totale du pore vaut donc

$$\frac{A}{zF} = \frac{1}{zF} \int_0^\infty a(x) dx = K' \int_0^\infty C(x) dx + \frac{KK' C_0}{j\omega} \int_0^\infty \left(\exp - x\sqrt{\frac{B}{A}} - \exp - x\sqrt{\frac{K}{D}} \right) dx$$

$$\text{soit } \frac{A(\omega)}{zF} = K' C_0 \sqrt{\frac{D}{K}} + \frac{KK' C_0}{j\omega} \left(\sqrt{\frac{A}{B}} - \sqrt{\frac{D}{K}} \right)$$

$$= K' C_0 \sqrt{\frac{D}{K}} + \frac{KK' C_0}{j\omega} \left(\sqrt{\frac{D}{j\omega + K}} - \sqrt{\frac{D}{K}} \right)$$

$$\frac{A(\omega)}{zF} = K' C_0 \sqrt{\frac{D}{K}} \left[1 + \frac{K}{j\omega} \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{j\omega}{K} + 1}} - 1 \right) \right] \quad (13)$$

(i) La limite à fréquence infinie de l'admittance donne la résistance de transfert du pore de longueur infinie.

$$\text{quand } \omega \rightarrow \infty, \quad \frac{A}{zF} \rightarrow \frac{1}{zFR_t} = K' C_0 \sqrt{\frac{D}{K}} \quad (14)$$

(ii) La limite à fréquence nulle de l'admittance donne la résistance de polarisation.

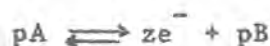
quand $\omega \rightarrow 0$, $\left(\frac{j\omega}{K} + 1 \right)^{-1/2} \approx 1 - \frac{j\omega}{2K}$ et le terme entre crochets de l'expression de l'admittance équivaut à $\frac{1}{2}$

$$\text{alors } A(\omega=0) = \frac{1}{R_p} = zF \frac{K' C_0}{2} \sqrt{\frac{D}{K}} \quad (15)$$

On retrouve bien la dérivée du flux par rapport au potentiel; d'après (14) et (15), nous avons l'égalité

$$\boxed{R_p = 2 R_t} \quad (16)$$

B) Réaction d'ordre $p \neq 1$



L'équation régissant la concentration de l'espèce réagissante est du type

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = K C^p \quad (17)$$

L'intégration se fait en posant $\frac{dC}{dx} = s$

$$\text{soit } \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{ds}{dx} = \frac{ds}{dC} \cdot \frac{dC}{dx}$$

Une première intégration donne :

$$s^2 = \frac{2K}{D} \int C^p dp + C_1 = \left(\frac{dC}{dx}\right)^2 \quad (18)$$

et une seconde intégration :

$$x + C_2 = \int \frac{1}{\sqrt{\frac{2K/D}{p+1} C^{p+1} + C_1}} dC \quad (19)$$

Pour $C_1 \neq 0$, l'équation n'a, en général, pas de solution analytique.

Le cas traité par Darby (8) correspond au cas où $C_1 = 0$; $C, \frac{dC}{dx} \rightarrow 0$ quand $x \rightarrow 0$

et conduit au pore de longueur infinie.

$$C(x) = \left[(x + C_2) (p-1) \sqrt{\frac{K/D}{2(p+1)}} \right]^{2/1-p} \quad (20)$$

C_2 est fixée par la condition $C = C_0$ en $x = 0$:

$$C_0 = \left[C_2 (p-1) \sqrt{\frac{K/D}{2(p+1)}} \right]^{2/1-p}$$

$$\text{soit } C_2 = \frac{C_0^{(1-p)/2}}{(p-1) \sqrt{\frac{K/D}{2(p+1)}}} \quad (21)$$

D'où l'expression de $C(x)$

$$C(x) = \left[\left(x + \frac{C_0^{(1-p)/2}}{(p-1) \sqrt{\frac{K/D}{2(p+1)}}} \right)^{p-1} \sqrt{\frac{K/D}{2(p+1)}} \right]^{2/(1-p)}$$

$$C(x) = C_0 \left((p-1) \sqrt{\frac{K C_0^{p-1}}{D 2(p+1)}} x + 1 \right)^{2/(1-p)} \quad (22)$$

Dans la mesure où l'on peut encore définir une profondeur de pénétration, elle diminue quand C_0 augmente (effet non-linéaire).

Le calcul de l'impédance ne donne pas de solution analytique. L'approximation préconisée par Darby n'est pas satisfaisante. Elle consiste à prendre une approximation linéaire du profil de concentration au voisinage de $x = 0$. On a vu précédemment que contrairement à Darby, l'impédance ne dépend pas uniquement du profil de $C(x)$ au voisinage de $x = 0$.

Il est cependant possible de calculer R_t et R_p sans avoir une expression de l'impédance. En effet, si l'on considère l'expression :

$$j\omega\Delta C = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - K\Delta C - K'C(x) \Delta V$$

elle devient dans le cas d'une réaction d'ordre $p \neq 1$

$$j\omega\Delta C = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} - pK C^{p-1} \Delta C - K' C^p \Delta V \quad (23)$$

et l'expression de l'admittance par unité de longueur de pore est :

$$\frac{a(x)}{zF} = C^p K' + K p C^{p-1} \left| \frac{\Delta C}{\Delta V} \right| F(x) \quad (24)$$

$\left| \frac{\Delta C}{\Delta V} \right| F(x)$ tend vers zéro quand ω tend vers l'infini,

$$\text{d'où : } \frac{1}{R_t} = zF K' \int_0^\infty C^p dx \quad (25)$$

$$\text{et } \frac{1}{R_p} = zF \frac{d}{dV} D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (26)$$

$$\frac{1}{zFR_t} = K' C_o^p \frac{1-p}{1+p} \sqrt{\frac{2D(p+1)}{K C_o^{p-1}}} \left[(p-1) \sqrt{\frac{K C_o^{p-1}}{2D(p+1)}} x + 1 \right]_{x=0}^{\frac{2p}{1-p} + 1}$$

$$= K' C_o^p x \Big/ \left((p+1) \sqrt{\frac{K C_o^{p-1}}{2D(p+1)}} \right)$$

$$\frac{1}{zFR_t} = 2 K' C_o^{-\frac{p-1}{2}} + 1 \sqrt{\frac{D}{2K(p+1)}} \quad (27)$$

et

$$\frac{1}{zFR_p} = C_o^{-\frac{p-1}{2}} + 1 K' \sqrt{\frac{D}{2K(p+1)}} \quad (28)$$

d'où

$$\boxed{R_p = 2 R_t} \quad (29)$$

Dans le cas d'un pore de longueur infinie, cette égalité est valable quelle que soit l'ordre p de la réaction

ANNEXE 2

Impédance d'un pore de longueur finie L

Nous considérons un pore cylindrique de longueur L. La réaction considérée est du type

$$A \rightarrow ze^- + B$$

La concentration de l'espèce réagissante est régie par l'équation suivante connue sous le nom de seconde loi de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - KC \quad (1)$$

où K est une constante de vitesse (pseudo-homogeneous).

KC représente le courant traversant les parois du pore.

1. En régime stationnaire:

Si l'on considère que la diffusion est linéaire suivant l'axe du pore, on impose les conditions aux limites suivantes

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 & \text{en } x = L \\ C(x) = C_0 & \text{en } x = 0 \end{cases} \quad (2)$$

les conditions aux limites et l'équation (1) donnent le profil de concentration stationnaire

$$C(x) = C_0 \frac{\text{ch}(x-L) \sqrt{K/D}}{\text{ch } L \sqrt{K/D}} \quad (3)$$

et le flux à l'entrée peut être calculé :

$$\phi_{st} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = DC_0 \text{th } L \sqrt{K/D} \quad (4)$$

2. En régime non-stationnaire:

Pour une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en courant

$$\Delta I = |\Delta I| \exp j\omega t \quad (5)$$

nous avons les réponses en potentiel et en concentration suivantes

$$\Delta V = |\Delta V| \exp j\omega t \quad (6)$$

$$\Delta C = |\Delta C| \exp j\omega t \times F(x) \quad (7)$$

2.1. Expression du profil de concentration non-stationnaire

$F(x)$ est le profil de concentration en régime non-stationnaire, l'équation (7) est à variables séparées.

L'équation (1) devient

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} - K \Delta C - K' C(x) \Delta V \quad (8)$$

avec $K' = \frac{\partial K}{\partial V}$

et l'équation (7) se réécrit

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = |\Delta C| j\omega \exp j\omega t \cdot F(x) = j\omega \Delta C \quad (9)$$

soit en combinant les équations (8) et (9) et en éliminant $\exp j\omega t$:

$$(K + j\omega) |\Delta C| F(x) = D |\Delta C| \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} - K' C(x) |\Delta V| \quad (10)$$

On pose $A = D |\Delta C|$ et $B = (j\omega + K) |\Delta C|$ et l'équation (10) se réécrit :

$$\begin{aligned} B F(x) &= A F''(x) - K' C(x) |\Delta V| \\ A F''(x) - B F(x) &= K' C(x) |\Delta V| \end{aligned} \quad (11)$$

C'est une équation différentielle du second ordre avec second membre. La solution générale de l'équation homogène s'écrit :

$$\lambda \exp(-x \sqrt{B/A}) + \mu \exp(x \sqrt{B/A})$$

On cherche une solution particulière de l'équation sans second membre.

$$F_o(x) = \frac{K'C(x) \frac{|\Delta V|}{\Delta C}}{AK/D - B} = -K' \frac{|\Delta V|}{\Delta C} \cdot \frac{C(x)}{j\omega} \quad (12)$$

La solution générale de l'équation complète est alors

$$F(x) = \lambda \exp(-x\sqrt{B/A}) + \mu \exp(x\sqrt{B/A}) + \frac{K'C(x) \frac{|\Delta V|}{\Delta C}}{AK/D - B} \quad (13)$$

Les constantes λ et μ sont déterminées par les conditions aux limites :

$$a) \Delta C = 0 \quad \text{en} \quad x = 0$$

$$\text{soit } 0 = |\Delta C| \exp j\omega t \cdot F(0) \Leftrightarrow F(0) = 0$$

$$\text{et } \lambda + \mu - \frac{K'C_o \frac{|\Delta V|}{\Delta C}}{j\omega} = 0 \quad (14)$$

$$b) \frac{d\Delta C}{dx} = 0 \quad \text{en} \quad x = L$$

$$\text{soit } 0 = |\Delta C| \exp j\omega t \left(\frac{\partial F(x)}{\partial x} \right)_{x=L} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial F(x)}{\partial x} \right)_{x=L} = 0$$

$$\text{et } \frac{\lambda}{\mu} = \exp(2L\sqrt{B/A}) \quad (15)$$

Les équations (14) et (15) donnent :

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{K'C_o \frac{|\Delta V|}{\Delta C}}{j\omega} \times \frac{\exp(L\sqrt{B/A})}{2 \operatorname{ch}(L\sqrt{B/A})} \\ \mu &= \frac{K'C_o \frac{|\Delta V|}{\Delta C}}{j\omega} \times \frac{\exp(-L\sqrt{B/A})}{2 \operatorname{ch}(L\sqrt{B/A})} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

D'où l'expression de la solution générale de l'équation complète

$$F(x) = \frac{K'C_o \frac{|\Delta V|}{\Delta C}}{j\omega} \frac{\exp((L-x)\sqrt{B/A})}{2 \operatorname{ch}(L\sqrt{B/A})} + \frac{K'C_o \frac{|\Delta V|}{\Delta C}}{j\omega} \frac{\exp((x-L)\sqrt{B/A})}{2 \operatorname{ch}(L\sqrt{B/A})} + F_o(x)$$

$$F(x) = \frac{K'C_o \frac{|\Delta V|}{\Delta C}}{j\omega} \left[\frac{\operatorname{ch}(x-L) \sqrt{B/A}}{\operatorname{ch} L\sqrt{B/A}} - \frac{\operatorname{ch}(x-L) \sqrt{K/D}}{\operatorname{ch} L\sqrt{B/A}} \right] \quad (17)$$

2.2. Calcul de l'impédance

L'admittance par unité de longueur et de section de pore (en $\Omega^{-1} \text{ m}^{-2}$) est :

$$a(x) = zF \frac{\Delta(KC)}{\Delta V} \quad (18)$$

soit
$$\frac{a(x)}{zF} = K'C + K \left| \frac{\Delta C}{\Delta V} \right| F(x)$$

$$\frac{a(x)}{zF} = K'C(x) + \frac{KK'C_0}{j\omega} \frac{\text{ch}(x-L)\sqrt{B/A}}{\text{ch } L \sqrt{B/A}} - \frac{\text{ch}(x-L)\sqrt{K/D}}{\text{ch } L \sqrt{K/D}}$$

D'où l'admittance totale :

$$\frac{A}{zF} = \frac{1}{zF} \int_0^L a(x) dx = K' \int_0^L C(x) dx + \frac{KK'C_0}{j\omega} \int_0^L \left[\frac{\text{ch}(x-L)\sqrt{B/A}}{\text{ch } L \sqrt{B/A}} - \frac{\text{ch}(x-L)\sqrt{K/D}}{\text{ch } L \sqrt{K/D}} \right] dx$$

$$\frac{A}{zF} = K'C_0 \sqrt{D/K} \text{th } L \sqrt{K/D} + \frac{KK'C_0}{j\omega} (\sqrt{A/B} \text{th } L \sqrt{B/A} - \sqrt{D/K} \text{th } L \sqrt{K/D}) \quad (19)$$

i) La limite à fréquence infinie de l'admittance donne la résistance de transfert :

$$\text{quand } \omega \rightarrow \infty, \quad \frac{A}{zF} \rightarrow \frac{1}{R_t zF} = K'C_0 \sqrt{D/K} \text{th } L \sqrt{K/D} \quad (20)$$

on remarque que lorsque $L \rightarrow \infty$, $\frac{1}{R_t} \rightarrow K'C_0 \sqrt{D/K} zF$,

on retrouve l'expression de R_t pour un pore infini.

ii) La limite à fréquence nulle donne la résistance de polarisation :

$$\text{quand } \omega \rightarrow 0, \quad \frac{A}{zF} \rightarrow \frac{1}{zFR_p} \quad (21)$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (19) tend vers zéro quand ω tend vers zéro. On recherche son équivalent au voisinage de zéro :

on développe $\sqrt{\frac{A}{B}} \operatorname{th} L\sqrt{\frac{B}{A}} \approx \sqrt{\frac{D}{K}} (1 - \frac{j\omega}{2K}) \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} (1 + \frac{j\omega}{2K})$

$$\approx \sqrt{\frac{D}{K}} (1 - \frac{j\omega}{2K}) \left[\frac{\operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} + \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} \frac{j\omega}{2K}}{1 + \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} \frac{j\omega}{2K}} \right]$$

la parenthèse est donc équivalente à :

$$\sqrt{\frac{D}{K}} (1 - \frac{j\omega}{2K}) (\operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} + \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} \frac{j\omega}{2K}) - \sqrt{\frac{D}{K}} \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} (1 + \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} \frac{j\omega}{2K} \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}})$$

$$= L \frac{j\omega}{2K} - \sqrt{\frac{D}{K}} \frac{j\omega}{2K} \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} - L \frac{j\omega}{2K} \operatorname{th}^2 L\sqrt{\frac{K}{D}} - \epsilon(\omega^2)$$

$$= \frac{j\omega}{2K} (-L \operatorname{th}^2 L\sqrt{\frac{K}{D}} - \sqrt{\frac{D}{K}} \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} + L)$$

d'où l'admittance totale à fréquence nulle :

$$A(\omega=0) = \frac{1}{R_p} = zF K' C_o \sqrt{\frac{D}{K}} \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} + zF \frac{K' C_o}{2} (L - \sqrt{\frac{D}{K}} \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} - L \operatorname{th}^2 L\sqrt{\frac{K}{D}})$$

$$= \frac{1}{R_e} - \frac{1}{2R_t} + \frac{zFK'C_o L}{2} (1 - \operatorname{th}^2 L\sqrt{\frac{K}{D}})$$

$$A(\omega=0) = \frac{1}{R_p} = \frac{1}{2R_t} + \frac{zFK'C_o L}{2} (1 - \operatorname{th}^2 L\sqrt{\frac{K}{D}}) \quad (22)$$

cette équation montre que : $\frac{1}{R_p} > \frac{1}{2R_t}$, ce qui équivaut

$$\text{à } R_p < 2R_t \quad (23)$$

il se pose le problème de la valeur de R_p par rapport à R_t , tout dépend du signe de

$$(L - \sqrt{\frac{D}{K}} \operatorname{th} L\sqrt{\frac{K}{D}} - L \operatorname{th}^2 L\sqrt{\frac{K}{D}}).$$

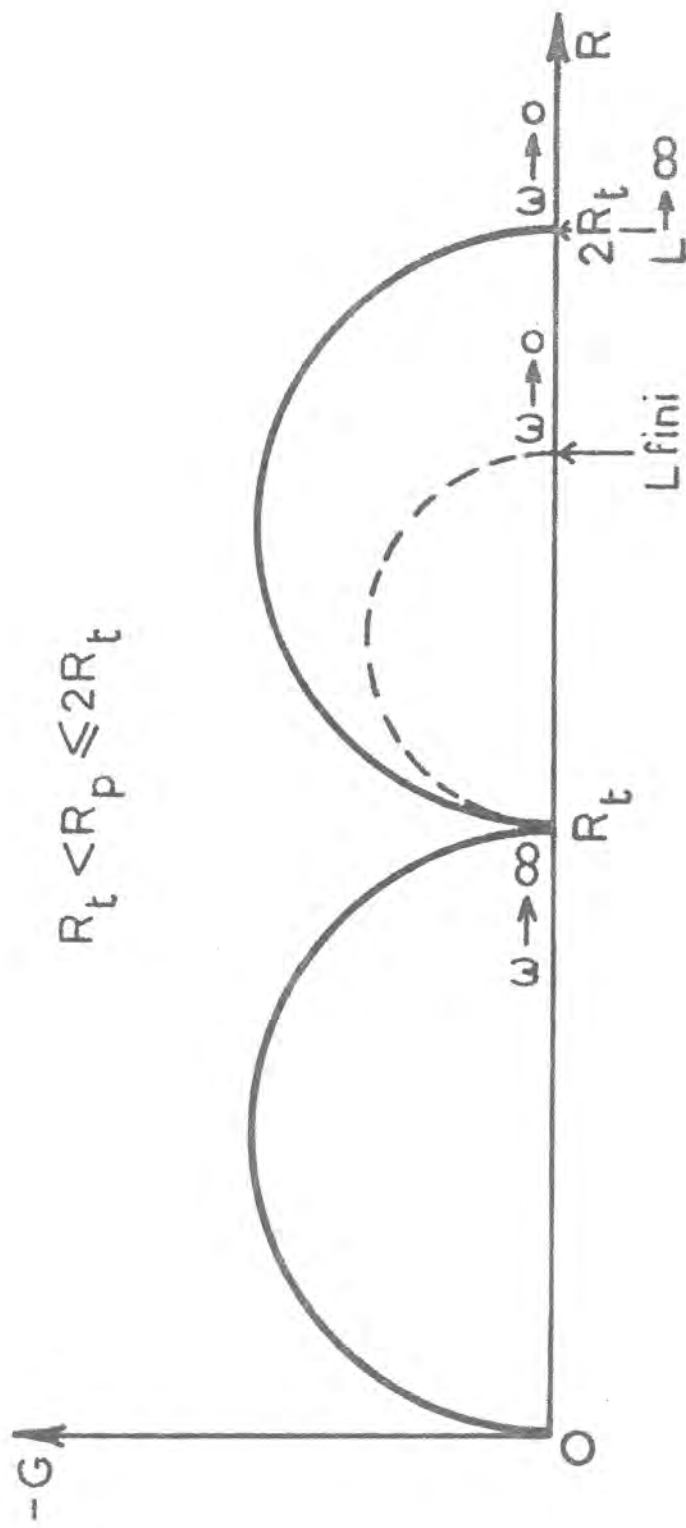


FIGURE 34 : Diagramme d'impédance théorique relatif à un pore cylindrique de longueur L finie ou infinie (R_t = résistance de transfert, R_p = résistance de polarisation).

En multipliant par $\sqrt{\frac{K}{D}}$, il vient :

$$\begin{aligned} & (L\sqrt{\frac{K}{D}} - \text{th } L\sqrt{\frac{K}{D}} - L\sqrt{\frac{K}{D}} \text{th}^2 L\sqrt{\frac{K}{D}}) \\ & = (X - \text{th } X - X \text{th}^2 X) \text{ en posant } X = L\sqrt{\frac{K}{D}} \end{aligned}$$

(X est sans dimension)

quand $X = 0$, cette quantité est nulle, on montre que sa dérivée par rapport à X est négative pour tout $X > 0$ donc la quantité est toujours négative, on aura toujours :

$$\frac{1}{R_p} < \frac{1}{R_t} \quad \text{soit :} \quad R_p > R_t \quad (24)$$

les équations (23) et (24) montrent que :

$$\boxed{R_t < R_p < 2R_t} \quad (25)$$

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - D.D. MAC DONALD, Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, N.Y., (1977).
- 2 - I. EPELBOIN, C. GABRIELLI and M. KEDDAM, Comprehensive Treatise on Electrochemistry, (J. O'M. Bockris, B.E. Conway and E. Yeager, Eds), Plenum Press, N.Y.
- 3 - E. WILLIHNGANZ, J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 99.
- 4 - K.J. EULER end K. DEHMELT, Z. Elektrochem, 61 (1957) 1200.
- 5 - J.J. LANDER and E.E. NELSON, J. Electrochem.Soc., 107 (1960) 722.
- 6 - F. GUTMANN, *ibid*, 112 (1965) 94.
- 7 - R. DARBY, *ibid*, 113 (1966) 392.
- 8 - R. DARBY, *ibid*, 113 (1966) 496.
- 9 - S. SATHYANARAYANA, S. VENUGOPALAN, and M.L. GOPIKANTH, J. Appl. Electrochem., 9 (1979) 125.
- 10 - M.L. GOPIKANTH, S. SATHYANARANAYA, *ibid*, 9 (1979) 369).
- 11 - S.G. CARAGARATNA and N.A. HAMPSON, Surface Techn., 5 (1977) 163.
- 12 - P. CASSON, N.A. HAMPSON and M.J. WILLARS, J. Electroanal Chem., 97 (1979) 21.
- 13 - N.A. HAMPSON, S. KELLY and K. PETERS, J. Appl. Electrochem., 11 (1981) 751.
- 14 - N.A. HAMPSON, S. KELLY and K. PETERS, *ibid*, 11 (1981) 765.
- 15 - C. LAZARIDES and N.A. HAMPSON, Surface Techn., 16 (1982) 255.

- 16 - C. LAZARIDES and N.A. HAMPSON, *ibid*, 17 (1982) 139.
- 17 - N.A. HAMPSON and C. LAZARIDES, *ibid*, 17 (1982) 205.
- 18 - N.A. HAMPSON, C. LAZARIDES, A.C. TYRRELL and R. LEEK, *ibid*, 15 (1982) 167.
- 19 - I. EPELBOIN, M. KEDDAM, Z. STOYNOV et H. TAKENOUTI, Réunion de l'International Society of Electrochemistry, Varna, (1977) Extended abstracts n°4, pp. 24 .
- 20 - M. KEDDAM, Z. STOYNOV and H. TAKENOUTI, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1977) 539.
- 21 - C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI and N. YAHCHOUCHI, Réunion de l'Electrochemical Society of America, Extended Abstracts n°5, pp. 20, Denver, (1981).
- 22 - N. YAHCHOUCHI, Thèse D.I., Université P. et M. Curie, Paris, (1981).
- 23 - E.M. STROCHKOVA, K.V. RYBALKA and D.I. LEIKIS, *Soviet Electrochem.*, 11 (1975) 1439.
- 24 - K.V. RYBALKA and E.M. STROCHKOVA, *ibid*, 13 (1977) 1344.
- 25 - B.N. KABANOV, K.V. RYBALKA and V.S. SHALDAEV, *ibid*, 14 (1978) 776.
- 26 - A.N. FLEMING, J.A. HARRISON and J.M. PONSFORD, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 1371.
- 27 - R. TAYLOR, J.J. CARR and N.A. HAMPSON, *J. Electroanal. Chem.*, 27 (1970) 201.
- 28 - S.G. CARAGARATNA and N.A. HAMPSON, *ibid*, 86 (1978) 361.
- 29 - S. KELLY, N.A. HAMPSON and S.A.G.R. KARUNATHILAKA, *Surface Techn.*, 13 (1981) 349.
- 30 - J.P. CANDY, P. FOUILLOUX, M. KEDDAM and H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1029.
- 31 - J.P. CANDY, P. FOUILLOUX, C. GABRIELLI, M. KEDDAM and H. TAKENOUTI, *Compte-rendu Acad. Sci.*, 285 (1977) 463.

- 32 - R. de LEVIE, dans *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, édité par P. Delahay, vol. 6, (1966), Interscience, N.Y.
- 33 - N.S. DANIEL'BEK, *Zh. Fiz. Khim.* 22 (1948) 697.
- 34 - A.N.F. FRUMKIN, *ibid*, 23 (1949) 1477.
- 35 - C.W. TOBIAS and L.G. AUSTIN, *Electrochim. Acta*, 14 (1969) 639.
- 36 - J. NEWMAN and C.W. TOBIAS, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 1183.
- 37 - W.G. SUNU and D.N. BENNION, *ibid*, 127 (1980) 2007 - 2025.
- 38 - J. NEWMAN, J.S. DUNNING and D.N. BENNION, *ibid*, 120 (1973) 906.
- 39 - A. WINSEL, *Z. Elektrochem.*, 66 (1962) 287.
- 40 - H. KEISER, K.D. BECCU and M.A. GUTJAHR, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 1391.
- 41 - J.P. CANDY, P. FOUILLOUX, M. KEDDAM and H. TAKENOUTI, *ibid*, 27 (1982) 1585.
- 42 - Z. STOYNOV and B. SAVOVA, *J. Electroanal. Chem.*, 112 (1980) 157.
- 43 - C. GABRIELLI, Thèse d'Etat, Université P. et M. Curie, Paris, (1973).
- 44 - H. GERISCHER and W. MEHL, *Z. Elektrochem.*, 59 (1955) 1049.
- 45 - H. BODE, *Lead Acid Batteries*, The Electrochemical Society Series, J. Wiley Interscience, (1977), N.Y.
- 46 - J. JACQUELIN, Rapport interne C.G.E., Sept. 82, Marcoussis.
- 47 - A. LEMAIGRE, Thèse en préparation, Paris?
- 48 - E. LEVART, D. SCHUHMAN, Q. CONTAMIN et M. ETMAN, *J. Electroanal. Chem.*, 70 (1976) 117.

- 49 - P. LORBEER and W.J. LORENZ, *Coros. Sci.*, 20 (1980) 405.
- 50 - W. SCHMICKLER, *Electrochim. Acta*, 20 (1975) 137.
- 51 - I. EPELBOIN and M. KEDDAM, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1052.
- 52 - Won G. SUNU and B.W. BURROWS, *ibid*, 129 (1982) 688.