

République Algérienne Démocratique et Populaire.

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.



Ecole Nationale Polytechnique.

Département de Métallurgie.

**Projet de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en
métallurgie.**

Etude du comportement des matériaux d'une
batterie solaire en Plomb/acide dans un essai
de vieillissement accéléré pour déterminer sa
durée de vie

Proposé par :

Dr. KASSER Madjid

Co-encadré par :

Dr. MERROUCHE Walid

Réalisé par :

ZEHRI Abdelhafid

Soutenue devant le jury composé de :

- **Dr. DAIMMELLAH.A**
- **PhD. KASSER. M**
- **Dr.KECHOUD.N**
- **Dr. MERROUCHE.W**

Professeur à l'ENP (président)
Professeur à l'ENP (encadreur)
Professeur à l'ENP (examinatrice)
**Doctorant au Centre de Développement des énergies
renouvelables (examinateur)**

Juin 2013

Dédicaces

Je voudrais avoir une pensée à travers ce travail à tous ceux qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui, à tous qui ont cru en moi, et qui comme 'la culture', sont restés, lorsque les autres sont partis

A mon adorable mère & cher père, pour leurs sacrifices

A mes frères, ma sœur & ma belle-sœur, pour leurs soutiens

A mes amies, pour leurs présences

Vous faites de la vie une raison qui mérite d'être vécue

Que DIEU vous garde

Hafid.

Remerciements

On entend souvent dire qu'un travail de recherche est le fruit d'une collaboration, et ce n'est qu'en faisant de la recherche, que l'on se rend vraiment compte !

Pour remercier, je ne pourrai que commencer par remercier ALLAH LE TOUT PUISSANT pour ses bienfaits, et d'avoir mis sur mon chemin les gens en qui j'ai trouvé l'aide et la sympathie afin de mener à bien ce travail. Gloire et louange à DIEU LE TOUT MISERICORDIEUX, LE TRES MISERICORDIEUX.

Un très grand merci à Mr. Madjid KASSER qui m'a soutenue tout au long de cette période, pour ces précieux conseils et riches informations. Merci monsieur pour la confiance que tu m'as témoignée, pour la grande liberté que vous m'avez accordé afin mener à bien ce travail.

Un très grand merci aussi à Mr. MERRCOUCHE Walid pour le très bon encadrement de cette thèse. Vous avez su m'aider à gérer le quotidien depuis le début de la thèse, j'ai trouvé en vous la force, le courage et le sens du partage grâce auxquels j'ai pu aboutir à cette thèse.

Je voudrai aussi remercier le personnel du Centre de Développement des Energies Renouvelables (Bouzereah), notamment Mr. Kaci et Mr Faouzi pour leurs aides et leurs sympathies. Je remercierai aussi le personnel de la Base Centrale Logistique (Blida), Mr. Rouania, Abdelkader, et tout le personnel pour leurs aides et leurs sens du partage. Je remercierai aussi le personnel de la société ALTUMET (REGHAIA), Mr. SELMOUNE, Mr Abdelkarim et tout le personnel pour leurs aides, leurs sympathies et le sens du partage dont ils ont fait preuve.

Merci à toute les gens qui ont, de près ou de loin, participé à ce travail. Merci à Ami Saïd, Ami Baaziz, Ali, Samir, Ami Salah, Mme ADROUCHE, Mr TEHMI, Mme BOUTEMINE, et pardon à ceux qui ne trouvent pas leurs noms ici et qui pourtant me sont chers.

Je ne pourrai conclure ces remerciements sans avoir une profonde pensée à tous mes professeurs, allant de ceux qui m'ont appris à lire et à écrire, à compter et à m'exprimer jusqu'à ceux qui m'ont permis de comprendre la matière.

Aux jurés qui ont accepté de juger ma thèse, qu'ils trouvent ici mes respectueux remerciements.

Merci à tous

Table des matières

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre zéro : Système photovoltaïque autonome, constituants et principe de fonctionnement

INTRODUCTION GENERALE.....	1
1. TYPE D'INSTALLATION PHOTOVOLTAÏQUE.....	4
2. COMPOSANT DU SYSTEME PHOTOVOLTAÏQUE AUTONOME	4
2.1. PANNEAUX PHOTOVOLTAÏQUES	5
2.2. LES BATTERIES	7
2.3. LE RÉGULATEUR DE CHARGE	7
2.4. ONDULEUR ET CONVERTISSEUR	8
2.5. AUTRES COMPOSANTS DE BASE.....	8
2.6. RÉCEPTEUR POUR SYSTÈME AUTONOME	8
3. CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE	9
3.1. NOTION DE SEMI-CONDUCTEUR	9
3.2. INTERACTION RAYONNEMENT MATIÈRE	9
3.3. STRUCTURE D'UN PANNEAU PHOTOVOLTAÏQUE	10
3.4. DOPAGE DU SILICIUM	11
3. PRINCIPE DE LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE :	11

Chapitre I: Introduction aux accumulateurs électrochimique, types, constituant et principe de fonctionnement

1. HISTORIQUE DES BATTERIES RECHARGEABLES :	14
2. QU'EST-CE QUE C'EST UNE BATTERIE ?	15
3. TYPES DE BATTERIES.....	15
3. A. BATTERIE PRIMAIRE	16
3. B. BATTERIES SECONDAIRES	16
4. BATTERIE AU PLOMB/ACIDE	19
4.1 COMPOSANT D'UNE BATTERIE AU PLOMB/ACIDE :	20
4.2. FABRICATION D'UNE BATTERIE	21

Chapitre II: Etude électrochimique et principe de fonctionnement

1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE	28
1.1. LA TENSION AUX BORNES DE LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE	28
1.1.A. ÉTUDES DE L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE	28
1.1.B. ÉTUDE CINÉTIQUE	30
1.2. LOI DE FARADAY	32
2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN ACCUMULATEUR AU PLOMB/ACIDE:.....	33
2.1. RÉACTIONS PRINCIPALES	34
2.2. RÉACTIONS PARASITES	36

3. VARIATION DE LA TENSION PENDANT UN CYCLE DE CHARGE/DECHARGE :	37
3.1. LA TENSION DE DÉCHARGE	37
3.1. LA TENSION DE CHARGE	38
4. DESCRIPTION DE LA CHARGE/DECHARGE	38
4.1. QUE SE PASSE-T-IL LORS DE LA CHARGE ?	38
4.2. QUE SE PASSE-T-IL PENDANT LA DÉCHARGE ?	39

Chapitre III: batterie dans un système PV, paramètres électriques et mécanismes de dégradation

1. PARAMETRES ELECTRIQUES	41
2. CHARGE D'UNE BATTERIE	46
3. LA BATTERIE DANS UN SYSTEME PHOTOVOLTAÏQUE	47
3.A. CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES	47
3.B. CONTRAINTES OPÉRATOIRES	47
4. MODES DE DEGRADATION DES ACCUMULATEURS AU PB/ACIDE	48
5. MECANISMES DE DEGRADATION DES BATTERIES DANS LES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES AUTONOMES :	49
5.1. LA SULFATATION	50
5.2. CORROSION DE LA GRILLE POSITIVE	53
5.3. STRATIFICATION DE L'ACIDE	55
5.4. PERTE DE LA MASSE ACTIVE	57
5.5. AUTRES PHÉNOMÈNES	58
6. PARAMETRES FONCTIONNELS A L'ORIGINE DES MECANISMES DE DEGRADATIONS :	58

Chapitre IV: Essais de vieillissements, procédures de test & résultats

1. CYCLE DE VIE D'UNE BATTERIE	61
2. POURQUOI RECOURIR A CES TESTS ?	61
3. PROCEDURE DE TEST DE VIEILLISSEMENT ACCELERE	62
3.1. TEST DE CYCLAGE STANDARD DE L'IEC (INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMISSION):	62
3.2. CYCLE STANDARD DU TEST NF C 58-510	63
3.3. TEST DE CYCLAGE PPER (RURAL ELECTRIFICATION PLAN IN MOROCCO) :	66
3.4. TEST DE CYCLAGE QUALIBAT (QUIKCR ASSESMENT OF LIFETIME AND OTHER CHARACTERISTICS OF PV BATTERIES) .	67
3.5. TEST DE CYCLAGE AUTOUR DE 10% SOC	69
3.6. TEST DE CYCLAGE AUTOUR DE 40% DE SOC :	71
3.7. TEST DE CYCLAGE DRE (DECENTRALISED RURAL ELECTRIFICATION) :	73
4. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTES PROCEDURES DE TEST APPLIQUEES AUX BATTERIES SOLAIRES : .	74

DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V: Bancs d'essais et techniques d'analyses

1. Essai de vieillissement	79
1.1 PRÉSENTATION DE L'APPAREILLAGE DE L'ESSAI	79

1.2. DISPOSITIF DU TEST	81
2. ETUDE DES MECANISMES DES DEGRADATIONS.....	81
2.1. ANALYSE EN MICROSCOPIE OPTIQUE	81
2.2. ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE	82
2.3. ANALYSE CHIMIQUE PAR ABSORPTION ATOMIQUE.....	83
2.4. RADIOGRAPHIE 'X'	84
2.5. PESÉE :	84

Chapitre VI: résultats & interprétations

1. ESSAI DE VIEILLISSEMENT ACCELERE :	86
2. ANALYSE DES BATTERIES :	87
2.1 OUVERTURE DES BATTERIES.....	92
2.2. ANALYSE DES CONSTITUANTS DES BATTERIES :	94
A. MATÉRIAUX DES ÉLECTRODES	94
B. MÉCANISMES DE DÉGRADATION	97
B.1. SULFATATION IRRÉVERSIBLE	97
B.2. LA CORROSION DE LA GRILLE POSITIVE	100
B.3 LA STRATIFICATION DE L'ÉLECTROLYTE :	105
B.4. RAMOLLISSEMENT ET PERTE DE LA MATIÈRE ACTIVE :	105
Conclusion générale.....	108
Références bibliographiques.....	110

Liste des figures

Première partie : Synthèse bibliographique

Figure n°01 : représentation schématique d'un système photovoltaïque.....	5
Figure n°02 : Silicium tétravalent.....	6
Figure n°03 : Types de panneau en Si, (a) monocristallin; (b) polycristallin; (c) amorphe	6
Figure n°04 : types de cellule photovoltaïque développés pour l'usage solaire.....	7
Figure n°05 : définition du point de puissance maximale sur la courbe $i=f(V)$	8
Figure n°06 : un module est un ensemble de cellules photovoltaïque	9
Figure n°7. structure en bandes pour les différents types de matériaux.....	9
Figure n°08 : spectre de la lumière du soleil (sunlight) entre 320 et 820nm.....	10
Figure n°09 : constituants d'une cellule photovoltaïque.....	11
Figure n°10 : Silicium dopé, et jonction créée par assemblage des couches N et P.....	11
Figure n°11 : principe de la conversion photovoltaïque.....	12
Figure I.1 : Premiers accumulateurs électrochimique, à gauche, pile de Volta, à droite pile de Daniell.....	14
Figure I.2 : faisceau de cellules montées aléatoirement dans une batterie à plaques planes.....	19
Figure I.3 : Connexion réalisée entre les plaques de même polarité, séparées par un isolant.....	20
Figure I.4 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert.....	20
Figure I.5 : a- plaque positive plane, b- plaque positive de forme tubulaire.....	21
Figure I.6 : étapes de fabrication d'un accumulateur au Plomb.....	22
Figure I.7 : grille constituant les électrodes positives et négatives.....	23
Figure I.8 : plaques d'électrodes, chargées par des matières actives.....	23
Figure II.9 : plaque positive insérée dans un sac en polyéthylène afin de l'isoler électriquement..	24
Figure I.11 : connexion des plaques et des fiscaux pour augmenter la capacité et la tension.....	25
Figure I.12 : vue éclatée d'une batterie du type ouverte.....	26
Figure II.1 : diagramme E-pH du système Plomb/eau.....	30
Figure II.2 : le courant d'échange présent lors des réactions d'oxydoréductions.....	30
Figure II.3 : énergie d'activation d'une réaction entre deux états d'équilibre.....	31
Figure II.4 : Produit et réactifs d'une cellule en Pb/acide pendant la décharge.....	34
Figure II.5 : réaction principale en charge et en décharge.....	35
Figure II.6: Illustration schématique du mécanisme de dissolution-précipitation au sein des pores de la matière active négative.....	35
Figure II.7 : évolution de la tension au cours de la décharge.....	37
Figure II.8 : évolution de la tension au cours de la charge.....	38
Figure II.9 : évolution de la matière active négative lors du fonctionnement.....	39

Figure III.1 : variation de la capacité en fonction du régime de décharge.....	41
Figure III.2 : variation de la capacité en fonction de la durée du régime de décharge	42
Figure III.3 : variation de la capacité en fonction de l'intensité du courant de décharge	42
Figure III.4 : variation de la résistance interne en fonction de la température pour différent état de charge.....	43
Figure III.5 : correspondance entre la (OCV) et la (SoC) à différentes températures.....	44
Figure III.6 : variation de la tenue en nombre de cycle en fonction de la profondeur du régime de décharge.....	44
Figure III.7 : Perte de la capacité en fonction de la durée de service de la batterie.....	45
Figure III.8 : cinétiques des phénomènes rencontrés lors des réactions électrochimiques	46
Figure III.9 : profils de charge : (a) : à courant constant ; (b) : à tension constante	47
Figure III.10 : relevé expérimental de production photovoltaïque sur une journée de la centrale photovoltaïque du LAAS, france.....	48
Figure III.11 : Cristaux de sulfates observés au MEB.....	50
Figure III.12 : variation de la capacité maximale en fonction du taux de sulfate (irréversible) ...	51
Figure III.13 : cristaux de sulfates observés au MEB.....	52
Figure III.14: évolution schématique sur plusieurs mois de la multicouche de.....	54
La figure III.15 couche de corrosion observée sur la grille d'une électrode positive.....	55
Figure III.16 : sulfate de Plomb irréversible formé en conséquence de la stratification.....	56
Figure III.17 : évolution de la densité de l'électrolyte (d) pendant un cycle de charge/décharge.....	56
Figure III.18 : dégradation d'une plaque positive, la perte de la M.A est bien présente.....	57
Figure IV.1 : cycle standard de la procédure du test IEC 61427.....	62
Figure IV.2 : comportement présenté par les batteries solaires et tubulaire lors de l'essai.....	63
Figure IV.3 : durée de service obtenue lors du test IEC 61427.....	63
Figure IV.4 : évolution de la SOC en fonction des cycles procédure du test NF C58-510.....	64
Figure IV.5 : comportement présenté par les différents types batteries lors de l'essai.....	64
Figure IV.6 : durée de service obtenue lors du test NF C 58-510.....	65
Figure IV.7 : nombre de fois la capacité a été fournie.....	65
Figure IV.8 : intensité des mécanismes de dégradation observés pour chaque test.....	65
Figure IV.9 : évolution de la SOC en fonction des cycles procédure du test NF C 58-510....	66
Figure IV.10 : comportement présenté par les différents types batteries lors de l'essai PPER.....	66
Figure IV.11 : durée de service obtenue lors du test PPER.....	67
Figure IV.12: l'essai de cyclage QUALIBAT.....	67
Figure IV.13 : comportement des différents types batteries lors de l'essai QUALIBAT.....	68
Figure IV.14 : durée de service obtenue lors du test QUALIBAT.....	68

Figure IV.15 : Evolution de C_{10} au cours des essais de vieillissement.....	68
Figure IV.16 : intensité des mécanismes de dégradation observés pour chaque test.....	69
Figure IV.17 : principe de la procédure de l'essai de cyclage autour de 10% SOC.....	70
Figure IV.18 : comportement des différents types batteries lors du test de cyclage autour de 10% SOC l'essai.....	70
Figure IV.19 : durée de service obtenue lors du test de cyclage autour de 10% SOC l'essai.....	70
Figure IV.20 : Déroulement du test de cyclage autour de 40% de SOC.....	71
Figure IV.21 : durée de service obtenue lors du test de cyclage autour de 10% SOC l'essai.....	71
Figure IV.22 : Evolution de C_{10} au cours des essais de vieillissement.....	72
Figure IV.23 : intensité des mécanismes de dégradation observés pour chaque test.....	72
Figure IV.24 : Déroulement du test de cyclage DRE.....	73
Figure IV.25 : évolution du C_{10} et le comportement des batteries lors du test de cyclage DRE....	74
Figure IV.26 : estimation de la durée de vie des batteries.....	74
Figure IV.27 : variation de la capacité C_{10} lors des essais de vieillissement	75
Figure IV.28 : mécanismes générés par chaque procédure de test et leurs intensités.....	77

Deuxième Partie : Partie expérimentale

Figure V.1: Convertisseur réversible BENNING.....	79
Figure V.2 : Acquisiteur de données FLUKE Hydra Data Bucket.....	80
Figure V.3 : schématisation d'un thermocouple.....	80
Figure V.4 : densimètre de model Enersys.....	80
Figure V.5: Batterie stationnaire BERGAN-SUN.....	81
Figure V.6 : microscope optique OLYMPUS avec acquisition d'image.....	81
Figure V.7: banc d'essai potentiométrie.....	83
Figure V.8 : dispositif de l'analyse chimique à absorption atomique.....	83
Figure V.9 : Principe de la radiographie X.....	84
Figure V.10 : balance électronique.....	84
Figure VI.1 : batteries semi-stationnaires, model Bergan Sol, 100Ah.....	86
Figure VI.2 : variation de la tension au cours de l'étape de décharge.....	87
Figure VI.3 : variation de la tension au cours de l'étape de charge.....	89
Figure VI.4 : variation de la tension d'un élément au cours du test.....	89
Figure VI.5 : Variation de la densité de l'électrolyte au cours de la décharge.....	90
Figure VI.6 : variation de la température dans un cycle de charge décharge.....	91
Figure VI.7 : couvercle de la batterie usée ayant subi un léger gonflement.....	92
Figure V.8: couvercle séparé du bac de la batterie n°01.....	92

Figure VI.9 : essai de pH-mètre pour mesurer la concentration de l'électrolyte	93
Figure IV.10 : éléments des batteries.....	93
Figure VI.11 : plaques planes constituant les éléments d'une batterie.....	94
Figure VI.12 : plaque positive de la batterie n°01 avec un grossissement X20 de la binoculaire...	94
Figure VI.13: échantillon de la grille sous microscope optique X100.....	95
Figure VI.14 : grille d'une plaque plane débarrassée de la matière active.....	95
Figure VI.15: diagramme d'équilibre, à gauche celui du Pb-Sn, à droite celui du Pb-Ca.....	97
Figure IV.16: couche de revêtement observée sous microscope optique X500 après attaque.....	97
Figure VI.17 : micrographie du substrat de la grille de la batterie X500 après attaque.....	98
Figure IV.18 : Matière active de la plaque positive observée sous microscope optique X100.....	98
Figure IV.19 : cristaux de sulfates de grande taille, plaque de la batterie n°01.....	99
Figure VI.20 : cristaux de sulfates formés dans le volume des pores de la matière active X500....	99
Figure VI.21 : plaques positives présentant une importante sulfatation irréversible.....	100
Figure VI.22 : échantillon préparé pour l'observation de la grille de la plaque positive.....	100
Figure VI.23 : grille d'une plaque positive observée sous microscope optique.....	101
Figure VI.24 : diagramme de Pourbaix tenant compte de tous les espèces présentes.....	102
Figure VI.25 : Variation de la tension de l'échantillon de la grille dans de l'acide sulfurique.....	102
Figure VI.26 : variation du courant d'échange en fonction du potentiel.....	103
Figure VI.27 : courbe de Tafel d'un échantillon en Pb plongé dans de l'acide sulfurique.....	104
Figure VI.28 : courbe de Tafel d'un échantillon en Pb plongé dans de l'eau de mer.....	104
Figure VI.29 : surface de l'échantillon testé en potentiométrie.....	105
Figure VI.30 : plaques négatives, (a) batterie n°01 ; (b) batterie n°02.....	105
La figure VI.31 : clichés de radiographie X.....	106
La figure VI.32 : déformation des plaques des électrodes.....	107

Liste des tableaux

Première partie : Synthèse bibliographique

Tableau II.1 : Caractéristiques des différents systèmes électrochimiques.....	17
Tableau II.2 : différent type de batteries à technologie de Plomb.....	18
Tableau III.1 : causes de la sulfatation dure rencontrée dans les batteries aux Plomb	51
Tableau III.2 : paramètres causant la détérioration des batteries au plomb.....	52
Tableau IV.1 : Caractéristiques des phases de l'essai DRE.....	74
Tableau IV.2 : logo de différentes procédures rencontrées dans la littérature.....	75
Tableau IV.3 : vulnérabilité et cause des détériorations des batteries.....	76
Le tableau IV.4 : avantage et l'inconvénient de chaque procédure.....	77

Deuxième partie : Partie expérimentale

Tableau VI.1 : procédure de décharge de la batterie	87
---	----

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie, est source de développement, d'innovation et de progrès. Sous ses diverses formes, elle a, depuis toujours, été un défi majeur pour l'humanité. D'une part pour faire coïncider à tout moment l'offre avec la demande, et de l'autre, afin d'équilibrer sa production avec ses ressources. Vient s'ajouter à cela au 21^{ème} siècle la question sur le respect de l'environnement, car, l'homme est conscient aujourd'hui, qu'à travers sa compétition vers le progrès et le développement, il a, pendant longtemps, ignoré son impact sur son environnement et sur la terre de ses descendants. Mais n'étant jamais trop tard pour bien faire ! L'humanité s'est lancée le challenge de développer de nouvelles ressources, d'en améliorer sa production, et d'en réduire ses risques. En effet, au début de son existence sur terre, l'homme a exploité sa force et celle de ses bêtes domestiques afin de subvenir à ces besoins. Il a ensuite exploité les ressources de la nature telles que le charbon, le gaz et le pétrole pour se déplacer et se chauffer. Il a ensuite développé des moyens sophistiqués pour exploiter des ressources au plus profond de la terre pour s'en servir sous les différentes formes mécaniques et électriques afin de construire ces structures, de faire tourner ces machines et d'illuminer ces maisons. Ayant compris l'impact néfaste des énergies fossiles sur son environnement immédiat et sur son mode de vie sur la planète terre, l'homme se tourne aujourd'hui vers des sources d'énergie désignées sous le thème de « énergie renouvelables ». À la fois durables, disponibles et respectueuses de l'environnement, les énergies renouvelables constituent un réel potentiel pour les 9 milliard d'individus dont parlent les statistiques d'ici 2050, et pour lesquels l'énergie électrique, aujourd'hui à peine suffisante, risque d'en manquer à 50% d'entre eux [1].

Parmi les énergies renouvelables aujourd'hui découvertes, l'énergie solaire photovoltaïque en est la plus prometteuse. Avec une production de 35 000 mégawatts en 2010 à travers le monde, équivalent à 35 réacteurs nucléaires, et un taux de développement d'environ 40% par an, le soleil grand d'environ 109 fois notre planète, fournit en une seconde quelque 400.000 zettaWatts (zt) d'énergie soit $145\,600 \cdot 10^{21}$ Watts/an (selon IAE). Cependant, face à ces chiffres colossaux, le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque reste dépendant des contraintes de son exploitation, notamment la problématique du stockage de cette énergie. En effet, le stockage de l'énergie solaire photovoltaïque est une question qui reste de l'actualité, et les dispositifs utilisés à cette finalité font l'objet de nombreux travaux de recherches. Car même si initialement, leurs couts initiaux avoisinent les 13 à 15% de l'investissement total, leurs couts à long terme pourront avoisiner les 50% de ce même investissement [2]! Car, ces dispositifs dont la durée de service est de quelques années seulement, doivent être remplacés (à cause de l'usure) de nombreuses fois dans les installations photovoltaïques.

Les dispositifs de stockage de l'énergie, et spécialement dans le cas du système photovoltaïque comme nous le verrons au cours de cette étude, subissent des dégradations qui limitent leurs performances ainsi que leurs durées de vies. Comme n'importe quelle structure, les matériaux à la base des batteries de stockage de l'énergie électrique d'origine solaire, sont exposés à un environnement spécial. Leurs comportements, à une échelle macrographique, évoluent en conséquence des modifications qui interviennent à une échelle atomique ! C'est

pour cela que les spécialistes de cette question disent que le développement de l'énergie solaire est indissociablement lié au développement des batteries utilisées pour son stockage.

Nous nous proposons, à travers ce travail, d'étudier le comportement des matériaux constituant des batteries au Plomb/acide du type ouvert utilisés dans les applications solaires au sein des systèmes photovoltaïques pour le stockage et la conversion de l'énergie électrique. Nous y mettrons l'accent sur les mécanismes de dégradations qui sont, dans la plupart des cas, les causes de défaillances de ces dispositifs.

Comme les êtres vivants, les appareils ont une anatomie (structure), une physiologie (comportement normale) et une pathologie (dégradations et causes), car comme les êtres vivants, ces appareils peuvent être malades par la défaillance de leurs structures et de leurs mécanismes. Comme eux, afin de mieux optimiser leurs performances et prévenir la détérioration de leurs états, il est nécessaire de faire un examen clinique (observer les symptômes), à travers une autopsie (examens et analyses), pour en déduire le diagnostic (conclusion). Il est donc important de passer en revue ces étapes afin de mieux comprendre le comportement de ces dispositifs de stockage et de cerner les causes de leurs dégradations.

Le chapitre un, sera réservé à l'état de l'art pour l'étude des batteries, afin de déterminer les différents types de batteries jusqu'ici disponibles sur le marché, et de donner un bref aperçu sur les dispositifs de stockage du type plomb/acide.

Le second chapitre, sera complémentaire au premier, il sera réservé à l'étude du principe de fonctionnement des batteries au plomb/acide, et donnera quelques notions de bases pour comprendre l'évolution du système électrochimique que définissent ces batteries.

Au troisième chapitre, le plus important à notre étude, nous y aborderons le côté électrique, en donnant un aperçu sur les paramètres électriques qui gèrent le fonctionnement des batteries et leurs influences sur le comportement des éléments électrochimiques, mais surtout, nous y évoquerons les mécanismes de dégradations que subissent les accumulateurs au plomb/acide dans les applications photovoltaïques, qui comme nous le verrons, offrent des conditions particulières.

Le chapitre quatre, quant à lui, sera réservé à la notion d'essai de vieillissement accéléré appliqués aux batteries, et à la description des principales procédures utilisées à travers le monde, ainsi que les résultats dégagés lors de ces tests.

Le dernier chapitre sera réservé, à l'étude expérimentale de la détérioration d'une batterie du type solaire ayant subi une nouvelle procédure d'essai de vieillissement. Pour étudier le comportement de cette dernière au cours de cet essai, et vérifier la concordance des résultats obtenus avec ce qu'on trouve dans la littérature.

Le chapitre zéro, même si il reste loin de notre étude, il apporte, comme tout article scientifique, un plus pour le lecteur, et contribue à enrichir notre sujet pour mieux repérer la place des dispositifs de stockage dans l'ensemble du système photovoltaïque.

Chapitre Zéro : Système
photovoltaïque autonome,
constituants et principe de
fonctionnement

Le Soleil constitue naturellement une source d'énergie renouvelable offrant un grand potentiel équivalant à près de 10 000 fois l'énergie utilisée dans le monde entier, et pouvant être utilisée tout en respectant l'environnement.

Parmi les divers systèmes utilisant les sources d'énergie renouvelables, les systèmes photovoltaïques s'avèrent les plus prometteurs, en raison de leurs qualités intrinsèques, des frais de fonctionnement très réduits, des exigences d'entretien limitées, en plus du fait qu'ils sont fiables, silencieux et relativement facile à installer. Aujourd'hui, ce concept ayant fait preuve de ses capacités, on le retrouve dans divers applications.

1. Type d'installation photovoltaïque

Le générateur photovoltaïque (PV) joue le rôle d'un convertisseur des radiations solaires incidentes en puissance électrique. Les générateurs PV interviennent dans deux types d'installations [03]:

- non autonomes ou « grid connected », ce sont des systèmes rattachées au réseau de distribution électrique. Le surplus d'énergie du générateur photovoltaïque est injecté au réseau public et les demandes de puissance qui excèdent la capacité de production du générateur sont attachées sur le réseau.
- Autonomes ou « stand-alone », faisant cas de notre étude, ces installations isolées ne sont pas connectées au réseau de distribution électrique, mais elles doivent assurer la couverture de la demande de la charge en tout temps.

Les petites installations solaires photovoltaïques autonomes diffèrent des installations raccordées dans le sens où [03] :

- ✓ le courant généré est un courant continu de très basse tension et non un courant alternatif de haute tension à 230 volts.
- ✓ l'électricité est généralement stockée dans des batteries,
- ✓ l'électricité est produite sur place au moyen de modules photovoltaïques,
- ✓ leurs rentabilités n'est garantie qu'au prix d'une utilisation efficiente de l'électricité produite.

2. Composant du système photovoltaïque autonome

Composant du système photovoltaïque :

Un système photovoltaïque autonome se compose en générale de quatre éléments [03]:

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

L'énergie électrique est fournie par les panneaux photovoltaïques. Elle est ensuite, selon le type d'installation, soit dirigée vers le système de stockage soit vers l'utilisateur directement, ou via l'onduleur. Le régulateur permet de gérer les échanges d'énergie entre les panneaux photovoltaïques, le système de stockage et l'utilisation. La Figure n°01 schématise un système typique d'une installation photovoltaïque autonome.

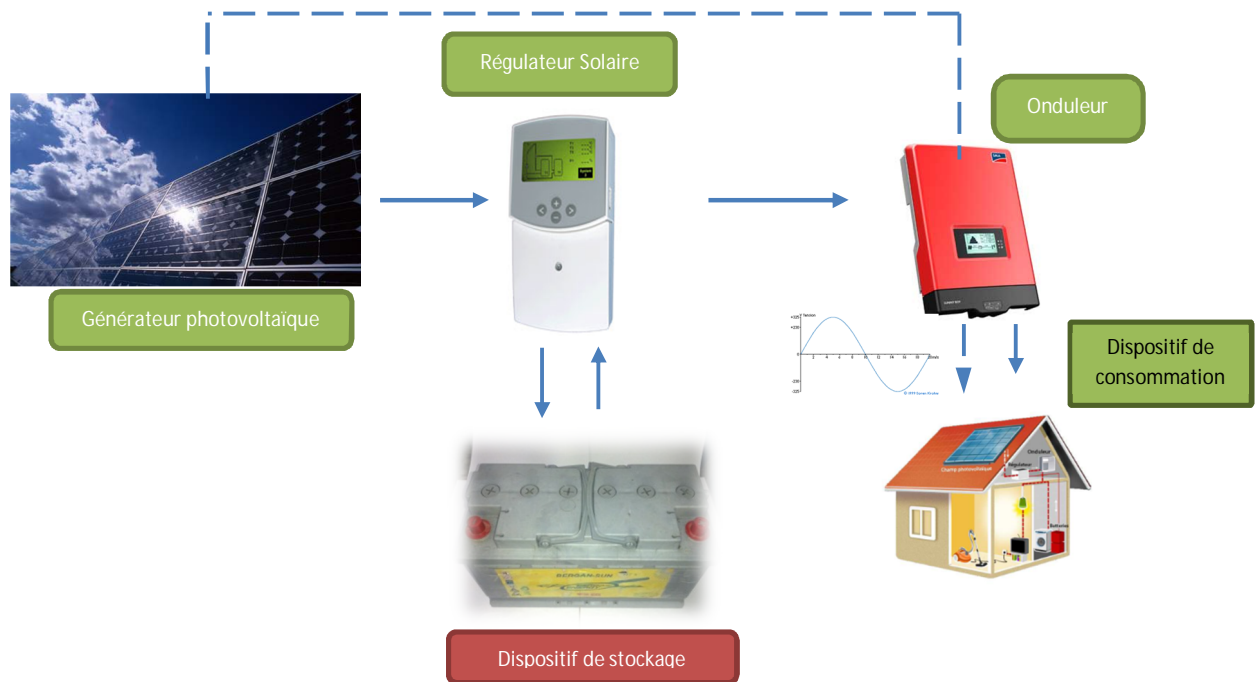


Figure n°01. Représentation schématique d'un système photovoltaïque [03]

2.1. Panneaux photovoltaïques

Etant à la base du système de production de l'énergie électrique via l'énergie solaire, les panneaux solaires permettent la conversion des rayons du soleil, déchargés continuellement en énorme quantité d'énergie sur terre, en électricité par le biais de phénomènes électriques qui se produisent au sein du matériau de base [03]. On s'intéressera au principe de fonctionnement plus tard dans ce chapitre. L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839, et a permis d'expliquer le processus d'utilisation de l'ensoleillement pour la production du courant électrique qui a vu ses applications dans le domaine des semi-conducteurs mais qui resta pour longtemps une curiosité de laboratoire. Ce n'est qu'en 1954 que la première cellule photovoltaïque à base de Silicium a vu le jour, juste au moment où l'industrie spatiale cherchait des alternatives pour l'alimentation en électricité de ses satellites. C'est donc grâce aux besoins de l'industrie spatiale, que le développement de nouvelles cellules, (avec à chaque fois un rendement énergétique amélioré) a été possible [04]. Un panneau solaire est défini comme étant un ensemble de photopiles, dont la tension individuelle générée est de l'ordre de 0,5 à 1,5V. Plusieurs photopiles sont alors assemblées en série dans le but de produire une puissance électrique plus importante [03]. Aujourd'hui, les efforts ont aboutis à plusieurs technologies de panneaux solaires. Selon la nature des matériaux photovoltaïques, on peut distinguer deux grandes familles [03]:

- Les matériaux solides cristallisés
- Les couches minces

Pour les solides cristallisés, le matériau solide le plus répandu pour une photopile est le Silicium (Si). Semi-conducteur de type IV, dit tétravalent comme montré en figure n°02, il peut se lier à quatre autres atomes de même nature. Selon la technologie utilisée, le silicium solaire peut être mono ou polycristallin, et en forme de plaquettes rondes, carrées ou pseudo carrées. Il peut se présenter en un parfait arrangement atomique de type tétraédrique dans un cristal. Le silicium monocristallin présente une très grande pureté et est obtenu par le procédé

complexe et coûteux de Czochralsky, Sa structure cristalline est alors parfaite et permet d'obtenir des rendements de conversion parmi les meilleurs par rapport à la filière silicium polycristallin [05].

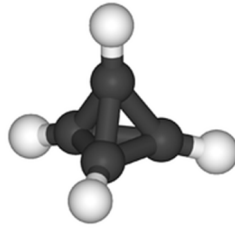


Figure n°02. Silicium tétravalent

Le silicium multi ou polycristallin, présente une pureté du réseau cristallin assez faible à cause principalement d'une jointure des grains importante qui peut être le siège d'une concentration d'impuretés et de défauts. Les rendements de conversion alors obtenus sont plus faibles mais le coût de fabrication de ces cellules est moins élevé [06]. Dans une seconde technologie, le silicium peut se présenter dans une forme atomique désordonnée dite amorphe. Dans ce cas, des rendements plus faibles compris entre 6 à 8% sont obtenus, et les panneaux solaires de ce type de technologie, sont beaucoup moins chers.

On utilise également des matériaux du type III-VI tel l'Arséniure de Gallium. La figure n°03 représente les trois différents types de cellules solaires en Si.

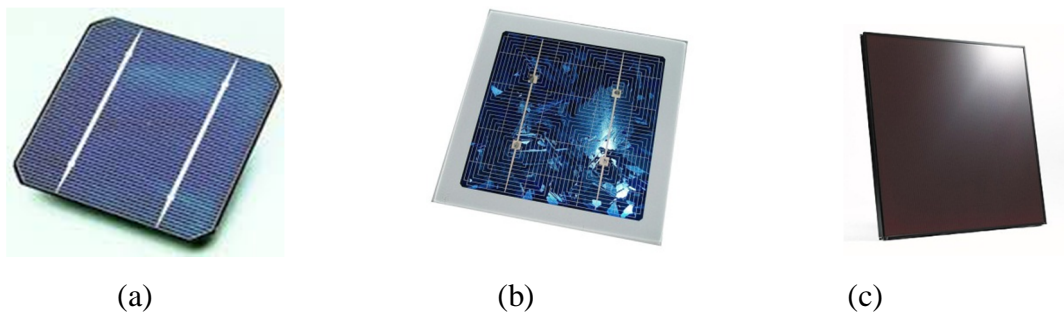


Figure n°03. Types de panneau en Si, (a) monocristallin; (b) polycristallin; (c) amorphe [03]

Les couches minces, relevant des matériaux composites, sont aussi solides. Mais à la différence des matériaux solides cristallisés, leurs épaisseur est nettement plus faible (de l'ordre du micron ou en deçà) comparés à la première classe où les paquettes sont massives et épaisses (de 0,15 à 0,2mm). Ces technologies reposent sur des matériaux possédant un fort coefficient d'absorption du spectre solaire comme par exemple le Tellure de Cadmium, le Cuivre, l'Indium ou le Sélénium [3]. La figure n°04 résume les différents types de cellules solaires et donne quelques exemples sur les matériaux propres à chacune d'entre elles:

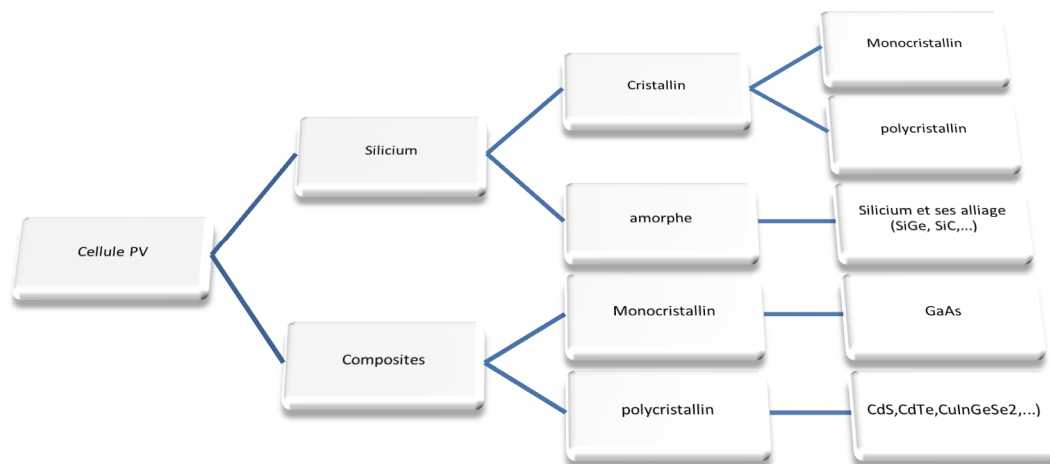


Figure n°04 : types de cellule photovoltaïque développés pour l'usage solaire [03]

2.2. Les batteries

A l'exception d'un système connecté au réseau dit « grid tie system», un panneau solaire est rarement raccordé directement aux dispositifs de consommation. Cela est dû au fait que l'énergie produite par ce panneau dépend directement du rayonnement solaire et doit donc être stockée pour remédier au manque ou à l'absence totale du soleil causés par l'alternance du jour et de la nuit. Dans la plupart des cas, le stockage de l'énergie électrique se fait grâce aux dispositifs de batteries dites à décharges profondes. Elles sont à base de Plomb et sont similaires en apparence aux batteries des véhicules automobiles, mais diffèrent par le design intérieur, et permettant ainsi des décharges considérables pour un bon nombre de fois. En général, les batteries utilisées sont d'une tension de 6 ou 12V. Et comme les panneaux solaires, il est possible de les monter en série, respectivement en parallèle, afin d'augmenter l'intensité du courant et du voltage [02]. Ce type de batteries fera le cas de notre étude et sera traité dans le détail au cours des chapitres suivants.

2.3. Le régulateur de charge

A moins d'avoir une connexion directe au réseau, le bon fonctionnement du système solaire photovoltaïque (PV) requiert la présence d'un régulateur, qui a pour but la gestion du flux électrique vers et à partir de la batterie. En effet, si la batterie est surchargée, elle risque l'endommagement, et inversement, si elle est trop déchargée, la détérioration est vite arrivée. Même si à travers son prix qui représente près de 5% de l'investissement et qui laisse penser que ce composant est sans importance [02], cet appareillage est d'une importance primordiale pour une gestion optimale du cycle de charge-décharge. Il est utilisé dans le but d'obtenir le meilleur rendement du système de stockage, et d'offrir de bonnes conditions aussi longtemps que la structure interne des dispositifs le permet.

Accessoirement, un régulateur peut faire objet d'un affichage de l'état de charge de la batterie et de ses paramètres de fonctionnement. Les régulateurs dans un système PV peuvent être classés en trois groupes [02]:

- Les régulateurs « série » : incorporant un interrupteur entre le générateur de courant et la batterie. Il arrête la charge quand le niveau maximal est atteint.

- Les régulateurs *shunt* : Ici l'interrupteur court-circuite le générateur en fin de charge.
- Les régulateurs à recherche du point de puissance maximum (*MPPT*) : Ils utilisent des circuits électroniques spéciaux, et ils permettent d'optimiser en permanence les paramètres électriques de fonctionnement pour déterminer le meilleur point de fonctionnement (cf. figure n°05).
- Les régulateurs de décharges : Ils viennent s'ajouter au dispositif pour empêcher les décharges profondes de la batterie.

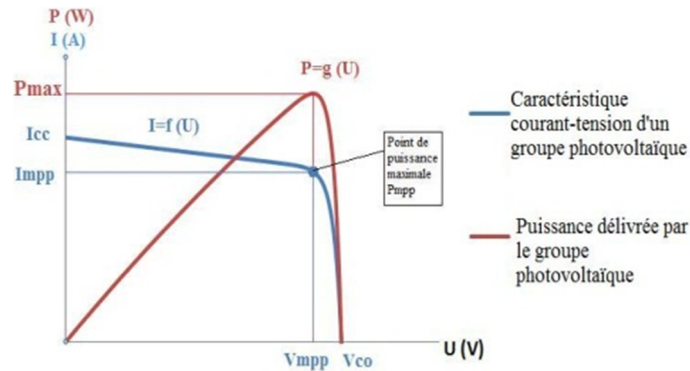


Figure n°05. Définition du point de puissance maximale sur la courbe $i=f(V)$

2.4. Onduleur et convertisseur

L'électricité générée par le panneau solaire est de faible voltage et de nature continue (DC), alors que le système du réseau électrique est en générale de haut voltage et de nature alternative (AC). Si on veut donc utiliser un équipement destiné à un usage à partir du réseau électrique sous une tension (DC) et adapter les tensions d'usages, il est indispensable de passer par les dispositifs de conversion tels que les convertisseurs. Ceux-ci sont de deux types : convertisseur vers le haut pour augmenter la tension et convertisseur, et vers le bas pour diminuer la tension. Les onduleurs ont pour rôle de transformer le courant continu des modules photovoltaïques en un courant alternatif identique à celui du réseau [02].

2.5. Autres composants de base

Etant des composants facultatifs, mais néanmoins très recommandés pour parfaire le fonctionnement des modules PV et les protéger contre les risques de détérioration ou d'endommagement fatals, on peut citer [4]:

- La protection contre la foudre : les dégâts à éviter concernent en premier lieu les équipements électroniques, régulateurs, onduleurs...etc ;
- Fusibles et disjoncteurs ;
- Interrupteur programmable ;
- Equipements de mesure : Ils permettent de mesurer la tension, le courant ou la puissance de l'énergie électrique stockée ou produite.

2.6. Récepteur pour système autonome

La plupart des objets actuels présentent des versions portatives si ce n'est en usage exclusif fonctionnant sous 12-24V qui réussissent bien l'adaptation avec le système PV. Faisant office d'appareils de consommation de l'énergie électrique, ces dispositifs marquent les récepteurs développés pour les applications en voiture, en caravane, en bateau ou même à domicile.

3. Conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique. L'élément de base dans la conversion du rayonnement est la cellule photovoltaïque, qui sera associée à d'autres cellules afin d'améliorer le rendement énergétique en formant un module photovoltaïque (cf. figure n°06) :

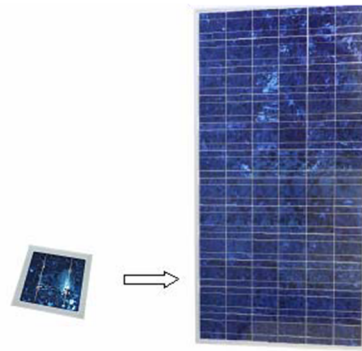


Figure n°06. Un module est un ensemble de cellules photovoltaïques [03]

3.1. Notion de semi-conducteur

Dans un atome isolé (cas du gaz comme exemple), les e^- qui orbitent autour du noyau ne peuvent pas posséder n'importe quelle énergie, ils occupent des niveaux d'énergie parfaitement définies par la mécanique quantique. Lorsque maintenant, ces atomes sont rassemblés pour définir un état solide de la matière, les niveaux discrets initialement forment des plages dites bandes d'énergie. S'intéressant aux e^- les plus extérieurs, 3 grandes familles de matériaux peuvent être définies, selon les quelles, leurs e^- peuvent ou pas occuper certaines bandes d'énergie, et on en distingue : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants (cf. figure n°07) [07].

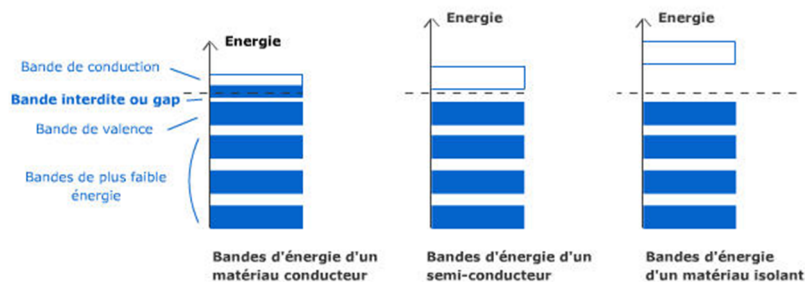


Figure n°07. Structure en bandes pour les différents types de matériaux [07]

3.2. Interaction rayonnement matière

Lorsqu'un photon interagit avec un électron, il lui transfère intégralement son énergie à condition que le niveau d'énergie qu'occupera l' e^- après avoir absorbé cette énergie soit libre et permis.

Dans un métal (conducteur), tous les niveaux supérieurs à celui qu'occupent les e^- sont permis, et la quasi-totalité de ces niveaux sont inoccupés. Par conséquent, toutes les longueurs d'ondes λ sont susceptibles d'être absorbées. Cependant, dans les cas des métaux, cet e^-

reviendra à son état initial dans un laps de temps très court (10^{-12} à 10^{-13} s), et restituera cette énergie sous forme de chaleur ou, plus précisément, sous forme de phonons, ce qui ne permis pas son exploitation. A l'inverse, les isolants requièrent une quantité importante d'énergie supérieure à 8eV qui correspondent à des longueurs d'ondes inférieure à $0,15\mu\text{m}$ ($E= h.c/ \lambda$). Sachant que le rayonnement solaire offre un spectre de lumière dont la longueur d'onde λ est supérieure à $0,30\mu\text{m}$ (cf. figure n°08), ces rayons ne peuvent donc être absorbés. Situé entre les conducteurs et les isolants, les semi-conducteurs possèdent des bords d'énergies interdites relativement faibles (de l'ordre de 0,6 à 3eV), qui correspondent à des longueurs d'ondes intégrant le spectre de la lumière solaire. Si $E_{\text{pho}} > E_g$, l'excès d'énergie est immédiatement émis et transféré au réseau sous forme de chaleur [7]. L'énergie du gap correspondant à la valeur d'énergie pour traverser la bande interdite est de 1.12eV pour le Si cristallin à 300K, soit tout photon dont la longueur d'onde est inférieure à $1,1\mu\text{m}$.

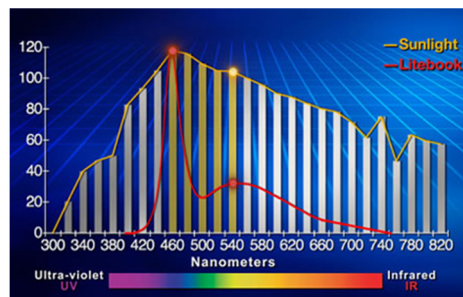


Figure n°08. Spectre de la lumière du soleil (sunlight) entre 320 et 820nm [02]

La transition électronique, entre deux niveaux d'énergies, génère 2 types de porteurs de charges [07]:

- Des e^- libres dans le réseau, arrachés des liaisons chimiques
- Des lacunes appelées trous

On dit alors qu'on a créé une paire e^- -trou, qui peut se mouvoir dans le matériau. Contrairement aux conducteurs, ces paires pourraient être utilisées pour générer de l'électricité (avant de disparaître par recombinaison), ceci du fait que ces porteurs offrent une certaine durée « de vie » sur les niveaux énergétiques de conduction.

3.3. Structure d'un panneau photovoltaïque

Intéressons-nous maintenant à la cellule solaire du type Silicium, cette dernière est composée principalement de (cf. figure n°09) [02]:

- Une fine couche d'un matériau semi-conducteur (0,3 mm et d'une surface de 100 à 225 cm^2), le matériau présente une barrière énergétique que les porteurs de charges ne peuvent traverser qu'en cas d'apport d'énergie (ex : faisceau lumineux solaire).
- Une couche de protection en verre et une couche antireflet, afin de protéger le matériau semi-conducteur et d'éviter les pertes par réflexion.
- Une grille conductrice en dessous et en dessus du matériau semi-conducteur.

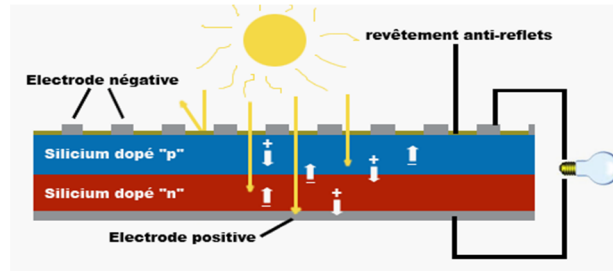


Figure n°09. Constituants d'une cellule photovoltaïque [04]

3.4. Dopage du silicium

Un semi-conducteur pur tel que le Si, contient un nombre faible de porteurs à température ordinaire, la conductivité est médiocre.

Le silicium a été choisi pour l'élaboration des cellules solaires photovoltaïques pour ces bonnes propriétés électroniques mais aussi pour sa disponibilité, il appartient au groupe IV du tableau périodique des éléments qui sont caractérisés par la présence de quatre électrons sur leurs couches périphériques. Le silicium, à l'état solide, est lié à quatre atomes voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons.

On parle alors de dopage lorsqu'un atome de Si est remplacé par un atome ayant 5 électrons périphériques (phosphore par exemple), l'électron en plus ne participe pas aux liaisons, et il peut donc se déplacer dans le réseau. Il y a conduction par un électron et le semi-conducteur est dit doper N. Si dans un autre cas, un atome de Si est remplacé par un atome ayant 3 électrons périphériques (le bore par exemple), il manque un électron pour compléter toutes les liaisons, et un électron peut venir combler ce manque. Une jonction de type P-N est alors créée (cf. figure n°10), Le but de la structure photovoltaïque, c'est de créer un champ électrique interne [02].

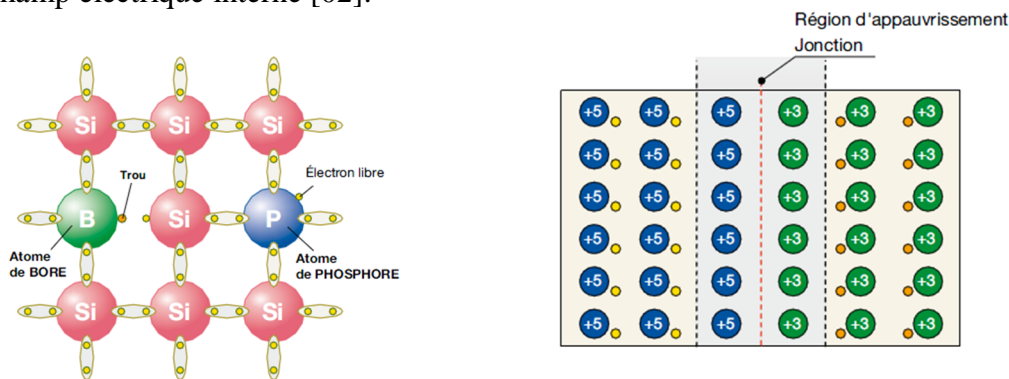


Figure n°10 : Silicium dopé, et jonction créée par assemblage des couches N et P

Principe de la conversion photovoltaïque :

Lorsqu'on interpose les deux matériaux, dopé N et P l'un sous l'autre, une interface se crée, les e^- et les trous ont tendance à se combiner et donner naissance à un champ électrique qui définit un état d'équilibre autour de la jonction, et empêche le déplacement des e^- libres et des trous, c'est donc une tension électrique qui s'établit. Dès que les rayons du soleil arrivent sur les couches, les photons qui possèdent une énergie ($h\nu$), se convertissent en paire

e^- -trous sur chaque type de couche, et provoquent un déséquilibre, les porteurs de charge tendent à rétablir cette équilibre, et ce n'est qu'en fermant le circuit extérieur que les charges se mettent à se déplacer, donnant ainsi naissance un courant électrique qui sera alors exploiter comme énergie. La figure n°11 schématise le phénomène de la conversion photovoltaïque :

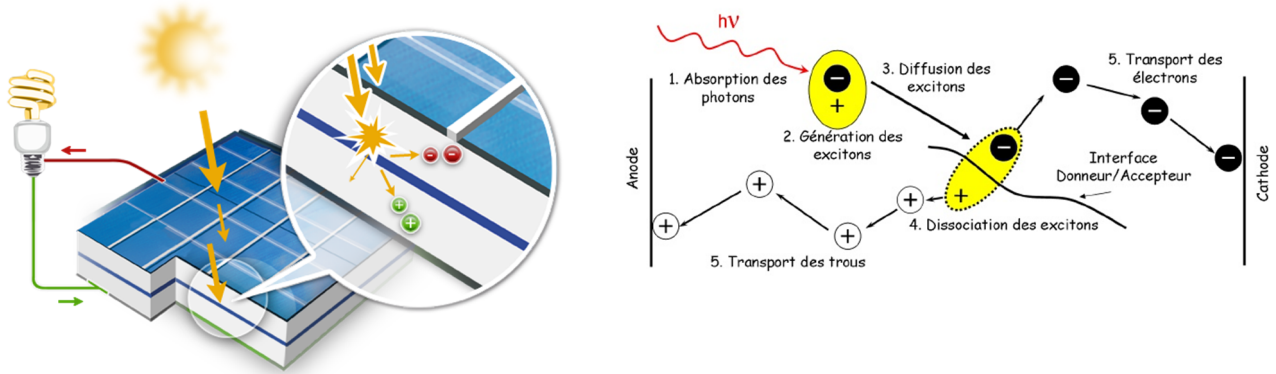


Figure n°11. Principe de la conversion photovoltaïque

Chapitre I :

*Introduction aux accumulateurs
électrochimiques, types, constituants et
principe de fonctionnement*

Les générateurs photovoltaïques autonomes ont besoin d'un stockage électrique pour assurer une fourniture d'énergie quasi permanente et quelles que soient les séquences d'ensoleillement. Suivant les applications, cette fourniture d'énergie sera assurée, par exemple, pendant deux à trois jours pour certains petits systèmes domestiques à une quinzaine de jours pour les applications professionnelles, comme dans le cas des phares maritimes. Les différentes applications font appel à des batteries de technologie différente afin de garantir le service rendu. Parmi ces technologies, la batterie au plomb, bien que connue depuis plus de cent ans, offre actuellement la meilleure réponse en termes de prix et de durée de vie.

1. Historique des batteries rechargeables :

Les batteries sous leurs différentes formes existent depuis plus de 100 ans. Au début, les recherches avaient pour objectifs d'amplifier la capacité de stockage des batteries et de les adopter aux différentes applications. Aujourd'hui, il est plus question de parfaire leurs comportements et d'en améliorer la tenue et la durabilité.

Inventées en 1859 par le français *Gaston Planté*, les premières batteries au plomb étaient utilisées afin d'emmagasiner l'électricité pour les télégraphes. L'idée trouve son origine dans les premières recherches scientifiques coïncidentes au tout début du développement des systèmes du stockage de l'énergie électrochimiques avec des découvertes associées à des noms tels que *Luigi Galvani* et le comte *Alessandro Volta*, qui restent connues jusqu'à maintenant sous des termes tels que "cellule galvanisée" et cellule "volta", des travaux qui ont eu comme incidence la mise en évidence du phénomène électrochimique de l'apparition d'un courant électrique lorsque deux métaux différents, liés entre eux, étaient plongés dans un milieu conducteur. Une découverte qui a permis au 19^{ème} siècle l'élaboration de la première pile par *Volta* (cf. figure I.1), qui été constituée essentiellement d'un empilement de disques en Cuivre et Zinc en alternance, et séparés par un tissu poreux, le tout baignant dans de l'eau de mer [08].

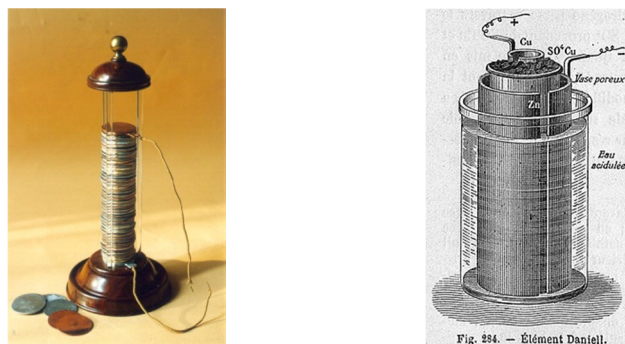


Figure I.1. Premiers accumulateurs électrochimiques, à gauche, pile de Volta, à droite pile de Daniell

Le chimiste allemand *Johann Wilhem Ritter* est arrivé à développer juste après la pile *Volta*, le premier accumulateur rechargeable, il empila des disques de cuivre avec des disques de carton imprégnés de chlorure de sodium [09]. Toutefois, Ces accumulateurs sont restés inutilisables en pratique car, en raison de l'accumulation de produits de réactions sur les électrodes, l'intensité du courant qu'elles pouvaient débiter diminué considérablement au fur et à mesure de leurs utilisations. L'invention du télégraphe électrique en 1837 encouragea les recherches pour le développement d'un générateur électrochimique exploitable. En effet, le

professeur de chimie *John Daniell*, a pu mettre en œuvre une pile impolarisable constituée d'un cylindre de cuivre qui contenait une solution de sulfate de cuivre, et entourée par de l'acide sulfurique dans lequel était plongée une lame en Zinc. Cela a permis d'obtenir un courant électrique pendant une durée plus intéressante. En 1859, *Gaston Planté* a développé un accumulateur au plomb formé de feuilles métalliques enroulées en spirales. Sa pile utilisait deux fines plaques en Plomb séparées par une feuille en caoutchouc et émergées dans une solution d'acide sulfurique, au début, la capacité était très limitée puisque la plaque positive ne fournissait que peu de matière active pour la réaction. Cependant, comme résultat aux cycles répétés de charge/décharge, la formation du dioxyde de Plomb à partir du Plomb des plaques permettait d'accroître la capacité de stockage de ces accumulateurs. Ce processus constitue un aspect très porteur pour l'industrie des batteries au Plomb aujourd'hui [08]. Au environ de 1881, les travaux de *Faure* et en collaboration avec d'autres chercheurs ont permis d'améliorer l'efficacité des matériaux présents dans la batterie et d'accélérer le processus de formation de la matière active, en remplaçant la plaque positive en Plomb dans l'accumulateur de *Planté* par une plaque en oxyde de Plomb. Ce progrès a eu lieu juste au moment où les stations centrales de production de l'électricité ont été mises en pratique, ce qui a permis le développement de diverses applications commerciales pour l'utilisation des batteries au Plomb [08].

2. Qu'est-ce que c'est une batterie ?

Une batterie est définie comme étant un dispositif de stockage de l'énergie électrique sous une forme chimique, qui permet sa restitution par le biais de transformations électrochimiques directes. Ces dispositifs offrent la possibilité de disposer d'une source d'énergie autonome indispensable à tous les besoins nomades d'aujourd'hui ainsi que pour les véhicules électriques ou en cas de défaillance du réseau électrique. De nombreuses applications ont besoin de batteries spécifiques afin de répondre aux contraintes de chaque domaine, et de trouver un compromis entre le rendement énergétique, le comportement électrochimique et le prix de revient [10].

En général, une batterie est constituée de deux différents métaux ou composés métalliques appelés électrodes, qui sont plongées dans un électrolyte et disjointes par un séparateur. Lorsqu'elles sont connectées entre elles, une différence de potentiel se développe entre les deux électrodes et engendre des réactions chimiques au sein de la batterie, générant ainsi un courant électrique dans le circuit extérieur [06]. Le procédé mis en jeu reste assez complexe bien qu'il est traduit par des équations électrochimiques simples, définissant, durant la décharge, une réaction électrochimique avec un gain d'électrons pour l'électrode positive (+), accompagnée d'une perte en électrons et une oxydation au niveau l'électrode négative (-) [03].

3. Types de Batteries

Trouvant application dans divers secteurs, les batteries se sont adaptées à chaque domaine d'utilisation à travers le développement de plusieurs technologies. Actuellement, une classification grossière nous permet de départager ces dispositifs électrochimiques en deux types [01] :

- Batterie primaires.
- Batteries secondaires.

3. a. Batterie primaire :

Les batteries primaires, couramment appelés piles, sont des dispositifs électrochimiques de stockage de l'énergie électrique qui ne peuvent être utilisées qu'une seule fois après leurs fabrication. Une fois déchargée, une pile ne peut être ré-exploitée et n'offre aucune alternative d'utilisation, cela faute de l'irréversibilité des réactions chimiques qui gèrent la conversion énergétique du processus électrochimique [11]. A la fois commode et peu couteuse, ce type de batterie est très présent dans la vie courante car elle correspond à des configurations simples en terme d'énergie et de prix de revient.

3. b. Batteries secondaires :

Les batteries secondaires, tel est le cas de notre étude, sont appelées accumulateurs électrochimiques. Le terme "*accumulateur*" est exclusivement employé pour décrire un appareil qui permet d'emmagasiner de l'énergie électrique et de la restituer au besoin du système, caractérisant ainsi un dispositif électrochimique rechargeable [12]. Contrairement, aux batteries primaires, ces accumulateurs sont connus pour une utilisation prolongée à travers une multitude de cycles de charge/décharge, qui permettent à la batterie de générer du courant électrique au besoin lors de la phase de décharge, et d'y stocker de l'énergie électrique en fournissant un courant en sens inverse de celui de la première phase pour l'étape de la charge [9]. Une utilisation qui dure donc autant de fois que le permet la structure interne de ces dispositifs, une caractéristique qui revient à la nature réversible des réactions chimiques relatives aux éléments présents et mise en jeu pour la conversion de l'énergie [08].

Parce qu'ils sont rechargeables, les accumulateurs électrochimiques sont très sollicités de nos jours pour des applications aussi vastes que variées, allant de l'usage domestique, à l'automobile et jusqu'à l'aérospatiale, les batteries ont su s'adapter aux différentes utilisations en offrant plusieurs gammes d'accumulateurs caractérisés par des performances différentes et un prix de revient variable d'une technologie à une autre. Aujourd'hui leurs applications concernent deux champs [13]:

- La batterie est utilisée tel un appareil de stockage connectée et rechargée directement à une source primaire, exp : Système de traction, véhicule hybride, stockage de l'énergie solaire...
- La batterie est utilisée comme une pile électrochimique lors de l'utilisation, mais connectée à une source d'énergie aussitôt qu'elle est épuisée pour sa recharge, exp : appareil électrique portable, cellulaire, laptop...

Toute une gamme de batterie accumulateur existe sur le marché. Caractérisées par la densité d'énergie, la capacité, le taux de décharge supporté, les performances dans les différents milieux. Pour les accumulateurs on peut citer:

- Nickel/Cadmium (NiCd)
- Nickel-Metal/Hydrure (NiMH)
- Lithium/Ion (Li-ion)
- Plomb/acide

Le tableau II.1 résume les caractéristiques de chaque accumulateur :

Tableau II.1. Caractéristiques des différents systèmes électrochimiques [14]

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

+++ : Très important ; ++ : présent ; + : peu présent ; - : faible

Les batteries aux Plomb, trouvant un compromis entre bonnes propriétés, longévité et cout abordables, sont depuis longtemps les plus utilisées et dans plusieurs domaines. Dans ce qui suit nous proposons de les aborder d'une façon plus détaillée :

Selon la nature de l'électrolyte (libre ou mobilisé), deux grandes familles de batteries au Plomb sont aujourd'hui commercialisé. Les batteries ouvertes et les batteries à recombinaison de gaz. Toutefois, des constituant de différents natures peuvent intervenir dans la même famille afin d'adapter l'aptitude avec les performances requises. Le tableau II.2 répertorie les différents types de batteries à technologie de Plomb [14] :

- La batterie au plomb ouverte: L'adjectif « ouvert » revient sur le fait que ces batteries sont caractérisées par les productions de gaz (dioxygène et dihydrogène) inhérentes à l'accumulateur, qui s'échappent naturellement par les orifices prévus sur le bac. Ce dégagement gazeux dans le lieu de stockage des batteries reste dangereux, car son mélange avec l'air ambiant est potentiellement explosif à partir de 4% en volume [15].
- La batterie à recombinaison de gaz : Les batteries à recombinaison de gaz reposent sur le fait de l'absorption de l'acide par les fibres de verres constituants des

séparateurs entre électrodes. Toutefois malgré le bon rendement de ces accumulateurs, 2 à 3% des gaz produits ne sont pas recombines. Pour cela et afin de se prévenir de tout risque de surpression, une soupape d'aération régulée par pression a été prévue, d'où l'appellation anglo-saxonne VRLA (pour Valve-Regulated Lead-Acid) [14].

Le tableau II.2 répertorie les différents types de batteries à technologie de Plomb

Tableau II.2. Différent types de batteries à technologie de Plomb [14]

Type de batterie au plomb	OUVERTE	À RECOMBINAISON DE GAZ	
Électrolyte	liquide (solution acide)	gélifié	Absorbé (par le séparateur)
Appellation anglo-saxonne	flooded (vented) battery	Gel VRLA (sealed) battery	VRLA (sealed) AGM separator battery
Avantages	*durée de vie appréciable *technologie la moins chère	*recombinaison → pas de perte en eau *très faible taux de dégagement de gaz	
Inconvénients	*consommation d'eau *dégagements gazeux	*plus faible durée de vie *plus sensible à la température	

Une dernière classification dans la littérature, concernant les batteries au Plomb a été proposée, les batteries sont alors classifiées selon le domaine d'application, et on en distingue :

- Les batteries de démarrage.
- Les batteries de traction.
- Les batteries stationnaires.

a. Batteries de démarrage : Caractérisées par un fort courant instantané, ces accumulateurs fournissent une puissance énergétique considérable lors de la sollicitation. Cette puissance pendant quelques minutes est suffisamment importante pour faire démarrer un moteur. Leur durée de vie en usage solaire varie de 6 mois à un an, mais elle peut être prolongée jusqu'à deux ans si la profondeur de décharge est limitée à 20%.

b. Batteries de traction : Ces batteries sont capables de délivrer de fortes intensités pendant une longue durée. Elles sont utilisées dans, les gerbeurs, les transpalettes, mais aussi les chariots de golf ou voitures électriques. L'épaisseur des plaques est beaucoup plus importante que celle des batteries de démarrage et varie de 2mm à 6mm. Un alliage Plomb-Antimoine est généralement utilisé pour ce type de batterie. Ce type de batterie est beaucoup plus adapté aux applications photovoltaïques. Leur durée de vie peut atteindre sept à huit ans avec des décharges à 80%, mais avec un entretien impeccable !

c. Batteries stationnaires : Il existe sur le marché différents types de batteries stationnaires en 2, 6 ou 12 Volts. On distingue ces batteries principalement par le nombre de cycles qu'elles peuvent fournir à une profondeur de décharge admissible. Les batteries stationnaires ou couramment appelées à décharge profonde oscillent lentement entre des niveaux de pleine charge et de décharge maximale admissible. Elles fournissent ainsi une faible puissance énergétique mais pour une durée importante.

4. Batterie au Plomb/acide :

Une batterie du type Plomb/acide est constituée d'un ensemble de cellules 'ou d'éléments'. Montées en série, ces cellules dont la tension pour chacune selon l'état de charge est de l'ordre de deux volts, confèrent à l'accumulateur des tensions qui varient entre 6 à 24V selon leurs nombres. Un élément est considéré comme l'unité fondamentale dans ce type d'accumulateur, il est constitué de deux électrodes plongées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4). L'électrode positive est à base de dioxyde de plomb (PbO_2), alors que l'électrode négative est à base de plomb métallique [16].

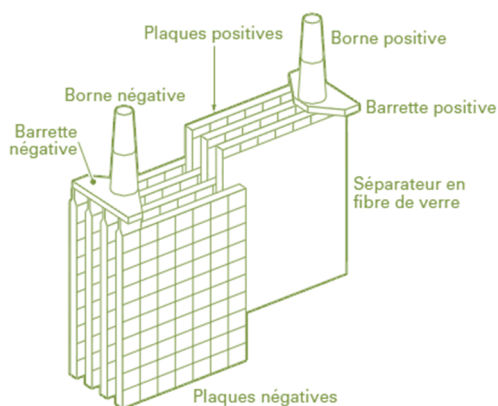


Figure I.2. Faisceau de cellules montées aléatoirement dans une batterie à plaques planes [16]

Dans les technologies dites à plaques planes (cf. figure I.2), la batterie est divisée en compartiments étanches qui contiennent des électrodes, ces électrodes se composent d'un ensemble de plaques identiques, rendues solidaire et assemblées en parallèle au même potentiel à l'aide d'une barrette rigide. On emploie alors le terme bloc ou faisceau au lieu d'électrode afin de décrire cette disposition. Sur la figure I.3, on peut distinguer un assemblage aléatoire des plaques, celles de même polarité occupent les espaces libres entre celles de polarité inverse. Des séparateurs sont utilisés afin d'interdire tout contact entre plaques de polarités opposées au risque d'un court-circuit. Les blocs ainsi constitués, sont installés dans des bacs isolants et inertes chimiquement, une connexion électrique est alors réalisée afin de les monter en série et accroître la capacité totale.

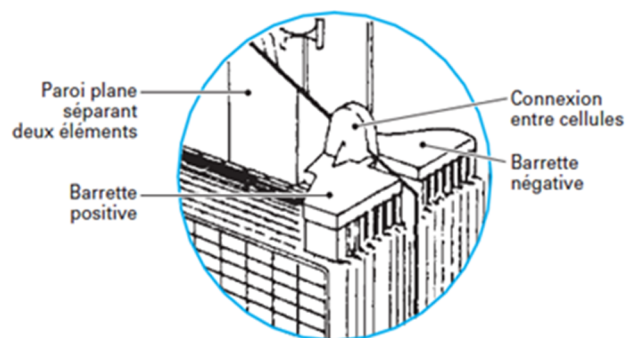


Figure I.3. Connexion réalisée entre les plaques de même polarité, séparées par un isolant [16]

4.1 Composant d'une batterie au Plomb/acide :

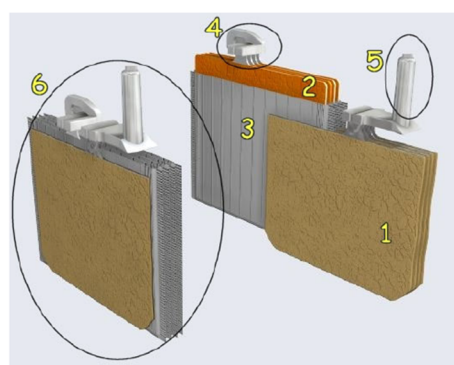
Nombreuses sont les contributions qu'apportèrent les techniciens depuis l'apparition des premiers accumulateurs au plomb. Les constituants de base des batteries au plomb qui gèrent le phénomène électrochimique sont repérés sur la figure 1.4 [12] :

- Un bac isolant : contenant la matière active et les électrodes d'un élément. Il est muni dans le cas d'un accumulateur ouvert d'un bouchon pour le dégagement gazeux et le remplissage. Les bacs sont aménagés dans un seul bloc et associés entre eux afin d'être utilisés dans une batterie.

- Deux électrodes : dont les différents éléments y sont connectés par des tiges polaires. Pour l'électrode négative en (1), il s'agit du plomb spongieux (Pb), pour celle positive en (2), il s'agit plutôt du dioxyde de plomb (PbO_2). Dans la plupart des cas, une électrode est constituée de plusieurs plaques de même polarité et reliées à l'aide d'un connecteur afin d'optimiser son rendement (4). Ces dernières sont montées en alternance avec des plaques de polarité inverse, et séparées par un isolateur microporeux pour le passage de l'électrolyte (3).

- La matière active : Elle est de deux types. Il s'agit du bioxyde de Plomb, dit aussi dioxyde de Plomb ou peroxyde pour les plaques positives, et de symbole PbO_2 , et du Plomb, de symbole Pb, pour les plaques négatives. Il est à noter que le Pb est sous une forme spongieuse comme le PbO_2 afin de faciliter la réaction avec l'électrolyte.

- L'électrolyte : c'est une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 , diluée dans l'eau, dont la densité est variable lors du fonctionnement entre l'état de plein charge et l'état de décharge.



- (1) Électrode négative, composée de 4 plaques en plomb spongieux (Pb)
- (2) Électrode positive, composée de 4 plaques de dioxyde de plomb (PbO_2)
- (3) Séparateur micro poreux (pochette en polyéthylène)
- (4) Pontet de connexion en plomb
- (5) Borne terminale négative
- (6) Un élément Pb/ PbO_2

Figure I.4 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert [12]

Un ensemble de cellules sera regroupé ainsi dans un bac (en polypropylène ou PVC) et équipé d'orifices en partie supérieure pour permettre les additions en eau lorsque c'est nécessaire, ou pour l'évacuation des gaz produits. Les deux bornes (5) en plomb raccordées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur [14].

Selon la géométrie des plaques dans un accumulateur au Plomb du type ouvert, deux technologies peuvent se présenter [16]:

- Batteries au Plomb/acide à plaque planes.
- Batteries au Plomb/acide à plaques tubulaires.

4.1.1. Batteries au plomb/acide à plaques planes :

Les plaques planes d'un accumulateur en Plomb (cf. figure I.5.a), sont constituées de barreaux verticaux reliés par des barreaux horizontaux plus minces. Cette géométrie permet de ménager des fenêtres où il est possible à la matière active d'y occuper l'espace. Pour favoriser la conduction électrique, on adopte parfois une géométrie radiale [16].

4.1.2. Batteries au Plomb/acide à plaques tubulaires :

Dans une autre forme d'électrode développée pour les batteries, les plaques sont de forme tubulaire (cf. figure I.5.b), l'électrode positive se présente sous la forme d'un tube, le matériau actif entoure une épine en alliage de plomb. Pour assurer la collection du courant, les épines verticales sont reliées entre elles par une barre horizontale située à la partie supérieure de l'électrode. La tenue mécanique de la matière active est assurée par des enveloppes poreuses qui enserrant chaque tube de matière active. La forme tubulaire permet à la fois une bonne durée de vie en décharge profonde et des cycles rapides [17].

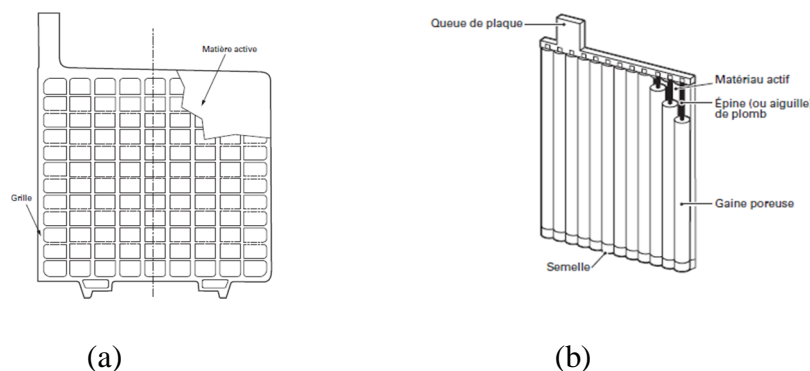


Figure I.5 : a- plaque positive plane, b- plaque positive de forme tubulaire [16]

4.2. Fabrication d'une batterie :

Les techniques utilisées aujourd'hui sont largement inspirées de celles développées pour les premiers accumulateurs. Les étapes de la fabrication se résument dans la figure I.6 [18]:

- La préparation des grilles
- Le bourrage des grilles
- L'isolation électrique des électrodes
- Le montage et connexion électrique
- L'introduction de l'électrolyte

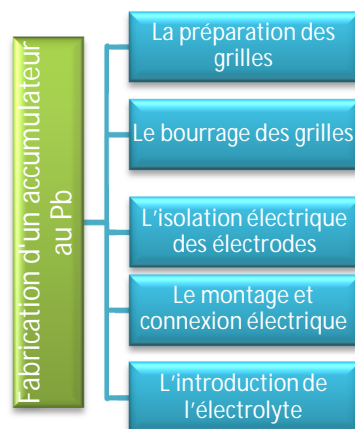


Figure I.6. Étapes de fabrication d'un accumulateur au Plomb

1- Préparation des grilles :

Considérée comme le maillon fondamental de la batterie, une grille (cf. figure II.7), (ou l'épines dans le cas des batteries du type tubulaires) est constituée d'un alliage de plomb. Elle joue le rôle à la fois d'un collecteur de courant et de support mécanique à la matière active. De nombreuses recherches leur sont consacrées et beaucoup de soins sont apportés à leurs alliages, car c'est souvent la corrosion des grilles qui limite la durée de vie des batteries au plomb [19].

Le plomb reste à peu près le seul métal qui, supporte convenablement les conditions très corrosives du milieu. Cependant, le plomb pur est trop mou pour être utilisé directement. D'autres métaux tels que l'étain, l'antimoine, le calcium, l'argent... viennent s'ajouter à l'alliage afin d'en améliorer la dureté ainsi que la résistance à la corrosion.

Pendant longtemps, l'alliage en question était à base de « plomb-antimoine ». L'antimoine est néanmoins utilisé en faibles proportions (< à 3%), car au-delà, la présence du Sb peut s'avérer néfaste au fonctionnement de la batterie. Et cela en abaissant la surtension de dégagement d'hydrogène, rendant ainsi le dégagement gazeux plus facile lors de la recharge et par conséquent, la consommation des H^+ est plus importante [03]. C'est la raison pour laquelle aujourd'hui, la plupart des alliages sont à base de « plomb-calcium », avec différentes teneurs en étain, argent, et baryum [14]. Cet alliage renforce les propriétés mécaniques de la grille et améliore sa résistance à la corrosion. Les teneurs en calcium sont de l'ordre de 0,1% alors que celles de l'étain est d'environ 1% en masse. On peut, toutefois, trouver d'autres additifs utilisés pour augmenter la résistance à la corrosion telle que le cérium, l'argent ou le baryum [03].

La première étape pour la fabrication d'une batterie consiste donc à élaborer les grilles constituantes de chacune des deux électrodes. Du fait de la température de fusion peu élevée du plomb (environ 327 °C), les grilles ont été élaborées, pendant longtemps, par fusion et coulée. Aujourd'hui on procède plutôt à une production en continu. On démarre à partir d'une plaque d'épaisseur donnée, obtenue par laminage d'un barreau de plomb. Cette dernière est régulièrement fendue (par poinçonnage), de façon à se transformer par étirage en métal déployé. Ce procédé favorise l'obtention d'une structure métallographique fine où la corrosion se développe de façon homogène [18].

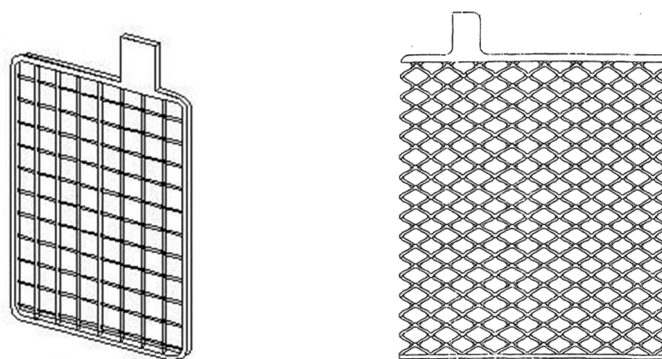


Figure I.7. Formes de la grille constituante des électrodes positives et négatives [16]

2- beurrage des grilles

Après leurs élaborations, les grilles sont ensuite «garnies» avec une matière active. Il s'agit là d'accrocher sur ces grilles du plomb Pb pour l'anode, et de l'oxyde de plomb PbO_2 pour la cathode. Cette matière active est sous forme d'une pâte, dont la composition et l'élaboration diffère selon sa destination [20]:

- Pour les plaques positives : Le mélange est constitué de monoxyde et parfois même de tétraoxyde de Plomb, de l'acide sulfurique, de l'eau avec une faible teneur de matériaux fibreux. Le dioxyde de Plomb, du fait de sa faible tenue mécanique, n'est jamais déposé directement sur les grilles. Il est préparé *in situ*, à partir d'autres oxydes de Pb, (le plus souvent le monoxyde de plomb)
- Pour les plaques négatives : c'est les mêmes constituants mis à part l'absence du tétraoxyde, et l'ajout de l'huile minérale, du noir carbone, du sulfate de baryum, dans le but d'améliorer la tenue mécanique.

L'empattage est réalisé par des machines spéciales. La pâte en provenance des mélangeurs est déversée dans une trémie, puis compressée à travers plusieurs orifices, pour être enfin déposée sur les différentes grilles. Le résultat de cette opération est l'obtention de deux plaques, l'une à base d'oxyde de Plomb et l'autre en Plomb. La figure I.8 schématise le résultat de cette étape [20]:

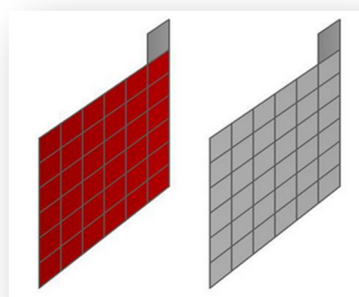


Figure I.8 : plaques d'électrodes, chargées par des matières actives [18]

Ensuite, la grille étant empâtée de la matière active, elle subit deux opérations [03] :

- Séchage mûrissage
- imbibition

Lors de la phase de mûrissage, On place les électrodes dans une enceinte à température et humidité contrôlée. Cela a pour effet l'accrochage de la matière active à la grille ainsi que le séchage interne des électrodes. Aussi, cette phase conduit à la formation de sulfates de plomb et diminue la quantité de plomb libre afin d'atténuer les problèmes de court-circuit et de la perte de matière active lors du cyclage.

L'étape d'imbibition consiste à transformer, sous l'action de l'acide sulfurique, la matière active en sulfate de plomb. A la fin de cette phase, les électrodes sont au même potentiel, On procède alors au processus de « formation » [03] :

- Processus de Formation

Par l'électrolyse, la matière active de l'électrode positive est oxydée en PbO_2 et celle de l'électrode négative, est réduite en plomb. Il s'agit ici d'ajuster plusieurs paramètres, notamment : la densité de l'électrolyte, la densité de courant appliquée, la température qui ne doit pas excéder $65^\circ C$ au risque de détériorer l'électrode négative, et la durée du traitement pour oxyder tout le Plomb en PbO_2 . A l'issue de cette étape, deux variétés allotropiques d'oxyde de plomb, de différentes morphologies et propriétés électrochimiques, organisent la structure de la matière active positive et sont appelées (α et β). La structure β est la forme majoritaire dans les conditions standards de formation, et permet d'atteindre des capacités plus élevées lorsque le rapport β/α augmente en raison du meilleur pourcentage d'utilisation de β - PbO_2 , tandis qu'une augmentation du taux de α - PbO_2 amène une meilleure stabilité en cyclage [16].

3- Isolation électrique des électrodes :

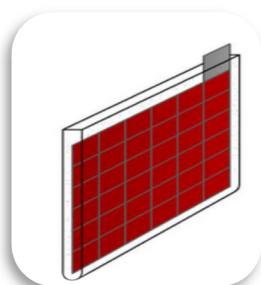


Figure II.9. Plaque positive insérée dans un sac en polyéthylène afin de l'isoler électriquement [18]

Le contact entre les deux plaques doit être évité au risque d'un court-circuit lors de leur utilisation. Pour cela on procède à l'isolation électrique de ces plaques de polarités opposées, les plaques sont alors insérées dans des pochettes synthétiques (cf. Figure II.9) [05]. Le séparateur doit avoir [04]:

- ✓ une résistance mécanique appropriée, pour supporter les contraintes dues aux variations de volume des matières actives pendant les cycles de charge et décharge,
- ✓ une résistance chimique suffisante pour sa tenue dans le temps (immergé dans une solution très corrosive)
- ✓ une structure micro poreuse (montrée dans la figure I.10) pour permettre la diffusion des anions et cations de l'électrolyte, et éviter tout transport de matière d'une électrode sur l'autre.

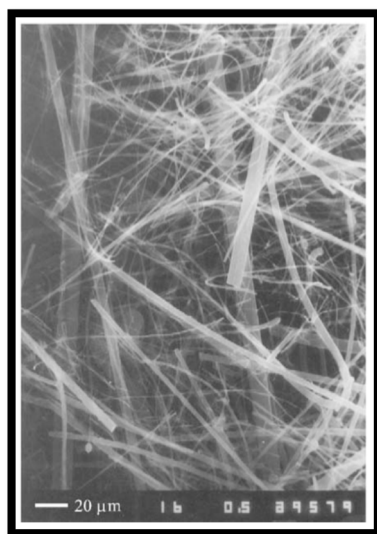


Figure I.10 : vue au microscope électronique à balayage de la structure interne d'un séparateur [20]

4- Montage et connexion en parallèle des plaques

Dans un premier temps, les plaques de même polarité sont assemblées en parallèle par le biais d'une barrette rigide à base de Plomb. Cela a pour effet d'augmenter la capacité, et la tension de l'ensemble reste égale à environ 2V. En second lieu, les plaques solidaires et de même polarité sont insérées de façon alternative entre les espaces de celles de la polarité inverse, nous obtiendrons ainsi un élément qui occupera un compartiment. Ensuite, et dans le but d'augmenter la tension entre les borne de la batterie, on procède à la connexion de trois, six ou douze fiscaux en montage série, pour obtenir des tensions de 6, 12 ou 24V [18]. La figure I.11 schématise cette opération :

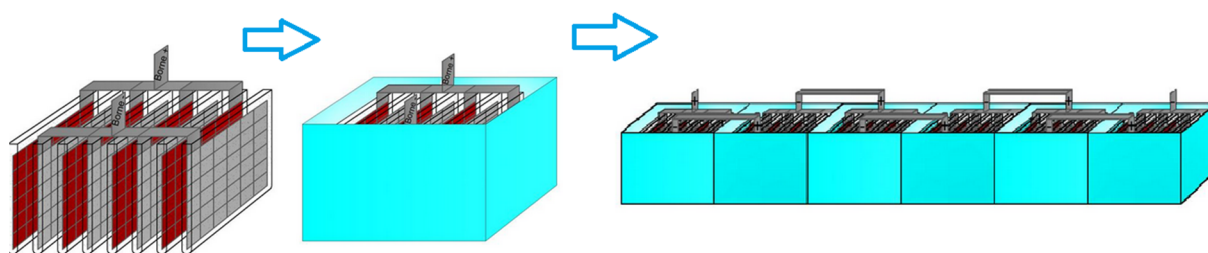


Figure I.11 : connexion des plaques et des fiscaux pour augmenter la capacité et la tension [18]

5- Introduction de l'électrolyte :

Selon le type de batterie, l'électrolyte est liquide, gélifié ou absorbé. Au sein de l'accumulateur au plomb du type ouvert, il s'agit d'une solution liquide d'acide sulfurique. Elle joue un double rôle : assure le transport d'électricité par conduction ionique, et participe en tant que réactif, aux réactions de charge et décharge.

Dans l'électrolyte, les déplacements ioniques sont dus à plusieurs phénomènes [14]:

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

L'électrolyte est déversé au sein des compartiments à travers les différents orifices prévus. Une fois la batterie remplie, on procède à la fermeture de ces orifices. On obtient alors une batterie du type 'ouverte', dont les plaques sont, selon les conditions d'utilisations, chargées avant ou après leurs introductions dans le bac. La figure I.12 représente une vue d'une batterie éclatée. On repèrera sur la légende les différents constituants déjà cités :

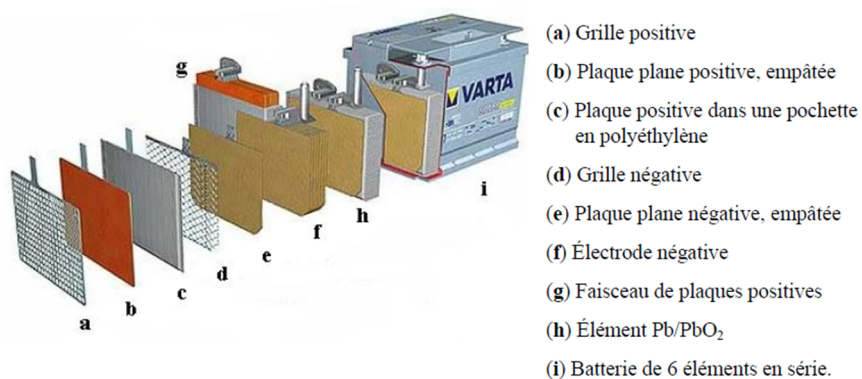


Figure I.12. Vue éclatée d'une batterie du type ouverte [14]

Chapitre II :

*Etude électrochimique & principe de
fonctionnement*

Le principe de fonctionnement d'un dispositif de stockage est essentiellement fondé sur la conversion électrochimique de l'énergie. Toute réaction électrochimique accompagnée d'une diminution de l'énergie libre, est susceptible de donner naissance à un courant électrique à condition de la présence d'un canal de circuit extérieur pour la circulation des charges [19]. Les réactions d'oxydoréductions qui interviennent dans ces systèmes, peuvent être décomposées en deux réactions partielles et simultanées, mais distinctes dans l'espace, dont l'une donne lieu à une capture d'électrons, alors que l'autre fait état d'une libération d'électrons, la circulation de charge est assurée alors par un circuit extérieur, et par la présence d'un électrolyte, dont la conductivité électrique doit être nulle (au risque d'un court-circuit), et dissocié en ions susceptibles de transporter les charges sous l'effet d'un champ électrique entre les deux électrodes [19].

1. Etude électrochimique

Dans le but de comprendre au mieux le comportement des accumulateurs au Plomb, nous nous intéresserons dans ce qui suit à la description des paramètres électrochimiques (sans pour autant être trop ambitieux pour les citées toutes).

1.1. La tension aux bornes de la cellule électrochimique :

La tension, est la grandeur la plus caractéristique qui décrit l'évolution du système électrochimique au cours de son fonctionnement, à savoir en circuit ouvert, en charge, ou en décharge. Ces évolutions sont les résultats des variations de paramètres internes qui se produisent au sein des accumulateurs, Il s'agit donc d'étudier les paramètres qui gèrent ces réaction et qui sont classés en deux groupes [21]:

- paramètres thermodynamiques : ou dites aussi d'équilibres, ils permettent de décrire le système quand toutes les réactions sont équilibrées, et qu'aucun courant ne parcourt le réseau, présentant ainsi les valeurs extrêmes que peut avoir une cellule électrochimique. Indépendamment des réactions elles-mêmes, il s'agit là d'étudier les niveaux d'énergies entre les états initiaux et finaux [10]. La loi de *Nernst*, le diagramme de *Pourbaix* et les enthalpies libres des réactions sont la base de ces études.
- paramètres dynamiques : il s'agit d'étudier le système quand les réactions sont en cours. Ces paramètres sont reliés aux cinétiques des réactions et aux phénomènes de diffusion et de transfert de masse et aux transferts de charges.

1.1.a. Etudes de l'état d'équilibre :

Dans le cas d'un générateur électrochimique, des réactions d'oxydoréductions interviennent sur les électrodes pour donner lieu à des phénomènes électriques. Lorsqu'une lame métallique est plongée dans un électrolyte, et en absence d'un courant électrique, des atomes métalliques passent en solution en libérant des e^- (dans le cas d'une anode), les cations M^{n+} ainsi formés restent communs aux deux milieux à la surface de la lame.



On atteint très vite un état d'équilibre, car au fur et mesure du transfert des ions, le métal se charge négativement et un champ électrique se crée et limite le passage de nouveaux ions en solutions (oxydation) par le phénomène inverse de passage des cations à l'état métallique (réduction) [22]. Cet état de figure est la même que dans le cas d'un condensateur

chargé sous une d.d.p U, par conséquent, on peut définir une tension d'équilibre pour le système Métal/électrolyte qui varié en fonction des conditions [19] :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln ([M^{n+}]) \dots \dots \dots \text{équation II.1}$$

Où, E_0 : potentiel standard de l'espèce M/ M^{n+} ,

R : constante des gaz parfait 8,3144 J.K⁻¹.mol⁻¹

F : constante de Faraday 96484 C.mol⁻¹T : température en Kelvin et $[M^{n+}]$: activité de l'espèce M^{n+}

Ayant défini la tension d'une électrode, On peut déterminer le force électromotrice (f.e.m) d'un élément constitué de deux électrodes et plongées dans une solution [19] :

$$\text{f.e.m} = V_0 = (E_{eq})_{cat} - (E_{eq})_{an} \dots \dots \dots \text{équation II.2}$$

En écrivant l'équation II.1 pour chaque électrode et en remplaçant dans cette dernière l'équation II.1, on obtient :

$$E_{eq} = (E_0)_{cat} - (E_0)_{an} + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln ([A_j]_{cat}/[A_j]_{ano}) \dots \dots \dots \text{équation II.3}$$

$[A_j]$ représente l'activité de l'espèce j.

Il convient donc de connaître les activités de chaque espèce afin de pouvoir déterminer en toute rigueur la valeur du potentiel d'équilibre du système. Dans le cas des éléments d'un accumulateur au Plomb/acide, dont l'équation globale de la réaction d'oxydoréduction est définie plus bas (équation II.13), on écrira [19]:

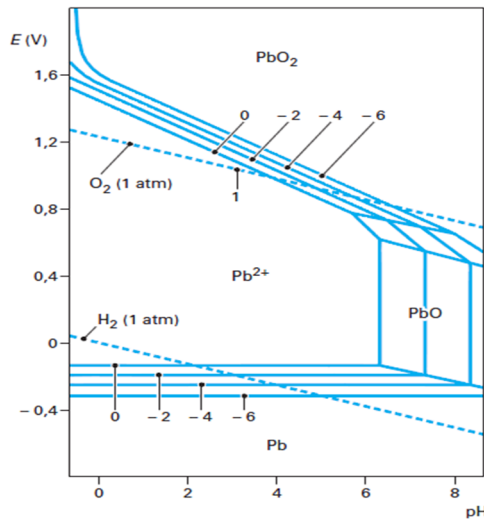
$$E_{eq} = (E_0)_{cat} - (E_0)_{an} + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln (AH_2SO_4/AH_2O) \dots \dots \dots \text{équation II.4}$$

E_0 , est défini selon la littérature en fonction des potentiels d'équilibres des couples correspondants ($E_0^+ = 1,690$ V, $E_0^- = -0,3526$ V), $E_{0(\text{système})} = 2.0246$ V.

Dans les conditions de concentrations et des tensions d'équilibres, la présence de différentes espèces est expliquée par le diagramme de Pourbaix :

- **Diagramme de Pourbaix :**

Le diagramme de *Pourbaix*, couramment appelé diagrammes potentiel-pH, indique en fonction des conditions E-pH les domaines d'existence (ou de prédominance), du point de vue thermodynamique, de potentiel, de pH et de concentration en ions métalliques, d'un élément métallique, afin de prévoir son comportement électrochimiques dans des conditions voisines de l'état d'équilibre [23]. Dans le cas du plomb, une instabilité est observée pour un domaine défini par les fourchettes de pH et de potentiel de l'électrode positive correspondantes à l'état de repos mais également de charge, une instabilité qui se traduit, pour cet élément constitutif de l'alliage des grilles, par une oxydation au niveau des plaques positives. La figure II.1 représente le diagramme de Pourbaix dans le cas du Plomb :



Les lignes notées 0, -2, -4, -6 correspondent à des concentrations en Pb^{2+} , égales respectivement à 1, 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} mol/L.

Figure II.1. Diagramme E-pH du système Plomb/eau [16]

En dehors des états d'équilibres, et lorsque le système est sollicité, on assiste à la circulation de deux courants i_a (courant anodique de signe positif, de la réaction d'oxydation) et un courant i_c (courant cathodique de signe négatif, de la réaction de réduction), c'est deux courants se concurrencent selon les conditions offertes afin de définir un état d'hors équilibre qui prédomine lorsque le système est déstabilisé (figure II.2). Cela nous amène à étudier les paramètres cinétiques de ces évolutions.

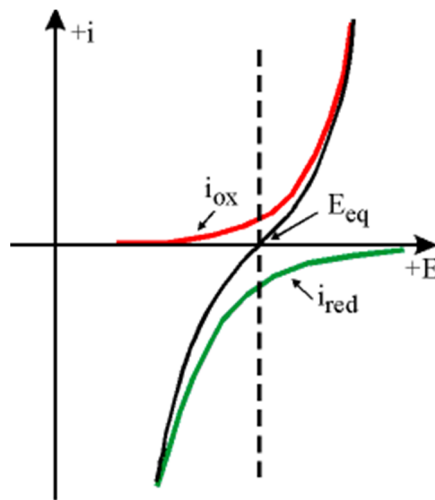


Figure II.2. Le courant d'échange présent lors des réactions d'oxydoréductions

1.1.b. Etude cinétique :

Dès qu'une densité de courant (i) atteint une valeur non-négligeable et que le système commence à fournir de la puissance, la différence de potentiel $V(i)$ diminue, cela en raison des phénomènes de polarisation et des chutes ohmique résultant de l'électrolyte et de celle des constituants :

Trois mécanismes à effet cumulatifs se conjuguent pour faire apparaître une force contre-électromotrice de polarisation notée η [19]:

- Mécanisme de transfert de charges η_t
 - La diffusion η_d
 - La variation de concentration η_c
- La polarisation de transfert : est due à un phénomène d'irréversibilité aux électrodes et au passage des ions en solution (i_a , oxydation), qui est compensé par un courant antagoniste (I_c , réduction), et leur valeur commune est appelée courant d'échange notée i_0 . L'apparition d'une surtension η_t vise à déséquilibrer le système, et revient à diminuer l'énergie d'activation que les particules doivent atteindre et dépasser afin de passer en solution, ou à l'augmenter afin de déposer les ions sur l'électrode (figure II.3) :

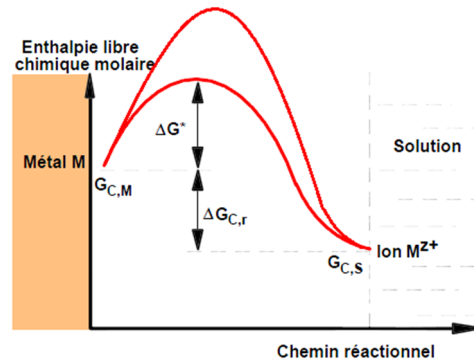


Figure II.3. Énergie d'activation d'une réaction entre deux états d'équilibre [22]

- La polarisation de diffusion [19]: résulte de la mobilité limitée des ions présents au sein de l'électrolyte. Quand le débit fourni est appréciable, les électrodes, selon leurs polarités, absorbent ou émettent un grand nombre d'ions par unité de temps, par conséquent, on assiste à un appauvrissement ou une accumulation d'ions au voisinage de chacune des électrodes, au moment la diffusion des autres ions présent au milieu de la solution reste insuffisant pour compenser cette différence. Cette tension de polarisation η_d s'écrit sous la forme :

$$\eta_d = (RT/n.F) \cdot \sum \gamma_i (\hat{C}_i / C_i)$$

Avec \hat{C}_i et C_i sont respectivement, la concentration à la surface et au milieu de la solution, des ions considéré.

- Polarisation de concentration [19]: résulte à son tour de la variation moyenne de concentration, elle est liée à l'accumulation ou à l'appauvrissement des ions de l'électrolyte pour un courant donné. La surtension de concentration s'écrit sous la forme :

$$\eta_c = (RT/n.F) \cdot \sum \gamma_i (C_i(I) / C_i(0))$$

Avec, $C_i(I)$ et $C_i(0)$ sont respectivement les concentrations des constituants pour un courant total I et un courant nul.

- La chute ohmique : Un courant de densité i qui traverse un électrolyte, s'accompagne d'une chute ohmique $U = R \cdot i$. Cette résistance qui s'oppose à la circulation des charges dépend de la mobilité des ions, et de la conductance de ces ions pour les charges [22].

Si on note la résistance ohmique (r), on pourra définir la variation la tension aux bornes du générateur lorsqu'un courant i parcourt le circuit [19]:

$$V(i) = V_0 - (\eta_a + \eta_c) - r.i = V_0 - \eta - r.i \dots \dots \dots \text{équation II.5}$$

On peut écrire aussi :

$$V = (E^+ - E^-)_{eq} + (\eta^+ - \eta^-) + r.i \dots \dots \dots \text{équation II.6}$$

Où $(\eta^+ - \eta^-)$: surtensions d'électrode, elles sont définies comme une différence entre le potentiel de l'électrode en débit et son potentiel d'équilibre, et tient compte des surtensions aux deux bornes.

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution, il acquiert un potentiel stable (d'équilibre). Si on impose au métal un potentiel (E) différent de ($E_{\text{équi}}$) synonyme d'un état de hors équilibre, on peut définir une surtension η (tel que $\eta = E - E_{\text{équi}}$), et suivant le domaine où l'on se place, on favorisera l'une des deux réactions propre à aux réactions partielles d'oxydoréduction par rapport à l'autre, cela a pour effet de varier la cinétique des réactions. Le courant (i_0) qui circule à travers le système électrode- solution est relié à la surtension de charge par la relation de Butler – Volmer :

- Relation de Butler-Volmer :

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces régissantes et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation figure II.3). Toutes les réactions électrochimiques obéissent à l'équation d'Arrhenius :

$$K = A. \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots \text{équation II.7}$$

D'après l'équation II.7, On peut déterminer les courants propres aux réactions d'oxydoréduction :

$$i_a = i_0 \exp.(\eta a n F / RT) \text{ et } i_c = - i_0 \exp.(-(1-\alpha) n F \eta / kT) \dots \dots \dots \text{équation II.8}$$

Où α est le coefficient de transfert ($0 < \alpha < 1$) et i_0 la densité du courant d'échange. Le courant total i dans un système est la somme des deux courants et on écrira à partir des réactions de l'équation équation II.8:

$$i = i_0 [\exp.(\eta a n F / RT) - \exp.(-(1-\alpha) n F \eta / kT)] \dots \dots \dots \text{équation II.9}$$

1.2. Loi de Faraday

La loi de Faraday indique que la quantité d'une substance produite ou consommée dans un système électrochimique est directement proportionnelle à la quantité d'électricité passant dans le circuit. 96500 coulombs est la quantité d'électricité qui est nécessaire pour faire évoluer 1 mole de matière, et est définie comme la constante de Faraday. La loi de Faraday nous permet de relier donc la masse de matière, on peut écrire :

$$M = R_F \cdot \frac{M.Q}{n.F} \dots \dots \dots \text{équation II.10}$$

Tel que {

- m : c'est la masse du produit qui s'est formée à l'électrode (g)
- R_F : le rendement faradique, ≈ 1 pour un accumulateur au plomb
- M : c'est masse moléculaire molaire (g/mol)
- Q : la quantité de courant passée (en Coulombs) avec ($Q=I.t$; intensité (A) et temps (s))
- n : nombre d'électrons mise en jeu par molécule de produit formé
- F : constante de Faraday, ($F = q.N$) $\approx 96\,500\text{C/mol}$

On relie donc la quantité de masse transformée à la densité de courant circulant dans le circuit. Selon la loi de Faraday, on peut donc estimer la valeur de la quantité de matière mise en jeu lors du passage d'un courant dans le circuit :

- **Quantités transformées par 1Ah**

Suivant l'équation II.13, qui définit le fonctionnement de l'accumulateur au Pb, lors de la décharge, une mole de matière aux deux électrodes nécessite la décomposition de deux moles d'acide sulfurique pour former deux moles de sulfate de Plomb ainsi que deux moles d'eau. En appliquant la loi de Faraday, pour un Ah (équivalent à 3600C) de quantité de charge mise en jeu, on en déduit que 3,656g d'acide sulfurique sont consommés avec 3,860g de Pb et 4,457g de PbO₂ pour former 0,670g d'eau et 11,303g de sulfate de Plomb [14]. La réversibilité de la réaction implique que les mêmes quantités de matières sont requises pour enclencher le processus inverse dans les conditions de recharge normale, alors que vers la fin de cette étape, il faut prendre compte de la surcharge qui est traduite par la réaction de l'électrolyse de l'eau (équation II.20), sachant que lors de la surcharge, la majeure partie du courant est réservé à la production de l'oxygène et de l'hydrogène, on peut alors affirmer que 1Ah de surcharge entraîne l'évaporation de 0,336g d'eau en 0.037g H₂ et 0.150g O₂ en conséquence de l'électrolyse.

2. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au Plomb/acide:

Le phénomène grâce auquel aujourd'hui les batteries s'imposent comme un moyen incontournable pour le stockage et la conversion de l'énergie électrique, et plus précisément dans le cas des batteries au Plomb, peut être expliqué par le principe de la double sulfatation [15]. L'accumulateur est le siège des réactions d'oxydo-réductions (transfert d'électrons) qui se déroulent aux interfaces entre l'élément et l'électrolyte.

Pendant la décharge, la matière active de l'anode et la cathode qui est du PbO₂ respectivement du Pb, se voient remplacées progressivement par du Sulfate de Plomb, de formule PbSO₄ et de couleur blanchâtre, au détriment de l'acide sulfurique H₂SO₄ et formant en conséquence des molécules d'eau, diminuant ainsi la densité de l'électrolyte qui varie constamment lors fonctionnement [12].

On schématisera le fonctionnement de l'accumulateur sur la figure II.4 :

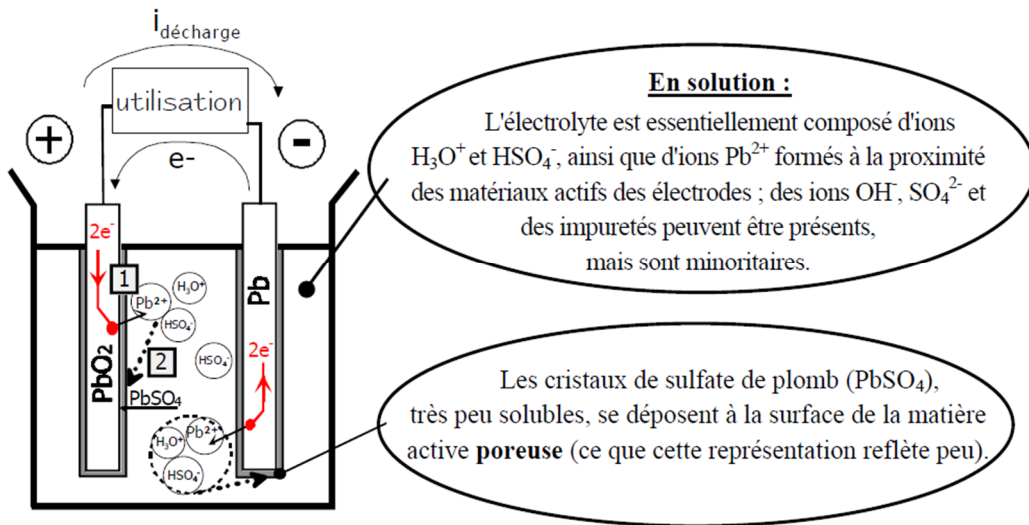


Figure II.4. Produit et réactifs d'une cellule en Pb/acide pendant la décharge [14]

On peut noter selon la figure ci-dessus que lors de la décharge, il y a production du Pb^{2+} par les matières actives positive et négative à travers les réactions d'oxydo-réductions, le produit se combine avec les ions de sulfate dans l'électrolyte et se fixe sous forme de cristaux de $PbSO_4$ [14].

A l'opposé, lors de la charge, les réactions inverses ont lieu, le $PbSO_4$ est dissout, les matières actives, à savoir le dioxyde de plomb et le plomb sont rétablies sur les plaques, et de l'acide sulfurique est reformé dans l'électrolyte, entraînant ainsi l'augmentation de la densité de l'électrolyte [12].

Le fonctionnement de l'accumulateur est décrit par deux types de réactions :

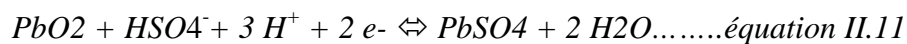
- réactions principales
- réactions parasites

2.1. Réactions principales :

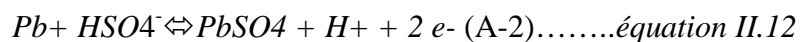
Le fonctionnement normal de la batterie est décrit par les réactions suivantes :

**(les réactions se lisent de gauche à droite pour la phase de décharge, et de droite à gauche pour celle de la charge)*

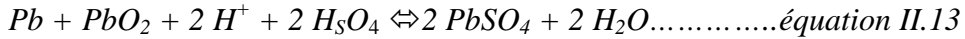
En décharge, l'électrode positive se comporte comme une cathode lors de la décharge car le PbO_2 est réduit en $PbSO_4$, alors qu'elle joue le rôle d'anode en charge car le $PbSO_4$ s'oxyde en PbO_2 [4] :



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



En tenant compte de la solubilité des ions et de la dissociation majoritaire de l'acide sulfurique en H^+ et HSO_4^- dans le domaine de concentration considéré, la réaction globale en décharge s'écrit sous la forme [14]:



En charge l'électrode positive devient l'électrode en PbO_2 et l'électrode négative celle en Pb (toutes les deux, remplacées en décharge par du sulfate du Plomb) et on observe les réactions inverses. D'une façon générale, les réactions au sein d'une cellule au plomb plongée dans un électrolyte en acide sulfurique peuvent se lire de la figure II.5 :

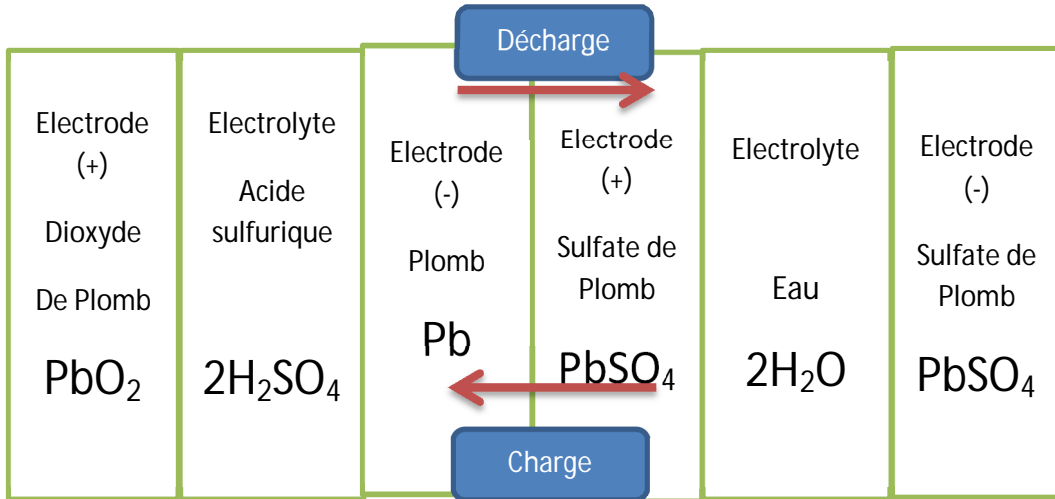


Figure II.5. Réaction principale en charge et en décharge [12]

Pour les réactions de décharges, il est primordial que les matières actives ne soient pas enrobées dès le départ par des matières « *non-actives* », ici le sulfate. En d'autres termes, la structure interne à petite échelle doit permettre à l'électrolyte de se frayer un chemin pour rentrer en contact avec le PbO_2 et le Pb des électrodes. Dans un cas échéant, où ce contact n'est pas possible ou peu possible, la force électromotrice f.e.m tendra vers zéro [12]. La figure II.6 schématise les réactions de dissolution et précipitation qui se déroulent à l'interface électrode poreuse/électrolyte.

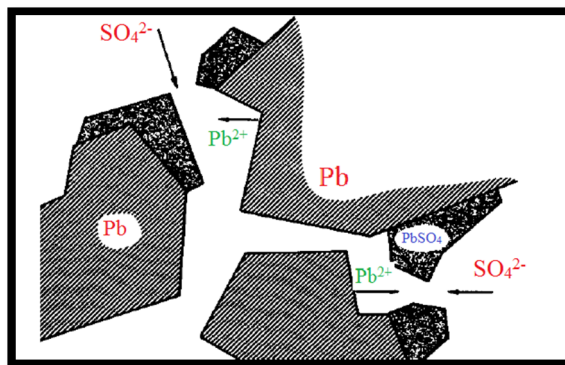


Figure II.6. Illustration schématique du mécanisme de dissolution-précipitation au sein des pores de la matière active négative [14]

Afin de laisser l'acide pénétrer dans les électrodes en quantité suffisantes, la structure poreuse doit éviter toute obstruction. Une difficulté majeure est alors rencontrée dès que la décharge progresse, car le sulfate formé étant plus volumineux que les matières qu'il remplace, il en résulte qu'il a tendance à boucher les pores et à former un obstacle à la

circulation de l'acide. D'autre part, en conséquence de la formation du sulfate, l'électrolyte s'appauvrit en acide, et en ions par la suite, il en résulte que la conductivité électrique diminue fortement. L'aggravation de ces phénomènes engendre la maladie de la sulfatation, qui se présente en la stabilisation des sulfates normaux, ces derniers induisent à des conséquences fatales, interdisant la réversibilité des réactions pour la ré-exploitation des batteries [12].

2.2. Réactions parasites

En parallèle aux réactions principales, d'autres réactions peuvent avoir lieu dans les accumulateurs au Pb, avec un effet plus tôt nocif :

a) Autodécharge:

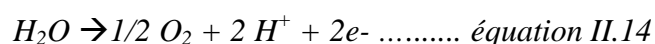
D'un point de vue de la thermodynamique (diagramme de Pourbaix, figure II.1), les accumulateurs au plomb/acide ne sont pas des systèmes stables. Des réactions parasites sont possibles. En effet la réduction des protons, l'oxydation l'eau et la corrosion du collecteur de courant sont possibles mais ont des cinétiques très lentes.

L'état chargé n'est pas acquit de façon définitive, pour une batterie complètement chargée même n'étant pas sollicitée en décharge. Les accumulateurs au plomb sont le siège de phénomènes d'autodécharge qui sont associés à des réactions d'oxydoréduction (réactions parasites), indépendamment à chaque électrode, et on peut principalement citer [14]:

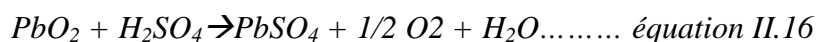
- à l'électrode positive : production d'oxygène par électrolyse de l'eau et la corrosion du collecteur de courant.
- à l'électrode négative : production d'hydrogène par électrolyse et recombinaison d'oxygène, dont l'origine peut être l'électrode positive ou l'air ambiant.

Les réactions d'autodécharge sont les suivantes :

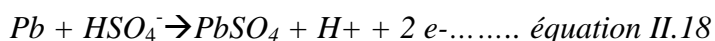
A l'électrode positive [03]:



La réaction bilan d'autodécharge de l'électrode positive est donc [03]:



A l'électrode négative [03]:



Au bilan, l'autodécharge de l'électrode négative s'effectue selon la réaction suivante [03]:

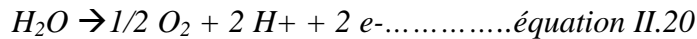


Nb : Dans le cas des batteries au plomb, l'autodécharge reste faible, de l'ordre de quelque % par mois. Cependant sa vitesse peut augmenter avec la température, et diminuer avec l'augmentation de la quantité de PbSO₄ sur les électrodes.

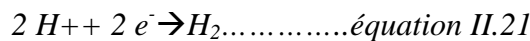
b) Surcharge :

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

A l'électrode positive [03]:



A l'électrode négative [03]:



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

Ci-dessous, nous proposons de décrire les évolutions de la grandeur la plus caractéristique qui décrit l'évolution du système électrochimique au cours de son fonctionnement, à savoir la tension entre les bornes d'un élément :

3. Variation de la tension pendant un cycle de charge/décharge :

3.1. La tension de décharge :

On supposant une décharge à intensité constante, la résistance variée car la tension variée, selon la figure II.7 on peut remarquer quatre zones [12]:

Au repos (point A), la tension correspond à la force électromotrice pour une densité connue (environ 2,05V). Une fois le circuit fermé, une perte de charge provoque la baisse de la tension (point b), un peu au-dessous de 2V. Suivie alors par une seconde baisse de la tension, qui est due à la pénétration de l'électrolyte dans les pores et donc son appauvrissement, (point C), en cours de décharge, on assiste à une baisse progressive de la force électromotrice en conséquence à la diminution de la densité de l'électrolyte suite aux réactions II.13 (segment CD). Lorsque les pores commencent à s'obstruer, la chute de tension est accentuée du fait de la diminution de la densité du l'électrolyte en contact avec les électrodes (courbe DE), en résultat de l'importante augmentation de la résistance. Il est important de noter que la décharge ne doit pas dépasser le point D (environ 1,8V), sinon, l'appauvrissement continu de l'électrolyte entrainerait la chute rapide de la tension vers le point E puis vers zéro.

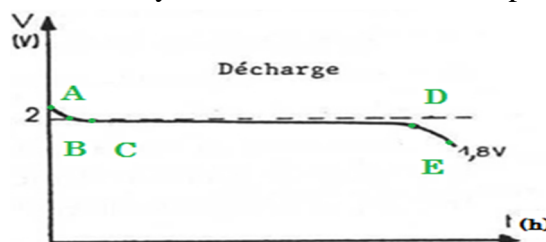


Figure II.7. Évolution de la tension au cours de la décharge [12]

3.1. La tension de charge :

La tension au début de la charge correspond à la densité de fin de décharge de l'électrolyte (à 1.25) et environ 1,93V (point A) (cf. figure II.8). Une fois le circuit fermé, la tension monte instantanément (point B). Le processus de charge étant enclenché, la réaction II.13 ont lieu dans le sens de la charge, et du fait de la concentration de l'acide dans les pores, la tension monte jusqu' autour de 2,1V. Au point D, l'évolution de la tension s'accélère, ceci est expliqué par le fait que le sulfate (dans les conditions normales) est totalement décomposé, l'apport énergétique servira donc à décomposer l'eau de l'électrolyte qui se dégage sous forme de vapeur sur les plaques à partir de 2,35V, où on observe une effervescence d'Hydrogène sur les plaques négatives et d'Oxygène sur celles positives. On interrompe alors la charge qui devient nuisible pour la matière actives et à la consommation inutile de l'énergie.

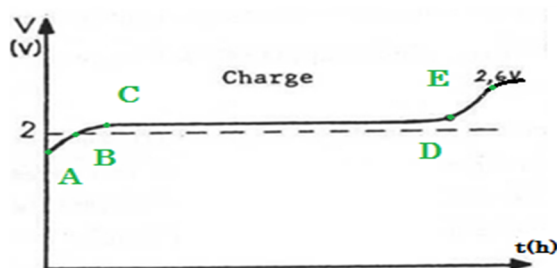


Figure II.8. Évolution de la tension au cours de la charge [12]

4. Description de la charge/décharge :

4.1. Que se passe-t-il lors de la charge?

Pendant la phase de charge, le phénomène prépondérant pour la cellule est la reformation de l'acide sulfurique au sein des électrodes. Cela a comme résultat une augmentation significative de la concentration de l'acide à proximité de l'interface électrode/électrolyte, une augmentation qui est soutenue par la consommation de l'eau (réaction II.13). La matière active se retrouve alors engorgée dans une solution très concentrée (dont la densité est de l'ordre de $1,45 \text{ g/cm}^3$), plus visqueuse, plus dense et donc plus hétérogène que l'électrolyte situé entre les électrodes dont la densité est de l'ordre de $1,15 \text{ g/cm}^3$. L'acide glisse le long des parois des électrodes en direction du fond du bac [14].

Au fur et à mesure que la batterie est de plus en plus chargée, les réactions concernant la restitution de la matière active se font de plus en plus difficiles, cela est dû au fait que les cristaux de sulfate sont plus rares et donc moins accessibles. La réaction de charge perd en importance et l'électrolyse de l'eau devient plus conséquente. A ce stade, l'essentiel du courant fourni est prévu pour les réactions d'électrolyse, cette étape est dite 'surcharge', qui est généralement suffisamment prolongée afin de [14]:

- ✓ Compléter la charge ; en transformant les cristaux encore disponibles en matière active, pour accroître la capacité des éléments et pour maintenir leurs bon performances aux cours de leurs cycles de vies.
- ✓ l'homogénéisation de l'électrolyte ; A travers les dégagements gazeux de la réaction d'électrolyse de l'eau, l'électrolyte est fortement brassé par une convection forcée.

4.2. Que se passe-t-il pendant la décharge ?

Lors de l'étape de la décharge, les ions de sulfate qui sont actifs sont localisés à proximité des interfaces du volume poreux entre l'électrolyte et les électrodes (plus précisément la matière active). Ces ions de sulfate se lient aux ions Pb^{2+} , produits par la réaction de décharge, pour former du sulfate de plomb insoluble qui cristallise localement dans les pores.

Au fur et à mesure que la décharge progresse, les conditions de la réaction sont de plus en plus défavorables en conséquence de :

- Les ions sulfate sont consommés, et transformés en cristaux insolubles, faisant ainsi baisser la concentration de ces derniers, en les rendant ainsi difficile à atteindre.
- Les surfaces réactionnelles entre l'électrolyte et la matière active diminuent, en résultat du recouvrement ces dernières les cristaux, non conducteurs, de sulfate formés.
- Le produit formé est plus volumineux que la matière initiale, il se trouve donc que l'électrolyte est chassé du volume poreux occupé par les cristaux de sulfate formé

Toutefois, face à ces mécanismes conjugués qui défavorisent le bon fonctionnement des cellules, le processus de diffusion des ions sulfate vers l'intérieur des électrodes tente à atténuer les dégradations importantes des conditions de décharge. La figure II.9 montre l'évolution des espèces en cours de la charge et de la décharge au sein de l'électrode négative ;

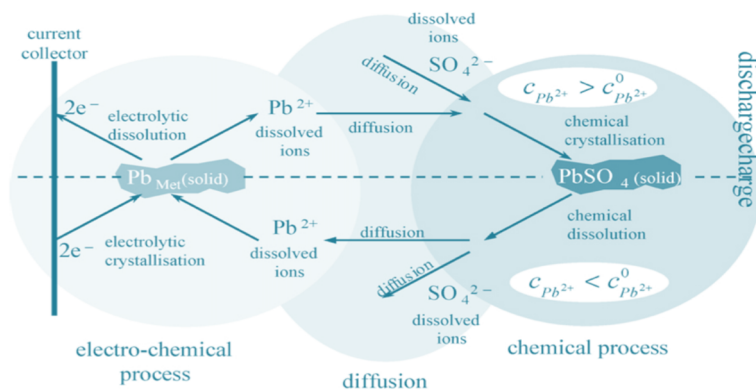


Figure II.9. Évolution de la matière active négative lors du fonctionnement [20]

Chapitre III :

*Batterie dans les systèmes
photovoltaïques, paramètres électriques
et modes de dégradation*

Comme tout domaine technique, il est nécessaire de donner un bref aperçu sur les paramètres et les notions de bases propre à ce domaine :

1. Paramètres électriques

1.1) La tension à vide

La tension à vide est la tension mesurée aux bornes d'une batterie non connectée à une charge. [24].

1.2) La tension nominale

La tension nominale est la tension moyenne observée sur la plus grande zone de la courbe de décharge de la batterie. Cette tension diffère en fonction des différents types de batteries, puisqu'elle est déterminée par le potentiel de la réaction chimique de chaque élément du couple oxydant/réducteur utilisé. Cette tension peut avoir une valeur de 6V, 12V, 24V, 48V [24].

1.3) La tension de fin de décharge

Comme son nom l'indique, cette tension correspond à la valeur de la tension une fois la batterie complètement déchargé. Elle représente donc la valeur minimum que la tension doit avoir pour ne pas endommager la batterie [20].

1.4) La capacité

La capacité est définie comme étant la quantité d'électricité susceptible d'être restituée d'une batterie complètement rechargée, jusqu'à une tension d'arrêt, pour un régime de courant de décharge et une température bien définis. Il est très important de noter que la capacité d'un accumulateur varie en fonction de courant de décharge et de la température. Elle s'exprime usuellement en Ampères-heures (Ah) [14].

En conséquence de la cinétique de diffusion des ions sulfate au sein des électrodes qui reste relativement lente, la quantité d'électricité restituable est variable selon les régimes de décharge (cf. figure III.3) [14].

La figure III.1 traduit la variation de la capacité d'un accumulateur au plomb en fonction du régime de décharge imposé :

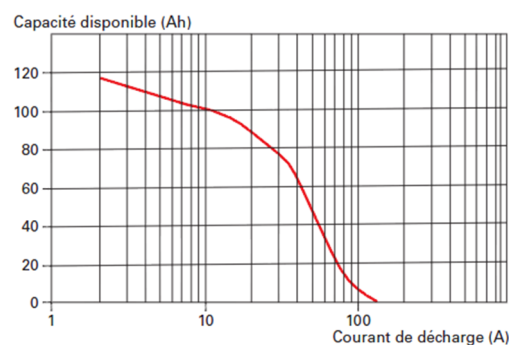


Figure III.1. Variation de la capacité en fonction du régime de décharge [25]

La figure III.2 représente la variation de la capacité d'un accumulateur en fonction de la durée de la décharge imposée à ce dernier :

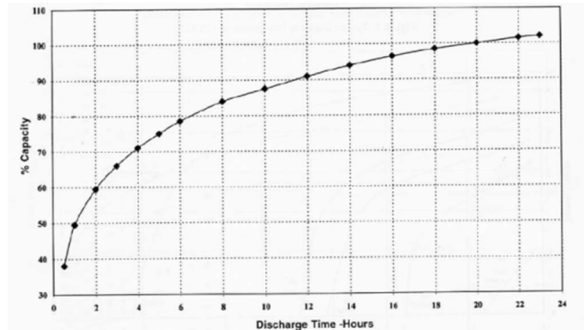


Figure III.2. Variation de la capacité en fonction de la durée du régime de décharge [25]

Théoriquement, une batterie de 200 Ah peut fournir 200 A pendant une heure, ou 50 A pendant 4 heures, ou 4 A pendant 50 heures.

La figure III.3 montre la variation de la capacité d'une cellule électrochimique en fonction du régime de décharge :

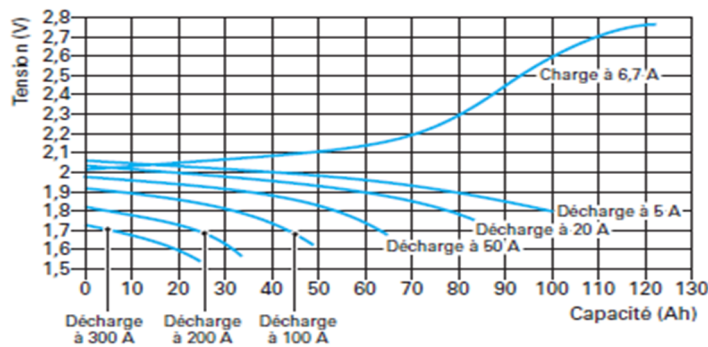


Figure III.3. Variation de la capacité en fonction de l'intensité du courant de décharge [16]

La capacité nominale dépend de la température, elle augmente de 0.7 % par °C dans l'intervalle de température autorisée. Par contre, la capacité se détériore avec le vieillissement et avec le nombre de cycles, objet de notre étude [25].

1.5) Résistance interne :

Le courant électrique, défini par un flux d'électrons parcourant un circuit, éprouve une résistance qui s'oppose à son mouvement, la tension et l'intensité de courant mise en jeu sont alors limités, on exprime la relation entre le courant, la résistance et la tension avec la relation [27]:

$$V = R \cdot i \dots \dots \text{équation II.22}$$

La résistance interne de la batterie varie selon l'état de charge ainsi que l'état de vieillissement (cf. figure III.4). En générale, la résistance interne d'une batterie augmente quand l'état de charge décroît. De même, la résistance interne d'une batterie augmente, pour un état de charge donné, quand la batterie vieillit [26]. La résistance peut être déterminée en

fonction de ses composants, à savoir : la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact entre les électrodes et les cellules, et la résistance des matériaux propre à chacune des électrodes [27].

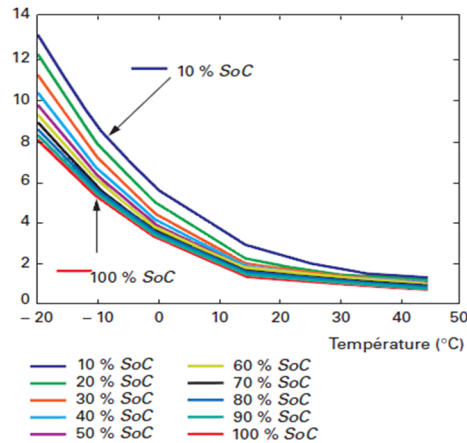


Figure III.4. Variation de la résistance interne en fonction de la température pour différent état de charge.

1.6) Etat de charge SOC (state of charge)

L'état de charge d'une batterie est défini comme étant la capacité restante en terme quantité de charge qui sera à même d'être délivrée depuis l'état de charge actuel jusqu'aux critères de fin de décharge prédéfinis. Elle correspond le plus souvent au rapport entre la capacité restante et la capacité nominale [25]. On définit alors l'état de charge par la formule suivante :

$$\text{SoC} = \frac{C_r}{C_n} = \frac{C_n - C_u}{C_n}$$

Tel que :

C_r : capacité restante en Ah

C_n : capacité nominale en Ah

C_u : capacité utilisée en Ah

L'état de charge varie de 1 (ou 100%) à 0 (ou 0%), qui correspond à l'état de pleine charge, respectivement à l'état déchargé.

L'état de charge ne peut pas être mesuré directement. Cependant, la tension de circuit ouvert de la batterie dite (OCV) peut renseigner sur l'état de charge. La tension de circuit ouvert est directement liée à l'état de charge, la figure III.5 permet de faire la correspondance entre la tension de circuit ouvert et l'état de charge qui n'est que très peu influencée par la température :

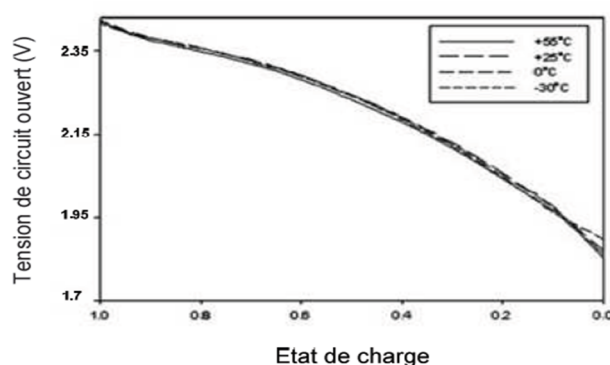


Figure III.5. Correspondance entre la (OCV) et la (SoC) à différentes températures [25]

1.7) Profondeur de décharge Depth of discharge (DOD)

Ce paramètre revêt une très grande importance dans le cas des batteries au Pb puisque, dans ces dispositifs, la décharge ne doit jamais être totale, et est limitée en général à 80% de la capacité nominale. Cependant, en raison des conditions de service pour les applications solaires, la profondeur de décharge ne dépasse guère 40 %, et les accumulateurs de ce type sont souvent surdimensionnés afin d'augmenter leur durée de vie [26].

1.8) Tenue en cycles

Dépendant de la profondeur de décharge telle schématisée sur la figure III.6, ce paramètre est fonction du régime de décharge et varie typiquement de 400 cycles pour des régimes de décharge à 80 %, à 2000 cycles pour une décharge de 40 % [26].

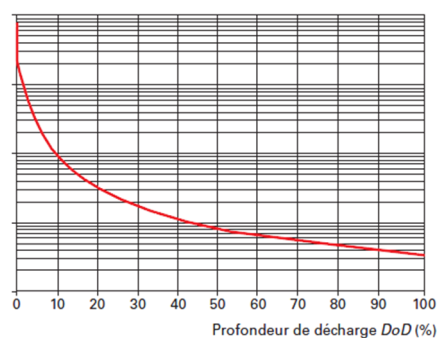


Figure III.6. Variation de la tenue en nombre de cycle en fonction de la profondeur du régime de décharge [25]

1.9) Durée de vie

La durée de vie est fonction de la technologie de l'accumulateur, et varie de 2 à 7 ans pour les batteries au Pb et de 10 à 25 ans pour les batteries au Ni-Cd. Il est à noter que la durée de vie diminue de moitié pour chaque élévation de 10°C de la température d'utilisation en conséquence de l'accélération de ses mécanismes de détériorations. Les accumulateurs électrochimiques permettent de stocker sous forme chimique l'énergie électrique produite par le générateur PV et de la restituer sous forme d'électricité selon des réactions réversibles. Le taux de variation de ces réactions chimiques varie avec [28]:

- l'état de charge,
- la capacité de stockage,
- le régime de charge et de décharge,
- la température ambiante,
- le temps de vieillissement de la batterie.

1.10) Etat de vieillissement (santé)

Au fur et à mesure du temps, si on mesure la capacité de la batterie (avec le même régime de cycle), on peut rapidement déduire une variation entre la capacité initiale de l'accumulateur et son état actuel, une variation qui tend à décroître de plus en plus en fonction du temps, et cela est expliqué par le fait que la batterie a tout simplement vieilli [20]. On définit alors le rapport entre la capacité totale restante de la batterie, et sa capacité totale initiale par l'état de santé noté SOH (state of health). Autrement dit, le SOH se définit comme le rapport entre la capacité totale mesurée et la capacité totale nominale, qui peut être déterminé par la formule suivante [27]:

$$\text{SoH} = \frac{C_m}{C_n}$$

Tel que :

C_m : capacité totale mesurée en Ah

C_n : capacité initiale ou capacité nominale en Ah

Ce rapport varie donc entre 1 (ou 100%) et 0 (ou 0%). Cependant, en pratique le SOH est généralement compris entre 1 (ou 100%) et 0,8 (ou 80%), car on considère généralement qu'une batterie a atteint sa fin de vie lorsqu'elle restitue moins de 80% de sa capacité initiale [20]. La figure III.7, schématise la perte de capacité au fur et à mesure du temps, à travers les cycles de charge/décharge répétés [31] :

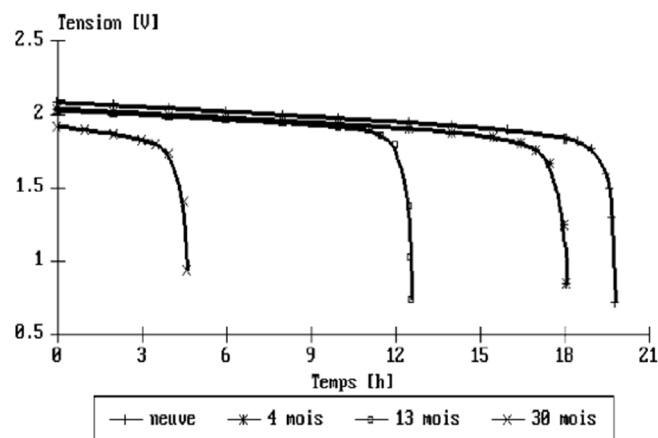


Figure III.7. Perte de la capacité en fonction de la durée de service de la batterie [28]

2. Charge d'une batterie

Une batterie du type secondaire offre l'avantage d'être ré-exploitée. En effet, la nature des constituants et des réactions présentes au sein de ces accumulateurs donne la possibilité de recharger ces dispositifs de stockage lorsque l'énergie issue de la conversion photo-électrique, dans le cas des systèmes solaires, est disponible. Cependant, le principe de fonctionnement, en charge ou en décharge, étant dépendant de la dualité chimique-électricité, il faut trouver un compromis qui permet de faire l'équilibre entre la vitesse de réactions des espèces présentes et susceptibles d'interagir (avec différentes cinétiques, cf. figure III.8) et l'intensité du courant fournit (et même débité dans le cas de la décharge).

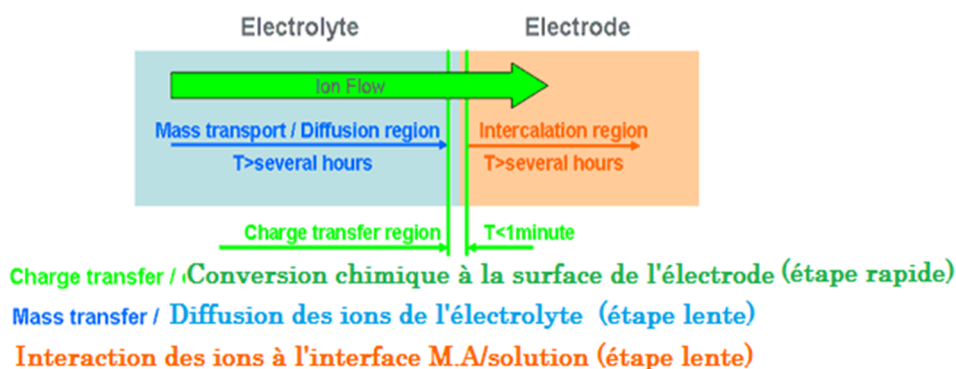


Figure III.8. Cinétiques des phénomènes rencontrés lors des réactions électrochimiques

Pour cela, plusieurs profils de charge ont été proposés, et nous en citerons les principales [08]:

- Charge à courant constant.
- Charge à tension constante.

2.a. Charge à courant constant

Comme son nom l'indique, il s'agit de fournir un courant électrique constant. On observe sur la figure III.9.a que la tension croît lentement en début de charge puis de plus en plus rapidement. Elle décroît ensuite légèrement avant qu'elle ne se stabilise vers 2,75V. Pendant la première partie de la charge (partie OI où O correspond à un état de décharge, 2,04 V environ), la quantité d'électricité fournie à l'accumulateur est intégralement utilisée pour oxyder le sulfate en dioxyde de plomb à la plaque positive et à le réduire en plomb à la plaque négative. Au-delà du point I, une proportion croissante du courant est consacrée à électrolyser de l'eau. A partir du point B, tout le courant est réservé au phénomène de l'électrolyse [24].

2.b. Charge à tension constante

Le chargeur à tension constante maintient presque la même valeur de la tension d'entrée tout au long de la procédure de la charge [24].

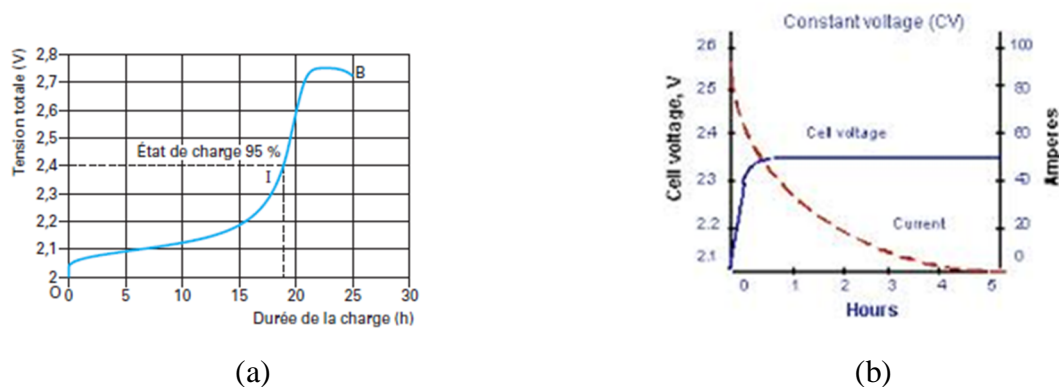


Figure III.9 : profils de charge : (a) : à courant constant ; (b) : à tension constante [16]

Ces profils de charge sont les principaux modes utilisés pour la charge d'une batterie, toutefois d'autres profils peuvent se présenter, et sont pour la plupart, des modes dérivés de ces premiers modes.

3. La batterie dans un système photovoltaïque

Les conditions qu'offrent les systèmes photovoltaïques sont très particulières, il en résulte, qu'une adaptation du comportement de ces constituants est plus que nécessaire, et en premier lieu, ses systèmes de stockage. Les exigences dans une application solaire sont tels qu'une bonne efficacité énergétique doit être fournie par les batteries, une importante autodécharge doit être évitée, avec un faible impact sur le coût initial et une moindre maintenance pour une bonne durée de vie. Malgré les efforts fournis jusqu'ici, les conditions de fonctionnements des accumulateurs utilisés dans le système solaire restent extrêmes et induisent à des résultats nocifs et allant jusqu'à être fatales [03]:

3.a. Conditions environnementales :

L'environnement est le milieu où évoluent ces dispositifs, à travers ces diverses conditions, ce milieu a un impact sur le comportement des batteries, et ces conditions consistent essentiellement en [03]:

- la température: des températures très faibles peuvent solidifier l'électrolyte qui pourrait casser le bac en résultat du changement de la masse volumique, endommageant ainsi la batterie. Des températures élevées pourront accélérer les phénomènes d'autodécharge et augmenter également la part des réactions parasites. Ceci peut engendrer une diminution de la durée de vie d'un facteur 2 pour une augmentation de la température de 7 à 10°C pour des températures supérieures à 40°C.
- l'humidité : en ce qui concerne l'humidité, elle augmente la corrosion des collecteurs de courant, ce qui augmente la résistance interne de la batterie et entraîne une recharge non optimale pour un système photovoltaïque.

3.b. Contraintes opératoires :

Le rendement photovoltaïque est variable tel montré dans la figure III.10 selon la période saisonnière, de jour en jour, mais aussi du matin au soir, et par conséquent le courant fourni aux batteries est variable à son tour, ce qui peut engendrer des conditions sévères pour l'état de charge de la batterie. Suivant les conditions de mise en marche, on peut avoir affaire à des situations particulières [03]:

- Des décharges profondes et prolongées : l'état de charge complète n'est possible à obtenir qu'en cas de bonnes périodes d'ensoleillement. Ce faible état de charge peut aussi être soutenue d'une forte utilisation de la batterie par un important nombre d'équipements et ou d'un profil de gestion de la décharge mal adapté.
- Des surcharges occasionnelles : la surcharge conduit aux dégagements gazeux qui peuvent entraîner certaines dégradations si elles durent pendant de longues périodes. D'autre part, des surcharges insuffisantes ne permettront pas la bonne homogénéisation de l'électrolyte qui s'avérera négative pour la batterie.

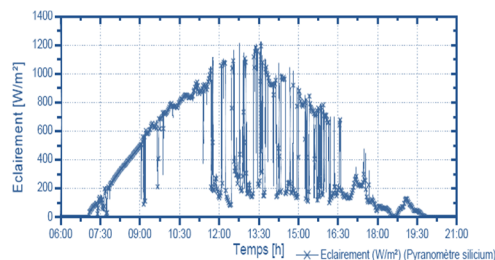


Figure III.10. Relevé expérimental de production photovoltaïque sur une journée de la centrale photovoltaïque du LAAS, France [27]

En plus des contraintes environnementale et opératoire, dans les systèmes photovoltaïques, les batteries subissent des cycles charge-décharge de fréquences différentes :

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

4. Modes de Dégradation des accumulateurs au Pb/acide

Face à aux conditions de travail qu'elles subissent, les batteries présentent des profils de rendements différents de ceux de leurs états initiaux, une comparaison des capacités à des cycles différent nous permet de remarquer une atténuation plus ou moins importante que le nombre de cycle subit est grand. Cela est dû au fait que les batteries ont perdu de leurs performances en résultat de la détérioration de leurs propriétés physico-chimiques. En effet, Les systèmes de stockage vieillissent comme tout autre objet soumis à des sollicitations. Leur complexité multiplie les types de mécanismes de vieillissement qui se conjuguent mais qui restent plus ou moins dominant dans les conditions qui favorisent leurs évolutions [30].

Les dégradations liées au vieillissement se traduisent par des détériorations des caractéristiques, telles que l'amointrissement de la capacité énergétique, qui accroît les sollicitations relatives (et donc cycle plus intense), ou l'amplification des pertes, qui en cas général entraîne des échauffements plus importants, accélérant ainsi le processus de dégradation et conduisant à la défaillance du système par emballement.

Aujourd'hui, Il est très difficile de généraliser les lois de vieillissement, d'autant plus qu'elles sont encore souvent mal connues, et que les systèmes de stockage sont en évolution permanentes, toutefois, on peut classer caricaturalement les modes de vieillissement selon le statut [31]:

- Le mode calendaire : correspond à des dégradations qui se produisent même en l'absence d'échanges d'énergie, au fur et à mesure du temps. La température (selon la loi d'Arrhenius) et l'état de charge ont un impact important sur le système électrochimique.
- Le mode en cyclage: ce mode est associé à des phénomènes de fatigue mécanique (dilatations/contractions), électrochimiques (transport de matière active avec des réactions pas totalement réversibles).

5. Mécanismes de dégradation des batteries dans les systèmes PV autonomes :

Le stockage de l'énergie est un facteur qui limite l'utilisation des systèmes photovoltaïques, les conditions qu'offrent ces dispositifs constituent un réel défi au développement des accumulateurs et reste un obstacle devant l'évolution du concept de l'énergie solaire.

Les modes de défaillance prédominants dans un accumulateur utilisé dans un système PV, de technologie au plomb/acide, conduisant à une perte progressive de la performance et finalement à la fin de durée de vie, sont les suivants [32]:

- La sulfatation irréversible.
- La corrosion de la grille positive.
- La dégradation et le ramollissement de la masse active.
- La stratification de l'électrolyte.

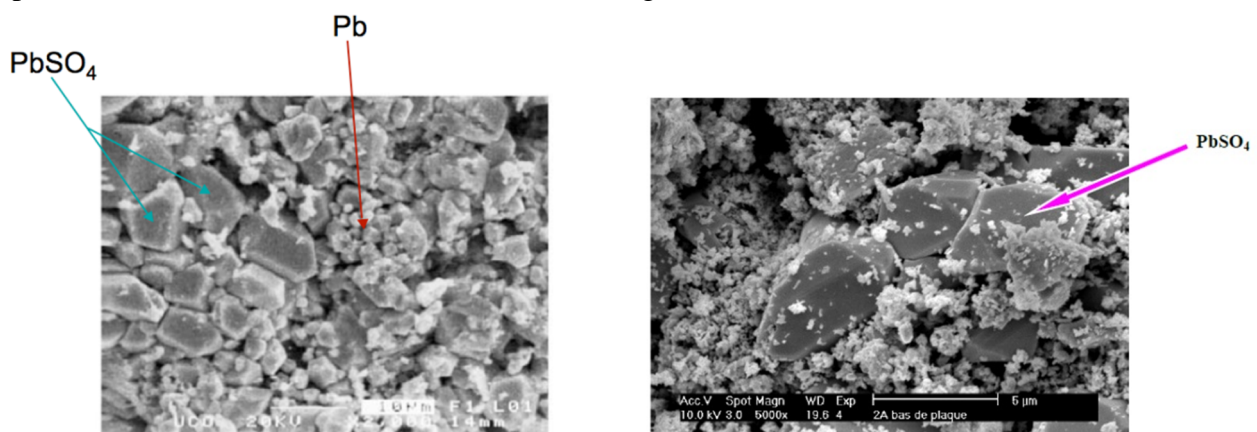
Il est tout de même utile de noter que les mécanismes de vieillissement sont souvent interdépendants. Par exemple, la formation irréversible de sulfate de plomb à partir de la matière active est généralement le résultat d'une charge insuffisante, alors que cette dernière peut résulter d'une concentration trop élevée en acide, cela à son tour est dû à la perte en eau qui est le résultat d'une surcharge accompagnée d'un bouillonnement qui cause le décrochage de la matière active M.A, cette dernière se transforme en sulfate et se dépose en bas de l'électrolyte !Plusieurs mécanismes de vieillissement peuvent donc contribuer simultanément à une perte de performance. Cependant, pour chaque conception de la batterie, et pour chaque type d'application, il existe généralement un mécanisme de vieillissement dominant qui permet la détermination de la durée de vie possible [30].

5.1. La Sulfatation

a. définition :

La sulfatation est le mécanisme qui affecte tout accumulateur électrochimique. Elle a ces causes propres, qui évoluent en parallèle, avant ou après les autres mécanismes. Elle résulte du même principe du fonctionnement de l'accumulateur et son nom, tel présenté comme une expression raccourcie, reste inexact et ambiguë, pour revenir à l'équivalence être humaine/appareils, c'est comme si on emploie le mot respiration pour qualifier l'étouffement ! Le fonctionnement normale des batteries au Pb/acide repose sur le principe de la sulfatation réversible, par conséquent, afin de qualifier ce phénomène nocif, il est beaucoup plus approprié d'utiliser l'expression « sulfatation anormale, avancée (dure) ou irréversible » [12].

Dans le cas normal, la sulfatation est une réaction principale qui gère les mécanismes de conversion énergétique dans le processus électrochimique. Cela a pour résultat la formation de cristaux de sulfate sur chacune des électrodes, selon les réactions II.13 qui s'opèrent lors de la phase de décharge. Alors que lors de la phase de charge, ces cristaux sont réversiblement transformés pour la reformation du PbO_2 sur l'électrode positive et du Pb métallique sur l'électrode négative. Cependant, Il s'agit, pour le cas de ce phénomène, d'une croissance de ces cristaux lorsque batterie est mise en marche dans des conditions inappropriées, notamment, si la batterie est laissée longtemps en faible état de charge, où on assiste à une augmentation de la taille de ces cristaux, qui deviennent relativement peu soluble et se dissolvent difficilement quand une charge en est fourni [25]. La sulfatation irréversible conduit par conséquent à une perte non-négligeable de la capacité, selon laquelle les matières actives ne sont plus « actives » ou sont isolées par les gros cristaux de sulfate. La figure ci-dessous représente deux images prises au MEB d'une électrode sulfatée avec des gros cristaux.



En fonctionnement normal, la capacité de l'accumulateur dépend des quantités, des caractéristiques des sulfates, et des pores que parcourt l'électrolyte pour les former, la figure III.12 montre l'impact du taux de sulfatation sur f.e.m d'un accumulateur.

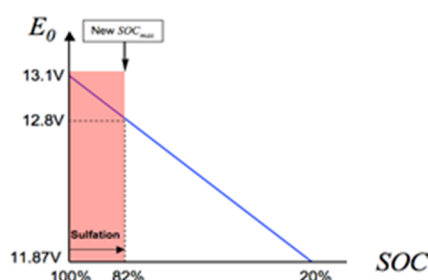


Figure III.12. Variation de la capacité maximale en fonction du taux de sulfate (irréversible) formé [20]

b. Les causes :

Les causes d'une sulfatation irréversible sont nombreuses et interfèrent avec les autres mécanismes, on peut classer ces causes en trois types [12]:

- Celles liées au régime de charge/ou de décharge.
- Celles indépendantes de la charge et de la décharge.
- Celles qui résultent de l'évolution de la cristallisation.

Nous proposons de résumer ces causes sur le tableau III.1 :

Tableau III.1. Causes de la sulfatation dure rencontrée dans les batteries aux Plomb [12]

Cause de sulfatation	Paramètres	Explication
Liées à la charge/décharge	Décharge trop profonde	Trop de sulfate se formera là où il sera difficile d'y accéder
	Charge trop forte	Indirectement, la décomposition rapide de sulfate accompagnée d'une diffusion lente, entraîne une élévation de température et donc la corrosion des plaques pour former du sulfate
	Surcharge à forte intensité	Le même effet qu'une charge trop forte avec l'effet du bouillonnement qui entraîne le dépôt de la M.A
	Charge insuffisante	Si la charge n'est jamais complète, des cristaux ne seront jamais transformés et subiront des changements irréversibles

Indépendantes de la charge/décharge	Court-circuit interne	L'évolution de la sulfatation peut entraîner la dilatation de la matière active qui risque d'entraîner des contacts anormaux à l'intérieur de la batterie
	Attaque spontanée	Causée par la pénétration de l'acide qui rentre en contact avec le métal de la grille, il se forme une couche de sulfate en surface
	Impuretés	Introduit accidentellement, elle risque de constituer un couple électrochimique qui sulfat la matière en se déchargeant
	Manque d'eau	Les plaques exposées à l'air s'oxydent puis se sulfates
	Température élevée	En accélérant les réactions, la sulfatation est plus importante
Evolution de l'état cristallin des sulfates	Changement de morphologie des cristaux formés	Contrairement aux petits cristaux formés, au repos, les cristaux de sulfates « nourrit » deviennent moins solubles en grossissant,

Sur la figure III.13, on peut remarquer la différence entre un cristal de sulfate de plomb observé juste après la décharge, et un cristal de de plomb observé après que le système soit mis en circuit ouvert pour une durée importante. La forme du second cas de figure indique que le cristal a pris une forme plus stable, qui sera moins facilement dissout [20]:

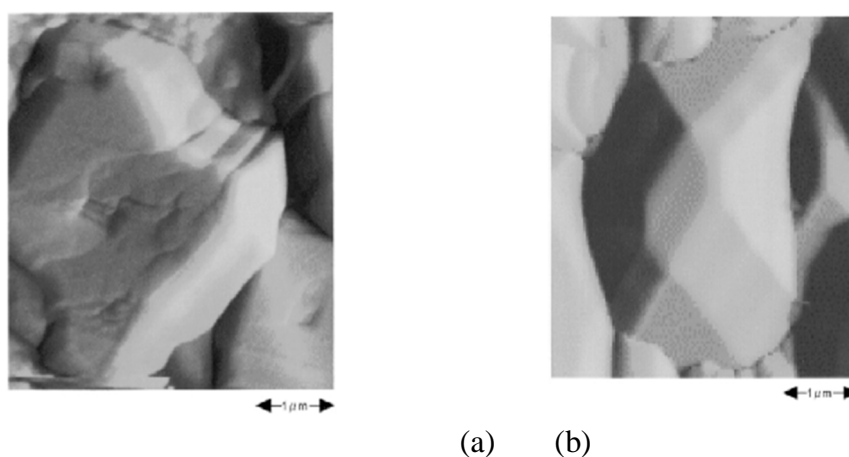


Figure III.13. Cristaux de sulfates observés au MEB, (a) : juste après une décharge ; (b) : laissé en circuit ouvert [20].

5.2. Corrosion de la grille positive :

La corrosion des plaques positives dans une batterie est un phénomène « naturel » qui conduit à une dégradation « naturel » inévitable. En effet, la nature des constituants de ces grilles tels défini dans le paragraphe II.1.1.a, sont thermodynamiquement instables, et la corrosion est une conséquence directe qui obéit aux lois de ces équilibres [28]. Toutefois, il apparaît que même si la corrosion est le mode le plus fréquent et le plus dominant dans les systèmes de stockages induisent à des résultats fatals, le film de corrosion formé joue le rôle de couche protectrice au substrat, affaiblissant les cinétiques d'évolution de ce mode de dégradation, si bien que de bonnes durées de service sont observées dans ces accumulateurs [28].

Le long de leurs cycles de vie, les batteries vont subir un nombre de réactions irréversibles qui auront pour effet la diminution des performances électriques de ces dispositifs, la corrosion en est la principale source. En pratique, ces diminutions sont quantifiées par leurs impacts sur les caractéristiques intrinsèques de la batterie, et en premier lieu sur la résistance interne et la capacité [20]. La résistance interne des batteries est d'autant plus importante que le film d'oxyde formé l'est, le film formé est une couche passive d'oxydes de plomb mixtes PbO_{2-x} (tel $x < 1$) moins bon conducteurs que PbO_2 , la conductivité totale est encore affaiblie du moment où la section des collecteurs de charges est réduite. Aussi, puisque la matière corrodée diminue la connexion électrique entre les surfaces actives, le produit de cette corrosion joue le rôle d'une barrière isolatrice, la capacité de la batterie est donc réduite par ce mode de dégradation [03].

a. Définition :

La corrosion telle défini par l'ISO 8044 est un processus physico-chimique qui se déroule à l'interface entre un milieu et un matériau, le plus souvent ce matériau est de nature métallique [04]. Ce processus a lieu quand les particules d'eau électrolysées attaquent et oxydent l'alliage de Plomb constitutif de la grille en dioxyde de Plomb. Les grilles des collecteurs de charge développées jusqu'à maintenant contiennent des éléments tel que : le calcium, l'étain, l'argent et toute une gamme d'élément ayant pour but de diminuer la vitesse de corrosion. Cependant, comme énoncé au début, les constituants du collecteur de charge restent instables thermodynamiquement, cela est d'autant plus valable, selon le diagramme de *Pourbaix* (figure II.1), lorsqu'il s'agit de la phase de recharge (électrolyse de l'eau), et quand il est question d'un circuit ouvert [23].

b. Paramètres intervenant sur la cinétique de la corrosion :

Plusieurs paramètres interviennent sur le mécanisme de corrosion, mais les principaux facteurs sont : la tension entre les borne de la batterie, la concentration de l'électrolyte et la température. La vitesse de corrosion est augmentée si la tension imposée (la surtension) est de plus en plus grande (équation II.9). De même, si la concentration de l'électrolyte est importante, la vitesse de la corrosion est augmenter et la dégradation est accélérée, cela est rencontré lorsqu'en parallèle on assiste à une stratification (différence de concentration de l'électrolyte) qui tend à l'hétérogénéiser la composition du liquide et à augmenter la concentration de l'acide à des niveaux distincts. La température à son tour accélère le processus de dégradation en augmentant la vitesse de la corrosion [28].

c. Produit de la corrosion :

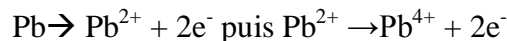
Les produits résultants du processus électrochimique de la corrosion d'une grille positive se présentent comme une structure multicouche qui est composée d'oxydes de plomb de différents coefficients stœchiométriques (PbO , PbO_{2-x} avec $0 < x < 1$, ainsi que du PbO_2). La figure III.13.a montre d'une manière simplifiée, la composition et l'évolution en fonction du temps de l'interface entre la grille et la matière active à l'électrode positive. La figure III.14.b quant à elle présente une vue de coupe au microscope optique :



Figure III.14: a. évolution schématique sur plusieurs mois de la multicouche de corrosion à l'électrode positive
 b. vue au microscope optique d'une grille positive sectionnée et polie, entourée de sa matière active, d'un élément de batterie rechargé 2 mois à 13,5V après 5 mois d'autodécharge

La structure ainsi que la vitesse de développement de la multicouche est fonction du potentiel appliqué à l'électrode, des alliages des grilles et de la qualité de la matière active. La formation de la multi-couche est la suivante [14]:

- Une perte de deux e^- .
- Le plomb des grilles est progressivement oxydé en plomb:



Les électrons sont évacués par conduction, les charges positives des cations doivent alors être équilibrées par les anions disponibles dans le système, et qui sont de deux types : O^{2-} existant en phase solide dans le dioxyde de plomb ($PbO_2 : \{Pb^{4+}; 2O^{2-}\}$), et le HSO_4^- présent en solution et disponible dans l'électrolyte.

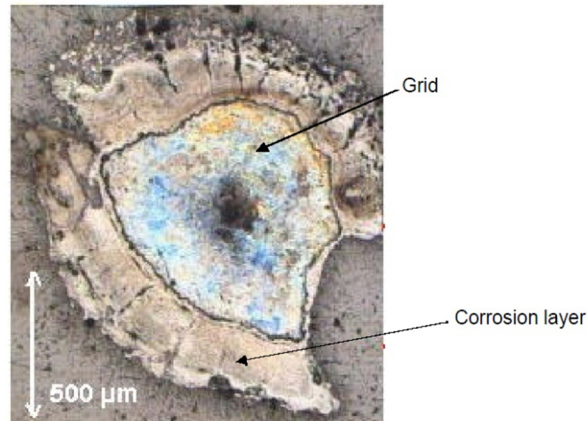
d. Corrosion et fin de vie des systèmes électrochimiques

A travers ce mode de dégradation, dont il faut retenir le caractère inéluctable, on peut assister à différents motifs de fin de vie causés par la corrosion, qui se traduisent par une croissance continue des multicouches, donnant lieu aux phénomènes suivants [14]:

- la grille est corrodée à un point tel qu'elle ne peut plus soutenir mécaniquement la matière active
- les produits de la corrosion, plus volumineux que les matières qu'ils remplacent, exercent des contraintes qui tendent à modifier les dimensions des grilles. Cette

déformation peut même occasionner un court-circuit interne et désolidariser le couvercle du bac.

- Au fur et à mesure du temps la couche isolante de monoxyde de Plomb (figure III.15) devient trop épais, le contact électrique avec la matière active est interrompu, et l'échange entre la grille et matière active ainsi est empêché (passivation de l'interface).
- Dans le cas des grilles fines, la structure peut être entièrement consommée (cas de grilles fines) et son rôle de collecteur de courant ne peut plus être assuré.



La figure III.15. Couche de corrosion observée sur la grille d'une électrode positive [33]

Dans un accumulateur au plomb, des grilles métalliques en plomb sont en contact avec la matière active poreuse. Ce court-circuit grille/matière active est a priori propice au processus de corrosion. À l'électrode négative, le phénomène de corrosion est cependant peu présent car [14]:

- la grille et la matière active sont de même nature, dont le degré d'oxydation est égal à zéro, et le court-circuit grille/MA est donc dans ce cas sans effet.
- lorsqu'une tension de charge est appliquée (polarisation négative : $\eta^- < 0$), aucune possibilité de corrosion, car la grille est protégée cathodiquement dans ce cas.
- en décharge, on assiste à l'oxydation du Plomb spongieux de la matière active et du Plomb constituant de la grille (car le potentiels d'électrode est supérieurs au potentiel d'équilibre ($E^0, \text{Pb/PbSO}_4$), toutefois, ces deux composant pourront être de nouveau réduits dès qu'une polarisation négative (un recharge) est fournie.

5.3. Stratification de l'acide

Les batteries à électrolyte liquide, tel le cas de notre étude, présentent au cours de leurs mises en marche une inhomogénéité dans la concentration de l'acide, ce phénomène est souvent dû aux forces de gravité qui interviennent sur la nature des constituants, l'électrolyte se retrouve plus dense en bas de la batterie qu'en haut [03]. La stratification se définit donc comme un gradient vertical de concentration de l'acide sulfurique. En effet, l'acide pure formé lors de la charge possède une densité plus importante que le reste de l'électrolyte et tend alors à se glisser au fond du bac. Ce phénomène est favorisé par une décharge profonde, et est éviter

lorsqu'on procède à l'étape de surcharge où les particules gazeuses se charge de malaxer l'électrolyte afin d'en assurer l'homogénéité [14]. la figure III.16 est une image obtenue à partir de matière traçante et montre la différence de composition qui influe sur la structure locale des plaques constitutives de la batterie.

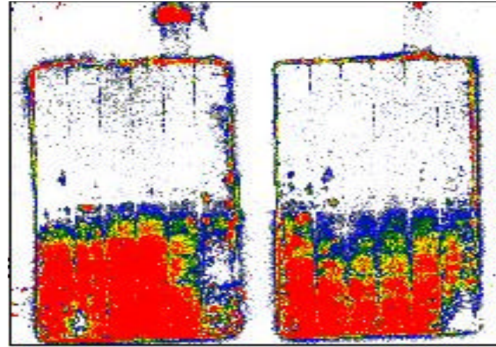


Figure III.16. Sulfate de Plomb irréversible formé en conséquence de la stratification [34]

Lors de la phase de charge, l'acide formé au sein des pores (équation II.13), s'écoule, dans l'espace entre les électrodes, contenant de l'eau principalement. Malgré le fait que la diffusion s'oppose à la gravité, cette dernière l'emporte et on observe que l'acide, plus dense, a tendance à se concentrer dans la partie basse du bac, et l'électrolyte se retrouve plus concentré en haut qu'en bas. La f.e.m, suivant la relation Nernst (équation II.1), sera plus important en bas des plaques qu'en haut de ces dernières, l'application de la loi d'Ohm (équation II.23) montre que la densité de courant de charge varie dans le sens inverse du gradient de la tension. Par conséquent, le bas des plaques, insuffisamment chargé, est sujet au phénomène de la sulfatation [03]. La figure III.17 schématise l'évolution de la densité de l'électrolyte lors de fonctionnement de la cellule électrochimique :

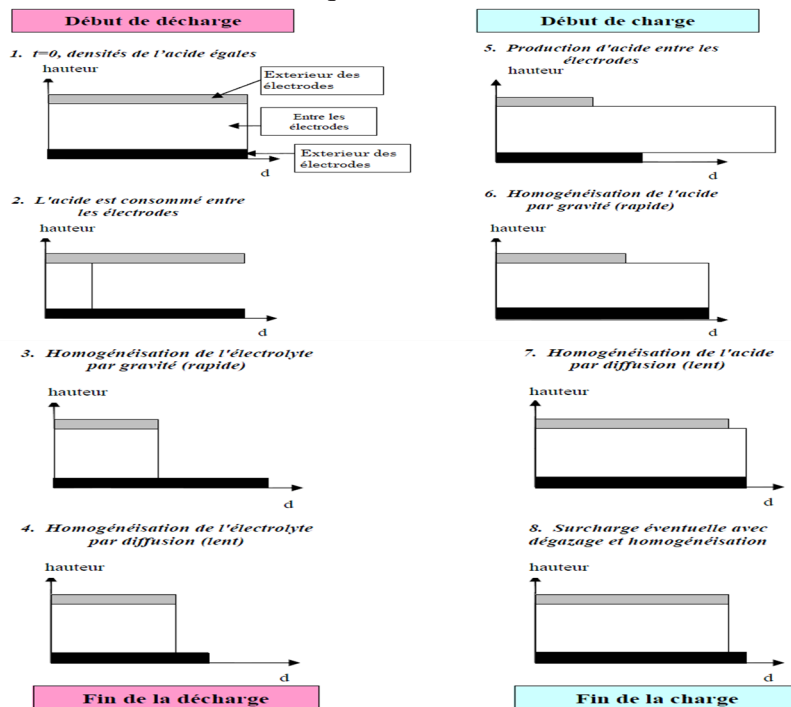


Figure III.17. Évolution de la densité de l'électrolyte (d) pendant un cycle de charge/décharge [03]

Il est à noter que la stratification n'est pas en elle-même une dégradation, mais un facteur qui influe sur le comportement de la batterie à travers d'autres processus de vieillissement. La stratification induit en premier lieu, à une hétérogénéité de la décharge des électrodes qui sont plus déchargées en bas. Aussi, elle diminue la capacité disponible et change les caractéristiques tension-courant [03].

5.4. Perte de la masse active

La perte de la matière active est un phénomène qui se traduit par le détachement de matière active de l'électrode et son dépôt au fond du bac (cf. figure III.18). Étant grandement dépendante de la quantité de matière active disponible lors des réactions, la capacité en est la première touchée par cette perte [16].

Ce phénomène, est précédé du ramollissement de la matière active « décohésion », qui est en premier lieu le résultat du changement de structure mécanique des électrodes, les particules tombent alors au fond du bac ou pénètrent dans le réseau poreux des séparateurs. Les séparateurs voient leur conductivité ionique altérée, alors que l'accumulation des sédiments provoque des courts-circuits entre les plaques [03]. Le ramollissement a pour effet de modifier la taille des pores ou voir même leurs fermetures. L'altération des pores est observée différemment au sein des deux électrodes. En effet, à l'électrode positive, le ramollissement se traduit par une augmentation du nombre des pores, en conséquence de la désagrégation de matière active qui s'écoule au fond du bac, alors que du côté de l'électrode négative, la porosité a plutôt tendance à diminuer au fil du temps, les tailles des pores est diminuée et les pores sont même fermés, ceci est expliquait par la différence de volume molaire du dioxyde et du sulfate de plomb (respectivement, 25,5 et 48,9 cm³/mol) qui provoquerait en décharge des contraintes qui disloqueraient la matière active [14]. La sulfatation a un impact sur ce mode de dégradation, car les tailles importante des sulfates formés sont si importantes, que des contraintes se créent et induisent au détachement de la matière des électrodes. Aussi, la surcharge peut occasionnée ce type de dégradation, si bien que les dégagements de bulles gazeuses lors de cette phase, affaiblissent la cohésion de la matière active et les électrodes qui les décrochent [33].

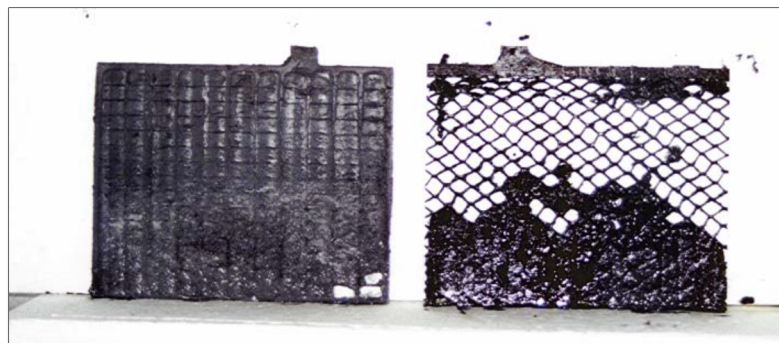


Figure III.18. Dégradation d'une plaque positive avec la décohésion de la perte de la M.A [14]

5.5. Autres phénomènes

Même si peu présent dans les accumulateurs au Plomb, d'autres mécanismes interviennent au fil du temps, et la peuvent causer la détérioration de l'état de santé des batteries, on peut en citer [03]:

- Dégagement gazeux et dessèchement des électrodes
- Les courts-circuits

a- Dégagement gazeux et dessèchement des électrodes :

Les réactions parasites en surcharge (§.II.2.2.) conduisent à des dégagements gazeux et à une consommation de l'eau de l'électrolyte, il y a un dénoyage puis dessèchement du haut des électrodes qui conduit à une oxydation des électrodes négatives par l'air (formation de PbO) [03].

b- Les courts-circuits :

Les courts-circuits peuvent être engendrés par [03]:

- Une croissance des dendrites de la matière active négative vers l'électrode positive à travers les séparateurs
- La corrosion des collecteurs de courant qui conduit au détachement de la M.A
- La corrosion des grilles qui croissent de taille, ce qui augmente la pression et fait percer le séparateur.

6. Paramètres fonctionnels à l'origine des mécanismes de dégradations :

Le profil fonctionnement des batteries, à travers les paramètres qui conditionnent les cycles de charge/décharge, influence le comportement d'un accumulateur à long terme. Ces paramètres dites définissent les conditions opératoire d'une batterie, ils méritent une attention particulière, nous en citerons :

- Le rythme de décharge
- Durée en bas état de décharge
- Débit d'Ah
- Paramètre de recharge
- Durée entre charge complète
- Cycle partiel
- Température

Le tableau ci-dessous résume l'impact de ces facteurs sur les mécanismes de dégradation ainsi que leurs ampleurs sur chacun d'eux :

Tableau III.2. Paramètres causant la détérioration des batteries au plomb [33]

	Corrosion de la grille positive	Sulfatation irréversible	ramollissement	Perte d'eau	Dégradation de la matière active	Stratification de l'électrolyte
Le rythme de décharge	Indirectement sur le potentiel de l'anode	Si important, formation de cristaux qui hétérogénéise le SOC	Accroît la perte de la M.A	Pas d'effet	Accroît la résistance interne	Si important, réduit le volume de l'électrolyte
Période en faible SOC	A travers une faible concentration de l'acide	Si importante, favorise l'apparition de gros cristaux de sulfates	Pas d'effet	Pas d'effet	Pas d'effet	Si importante, induit à une stratification
Débit d'Ah	Pas d'effet	Pas d'effet	Contrainte mécanique	Pas d'effet direct	Si important, grosseur de cristaux	Si important, induit à une importante stratification
Temps entre deux charges complètes	Courte durée, accroît indirectement la corrosion,	Des recharges fréquentes, réduisent la sulfatation irréversible	La dégradation croît avec de petites périodes	Pas d'effet	Pas d'effet direct	Décroit si les périodes se succèdent rapidement
Cyclage partiel	Indirectement à travers les autres mécanismes	Augmente la taille des cristaux de sulfates	Pas d'effet direct	Pas d'effet direct	Pas d'effet direct, si ce n'est la perte de M.A en sulfates	Si important, tend à une stratification de l'électrolyte
température	Effet important, une augmentation de température peut doubler la cinétique de la corrosion.	D'une part, une haute température permet une bonne décharge, de l'autre, elle cause une sulfatation irr en SOC	Pas d'effet direct	Croit avec l'augmentation de la température	Haute température détériore les revêtements de la cathode	Pas d'effet direct

Chapitre IV :

*Essais de vieillissements, procédures de
test & résultats*

Dans le cas des systèmes photovoltaïques autonomes, une attention particulière doit être portée sur les composants de stockage. En effet, ces composants au faible impact d'environ 13 à 15% du coût initial de l'investissement, peuvent représenter 50% du coût total à long terme, sur les vingt années de fonction prédites aux panneaux solaires [2]. Un composant très important, et pour le concept du stockage de l'énergie, et pour l'investissement non-négligeable pour l'exploitation des énergies renouvelables, qui pousse tous les concepteurs et professionnels de ce secteur à vouloir prédire les performances de leurs produits à long terme afin de déterminer leur durée de vie.

Les procédures de tests appliquées aux batteries utilisées dans le domaine des systèmes photovoltaïques autonomes, ont pour objectif d'évaluer, à travers les paramètres de cyclage, la durée de vie de ces batteries, par la reproduction des conditions typiques subies par ces dispositifs lors de leur usage. Les cycles ont pour rôle d'accélérer les mécanismes de dégradations subites par les constituants des batteries afin de provoquer le vieillissement de l'accumulateur [34]. Ces tests désignés par la procédure HALT (Highly accelerated life test) permettent d'acquérir d'éventuels données utiles à la prévision du comportement de ces dispositifs, en imposant d'extrêmes conditions opératoires afin de forcer la destruction de la batterie [09].

1. Cycle de vie d'une batterie :

Alors que la durée de vie d'une pile est définie par le point de fin de tension (end point), repéré dans sa courbe de décharge, une seule décharge (pour les piles classiques) est suffisante pour mettre ce type de batterie en hors-service. Pour le cas des batteries secondaires, c'est à travers une détérioration progressive et de manière catastrophique que ces accumulateurs voient leur performances se déclinier jusqu'à ne plus être exploitables. La durée de vie de ce type de batteries est définie non-pas en terme d'années de service, mais plus rigoureusement en terme de nombre de cycle de travail qu'une batterie peut soutenir, car la durée de vie d'une batterie est d'une manière critique dépendante du régime de cyclage. La fin de vie est atteinte lorsque sa capacité devient inintéressante autour de 80% de la capacité nominale [09].

2. Pourquoi recourir à ces tests ?

Une attention particulière est donnée aux accumulateurs de stockage de l'énergie solaire dans les systèmes photovoltaïques autonomes, cela pour cause [34]:

- L'impact sur le rendement et le prix de revient de ces systèmes
- Le choix approprié des batteries pour des applications particulières
- La bonne gestion des profils d'utilisations des batteries
- Les conditions de travail des systèmes photovoltaïques exigent l'application de tests spécifiques aux batteries destinées à cet usage.

Aujourd'hui, plusieurs types de tests visant à accélérer le vieillissement des batteries ont été mis au point, nous en citerons leurs principes et leurs effets dans ce qui suit.

Nb : Il est à noter que les graphes représentant l'évolution des états des batteries sont exprimés, en ordonnée, par le rapport entre la capacité mesurée et celle fournie par le constructeur (il est naturel de se retrouver avec des valeurs supérieures à 1), en fonction du nombre de fois pour laquelle cette capacité a été fournie.

3. Procédure de test de vieillissement accéléré :

3.1. Test de cyclage standard de l'IEC (International Electrotechnical Commission):

La procédure telle montrée sur la figure IV.1, se traduit par la succession de deux phases de charge, les cycles sont répétés autour de deux niveaux, 20% pour la basse charge, et 80% pour le bon état de charge. Dans le but de reproduire les conditions opératoires d'une batterie sous les cycles saisonniers, avec de mauvaises conditions lorsqu'il s'agit de mauvais dimensionnements du système ou de bonnes/mauvaise conditions climatiques [34].

3.1.1. Description :

La procédure du test de cyclage standard de l'IEC inclue:

- Cinquante cycles autour de 20% sont effectués entre 5 et 35% du SoC, qui sont ensuite suivis de cent cycles entre 75 et 100% du SoC.
- Une durée de 50 jours est requise pour la procédure, qui sera répétée pour une durée de 5 à 16 mois afin d'arriver au critère de fin de vie des batteries.
- La température de l'enceinte de l'essai est au environ de 40°C, une température assez élevée qui accélère les mécanismes de dégradation.

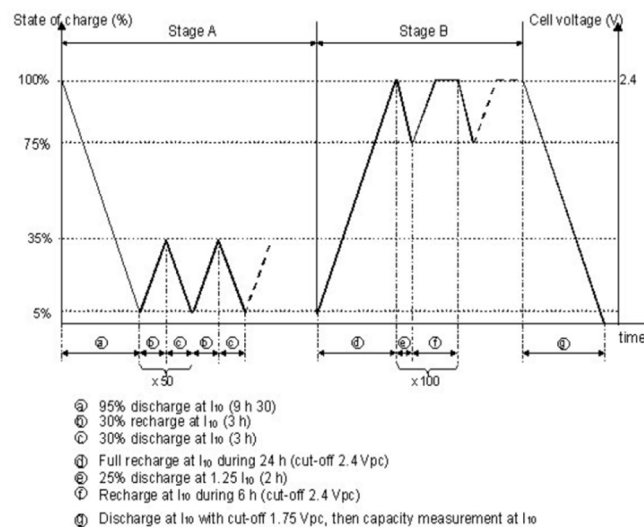


Figure IV.1. Cycle standard de la procédure du test IEC 61427 [34]

3.1.2. Résultats :

D'après la figure IV.2, la procédure s'avère peu sévère et nécessite une durée assez lente avant d'engendrer des dégradations significantes. Une légère détérioration par le mécanisme de corrosion a lieu, cela en conséquence des 100 cycles de la phase B en haut état de charge [34].

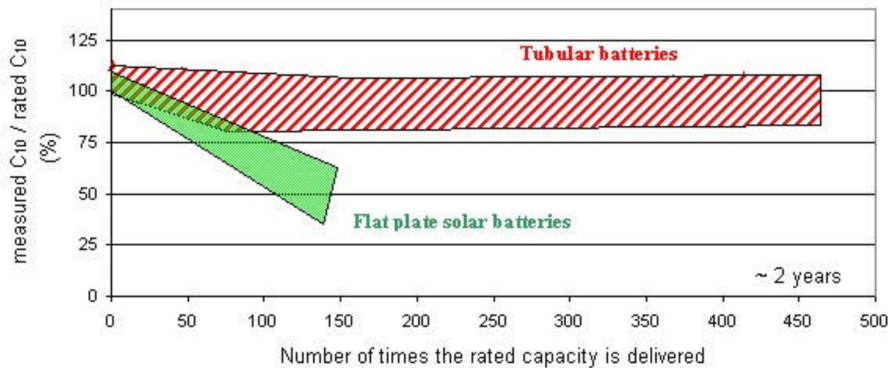


Figure IV.2. Comportement présenté par les batteries solaires et tubulaire lors de l'essai [34]

Les batteries du type tubulaire, contrairement aux batteries solaires testées avec le même essai, ont montrées une bonne tenue face aux conditions imposées, en raison de leurs faibles sensibilités à la corrosion [34]. La figure IV.3 montre la durée de service des batteries testées, la partie en carreaux est une extrapolation lorsque le critère de fin de vie n'est pas atteint :

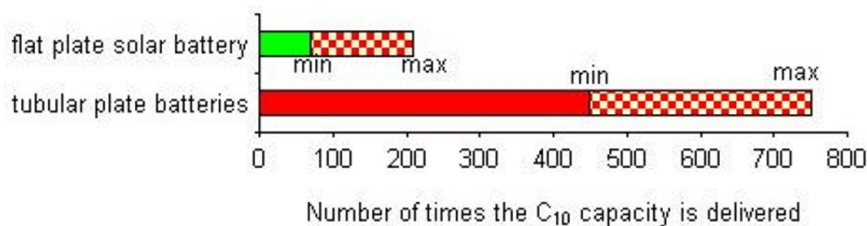


Figure IV.3. Durée de service obtenue lors du test IEC 61427 [34]

3.2. Cycle standard du test NF C 58-510 :

Cette procédure a pour but de simuler les conditions opératoires réelles rencontrées par les batteries lors de leurs fonctionnements, qui sont traduites par un cycle journalier constant et des cycles saisonniers profonds, provoquent ainsi une variation dans l'état de charge en fonction des périodes, cela est destiné à reproduire les conditions présentes dans les régions à climat tempéré, où les cycles saisonniers sont importants [34].

3.2.1. Description :

La procédure du test NF C 58-510 inclue (cf. figure IV.4) :

- La séquence consiste en trois phases (phase A, phase B et puis phase A) avec deux mesures de capacité, C_{10} et C_{100} , un courant de décharge I_{100} jusqu'à 1.85Vpc, puis une recharge et un maintien en charge pendant 48h à 2.35V pour les batteries solaires. La batterie subit pendant la phase A des cycles peu profonds avec une décharge de 3h à un rythme de $6.6 \cdot I_{100}$ et une recharge pendant 4h à un courant $4.85 \cdot I_{100}$ jusqu'à un faible seuil de tension. Le SOC diminue faute d'un régime de recharge au cours de cette phase. Lors de la phase B, la batterie subit

des cycles peu profonds similaires à la phase A avec une recharge de 4h à $5.45 \cdot I_{100}$ qui fait que le SOC croit progressivement lors de cette phase.

- Une séquence dure entre 50 et 90 jours, le test quant à lui dure entre 3 à 2 ans, avec 3 à 10 séquences.

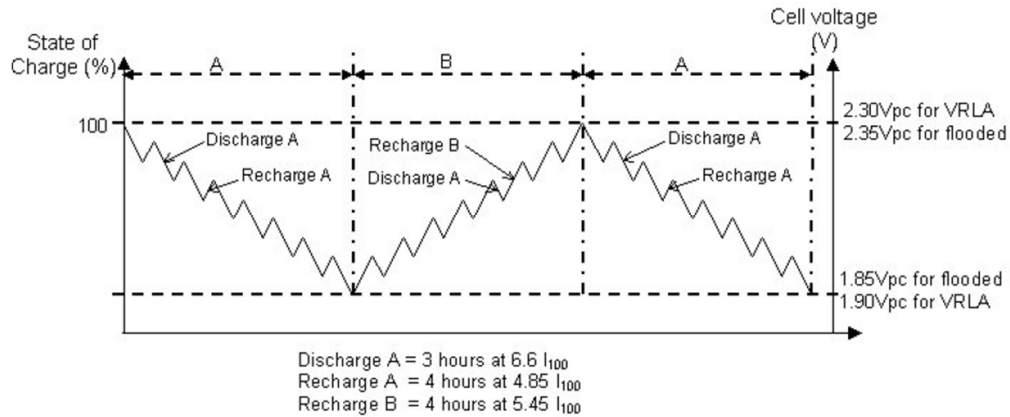


Figure IV.4. Évolution de la SOC en fonction des cycles procédure du test NF C58-510 [34]

3.2.2. Résultats :

Les batteries du type tubulaires ont fait preuve d'un meilleur comportement que celles du type solaire en raison de leurs faibles sensibilité à la sulfatation et à la stratification, d'autre part, les batteries de démarrage présentent à leurs tours un comportement meilleur que celle du type solaire même si leurs structure est relativement semblable. (cf. figure IV.5)

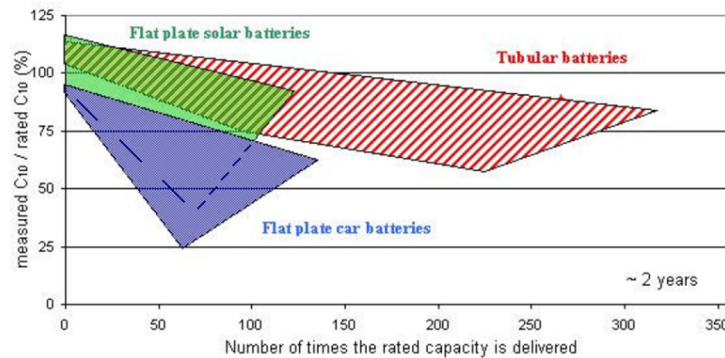


Figure IV.5. Comportement présenté par les différents types batteries lors de l'essai [34]

La procédure n'engendre pas un vieillissement accéléré en termes de corrosion, mais elle est relativement sévère par rapport aux mécanismes de sulfatation et de stratifications observés. Par conséquent, le nombre de fois la capacité fournie est moins importante que celle obtenu lors de la procédure de test IEC 16427. (350 par rapport à 750). La figure IV.6 montre la durée de service des batteries testées, la partie en carreaux est une extrapolation lorsque le critère de fin de vie n'est pas atteinte :

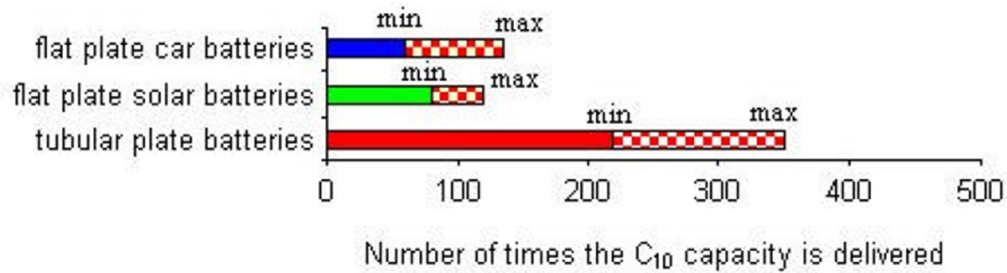


Figure IV.6. Durée de service obtenue lors du test NF C 58-510 [34]

Comparaison entre le test IEC 61427 et NF C 58-510 :

La figure IV.7 montre les résultats obtenus lors de ces deux essais pour les différents types de batteries testées, et dont le comportement de chacune d’elles est mis en évidence à travers l’évolution de la capacité :

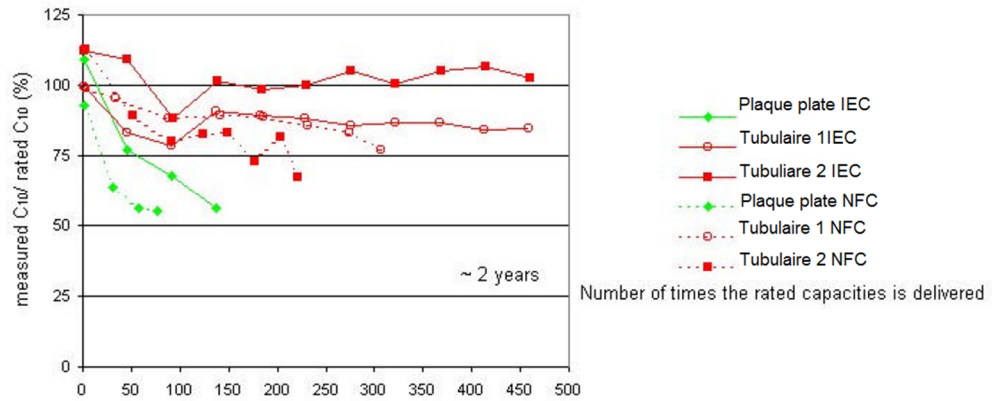


Figure IV.7. Comparaison entre la procédure IEC et NF [34]

La même batterie se comporte donc d’une manière différente au cours des tests appliqués, leur capacité varie le long des cycles de charge/décharge subit, et offre des performances qui diffèrent selon que le test est du type IEC 61427 ou NFC 58-510. Ces différents résultats, sont expliqués par les phénomènes de dégradations engendrés par chaque essai, et qui diffèrent de par leurs intensités et leurs natures, nous nous proposons de comparer ces phénomènes et leurs importances pour chaque procédure par le biais de la figure IV.8

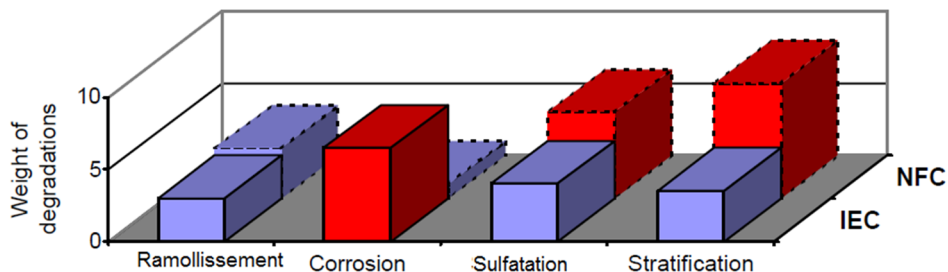


Figure IV.8. Intensité des mécanismes de dégradation observés pour chaque test [34]

*L’échelle de dégradation varie du niveau ‘0= absence’ jusqu’au niveau ‘10= maximum’

3.3. Test de cyclage PPER (Rural Electrification Plan in Morocco) :

La procédure a été développée par l'entreprise GENEC pour une application photovoltaïque au Maroc, où les utilisateurs transportent leurs batteries pour les rechargées. Les batteries sont souvent profondément déchargées et ne sont pas rechargées immédiatement. Par conséquent, cette procédure se traduit par des cycles profonds sur 1 jour dans le but de se situer dans les conditions réelles du système PV dans cette région.

3.3.1. Description :

La procédure du test PPER inclue (cf. figure IV.9):

- La batterie est déchargée à un rythme de I_{10} jusqu'à un niveau de 1.75V par cellule, et laissée en potentiel libre pour 3h, puis rechargée pour 8h à $1.5 \cdot I_{10}$.
- Chaque cycle induit un effet de vieillissement et une mesure la capacité C_{10} .
- Plusieurs cycles sont requis avant d'atteindre le critère de fin de vie.
- La température est de 25°

Le déroulement est décrit par le graphe ci-dessous :

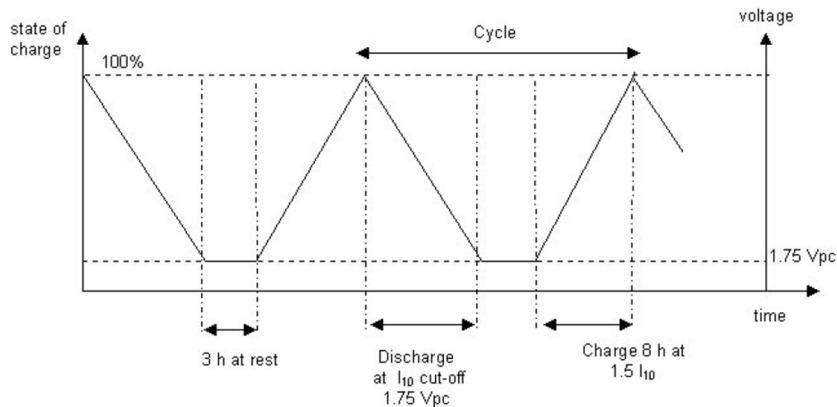


Figure IV.9. Évolution de la SOC en fonction des cycles procédure du test NF C 58-510 [34]

3.3.2. Résultats :

Les batteries solaires testées montrent un comportement meilleur que celui des batteries d'automobiles. Il est à noter que les batteries automobiles testées sont d'une qualité moindre, il faut s'attendre un comportement bien meilleur quand il est question de batteries automobiles de bonnes qualités (cf. figure IV.10) :

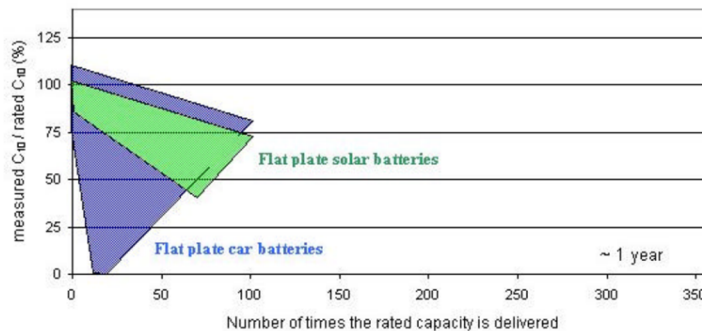


Figure IV.10. Comportement présenté par les différents types batteries lors de l'essai PPER [34]

La procédure favorise le mécanisme de ramollissement qui est dû à la grande variation du SOC, ainsi que le mécanisme de sulfatation du fait que les batteries subissent d'importante décharge et atteignent de très faible état de charge. La stratification n'est pas importante, car la procédure permet d'atteindre des niveaux de charge de 120% [34].

La figure IV.11 montre la durée de service des batteries testées, la partie en carreaux est une extrapolation lorsque le critère de fin de vie n'est pas atteint :

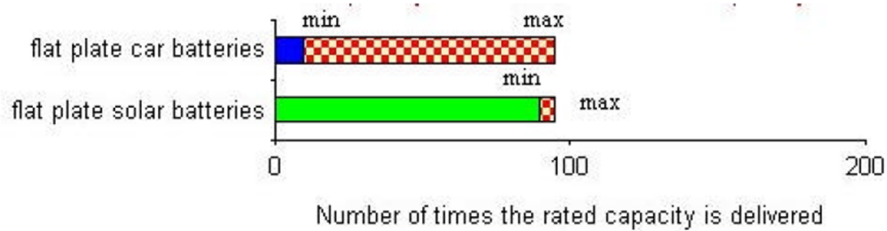


Figure IV.11. Durée de service obtenue lors du test PPER [34]

3.4. Test de cyclage QUALIBAT (QUick Assessment of Lifetime and other characteristics of PV BATTERies):

Cette procédure, qui a été développée dans le cadre du projet européen QUALIBAT, elle est utilisée dans le but d'évaluer rapidement les capacités des différents types de batteries destinées à l'utilisation photovoltaïque. Cela en imposant un important régime de décharge et une température qui avoisine les 40°C. Il est à noter que plusieurs types de batteries ont été testés et que les paramètres de la procédure ont été adaptés à chacune des batteries [34].

3.4.1. Description :

La procédure du test QUALIBAT appliquée aux batteries solaires inclue (cf. figure IV.12):

- Le test se résume en trois cycles par jour à une profondeur de décharge assez importante (66%) à un haut courant. Après un total de cinquante à cent cycles, on procède à la mesure du de la capacité avec un régime de C_{10} .
- Plusieurs séquences sont alors répétées jusqu'à atteindre le critère de fin de charge souhaité. Sachant qu'une séquence dure de un à deux mois, l'essai dure en général de un à sept mois
- La température avoisine les 40° afin d'accélérer les processus de dégradation.

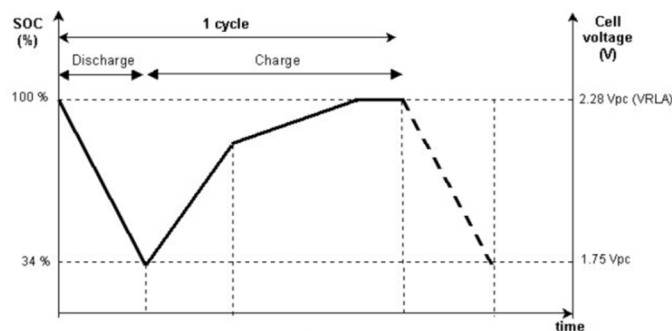


Figure IV.12. L'essai de cyclage QUALIBAT [34]

3.4.2. Résultats :

Le graphe de la figure IV.13 montre le comportement des différents types de batteries testés par l'essai QUALIBAT :

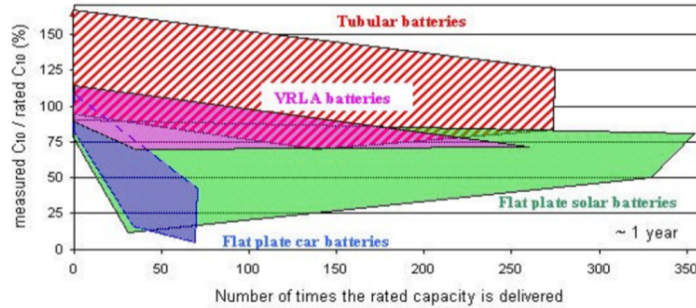


Figure IV.13. Comportement des différents types de batteries lors de l'essai QUALIBAT [34]

L'examen des batteries testées montre qu'un bon nombre d'entre elles ont succombées par une perte de la matière active positive avec l'élargissement de la taille des pores, ainsi que par le mécanisme de la sulfatation. Une légère stratification de l'électrolyte et une faible corrosion des grilles ont été observées. Cet essai permet donc d'accentuer le mécanisme de ramollissement [34]. La figure IV.14 représente l'estimation de la durée de vies des batteries testées :

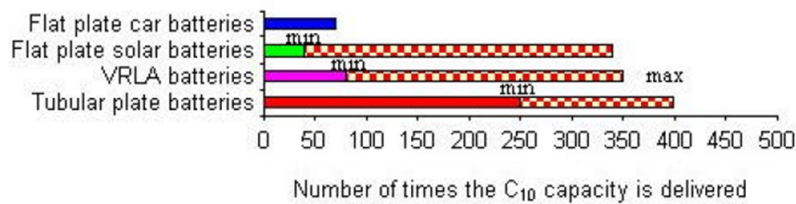


Figure IV.14. Durée de service obtenue lors du test QUALIBAT [34]

- Comparaison entre le test PPER et QUALIBAT :

La figure IV.15 montre les résultats obtenus lors de ces deux essais pour les différents types de batteries testées, et dont le comportement de chacune d'elles est mis en évidence à travers l'évolution de la capacité :

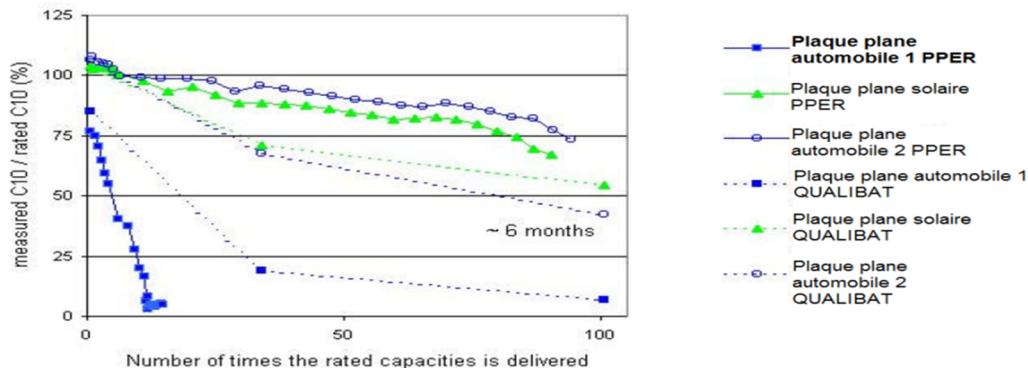


Figure IV.15. Evolution de C_{10} au cours des essais de vieillissement [34]

La même batterie se comporte donc d'une manière différente au cours des tests appliqués, leur capacité varie le long des cycles de charge/décharge, et offre des performances qui diffèrent selon que le test est de type PPER ou de type QUALIBAT. Ces différents résultats, sont expliqués par les phénomènes de dégradations engendrés par chaque essai, et qui diffèrent de par leurs intensités et leurs natures, nous nous proposons de comparer ces phénomènes et leurs importances pour chaque procédure par le biais de la figure IV.16 :

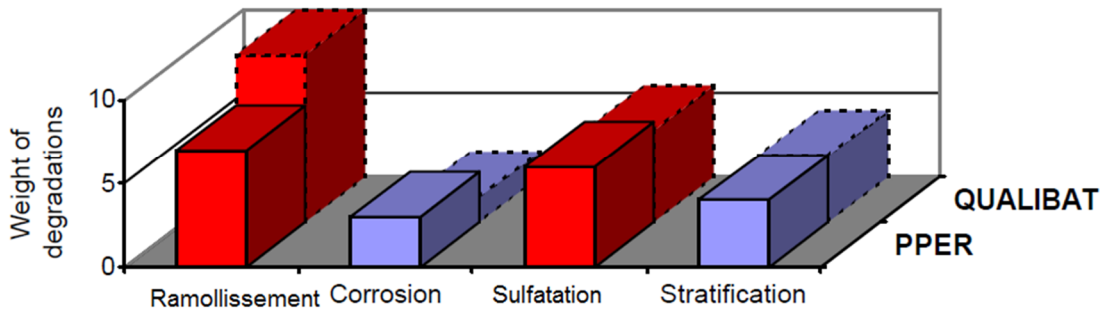


Figure IV.16. Intensité des mécanismes de dégradation observés pour chaque test [34]

3.5. Test de cyclage autour de 10% SOC :

Cette procédure est destinée à tester les batteries dans des conditions de bas état de charge (entre 0 et 20% du SOC), selon quoi, ces paramètres reproduisent des cas extrêmes de mauvais temps et de non disponibilité du soleil, alors que le peu d'énergie électrique stockée est utilisée par le consommateur.

3.5.1. Description :

La procédure du test autour de 10% SOC inclue (cf. figure IV17) :

- Avant le début de la procédure de test, une décharge est imposée à l'accumulateur jusqu'à 1.75Vpc (0% SOC).
- Trois cent cycles de charge/décharge sont imposés en bas état de charge (10%), suivis alors par deux mesures de capacité, C_{10} et C_{100} pour former une séquence.
- Une correction est faite après chaque cycle afin d'éviter le décalage en état de charge.
- Plusieurs séquences, qui durent pour chacune d'elles trois mois, sont ainsi subites par les batteries avant d'atteindre le point de « fin de vie ». la durée totale variée de trois mois à plus d'une année.
- La température de l'enceinte est de 40°C.

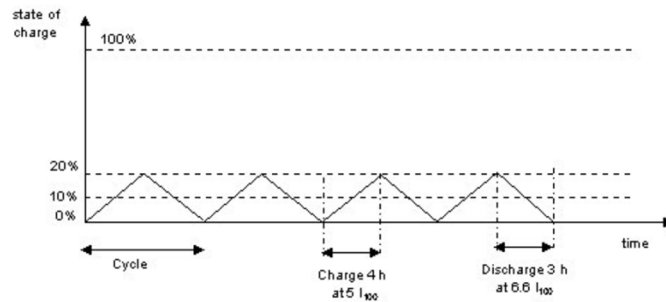


Figure IV.17 : principe de la procédure de l'essai de cyclage autour de 10% SOC [34]

3.5.2. Résultats :

L'essai a concerné quatre types de batterie : tubulaire, VRLA, stationnaire à plaques planes et batteries au Nickel-Cadmium, les résultats sont représentés sur la figure IV.18:

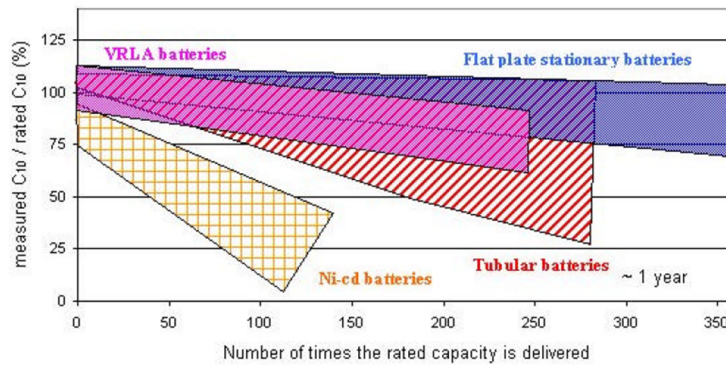


Figure IV.18. Comportement des différents types de batteries lors du test de cyclage autour de 10% SOC l'essai [34]

La figure IV.14 représente l'estimation de la durée de vie des batteries testées

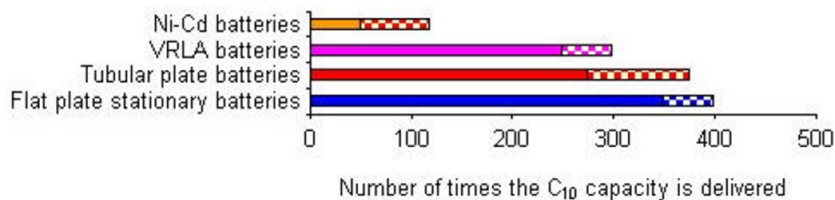


Figure IV.19. Durée de service obtenue lors du test de cyclage autour de 10% SOC l'essai [34]

L'analyse des batteries concernées par ce test a révélé que ces dernières ont subi d'extrêmes détériorations par les mécanismes de sulfatations et stratification, cela revient au fait que ces batteries ont été maintenues dans des conditions de bas état de charge (SOC varié de 0 à 20% pendant la procédure). Selon les résultats montrés sur la figure IV.19, il s'avère que les batteries de type tubulaire résiste moins bien à cette procédure, du fait qu'elles sont très vulnérables aux phénomènes de sulfatation et de stratification, d'autre part, on peut

distinguer de bonnes performances de la part des batteries stationnaires à plaques planes, ces dernières dérivent des batteries des véhicules qui ont été améliorées et adaptées à un usage solaire [34].

3.6. Test de cyclage autour de 40% de SOC :

Cette procédure a été proposée aux professionnelles des systèmes PV, il s'agit de tester des batteries dans des conditions de charges moyennes (entre 30 et 50%), caractéristique des périodes prolongées de mauvaises conditions météorologique. La figure IV.20 schématise le déroulement du test.

3.6.1. Description :

La procédure du test autour de 40% SOC inclus :

- Avant le début du test, une décharge est réalisée avec un régime de I_{10} jusqu'à un niveau de 30%.
- Trois cent cycles de charge/décharge sont alors appliqués autour d'un niveau de 40% de SOC, suivis par des mesures de capacité C_{10} et C_{100} .
- Une séquence de test dure environ 3 mois, plusieurs séquences peuvent se succéder jusqu'à atteindre le critère de fin de test, où la durée totale de l'essai peut durer de trois à plus d'une année.
- La température de l'enceinte avoisine les 40° dans le but d'accélérer le test.

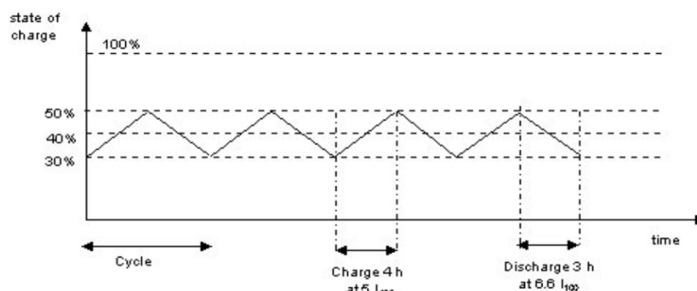


Figure IV.20. Déroulement du test de cyclage autour de 40% de SOC [34]

L'essai a concerné quatre types de batterie : tubulaire, VRLA, stationnaire à plaques planes et batteries au Nickel-Cadmium, les résultats sont représentés sur la figure IV.21 :

3.6.2. Résultats :

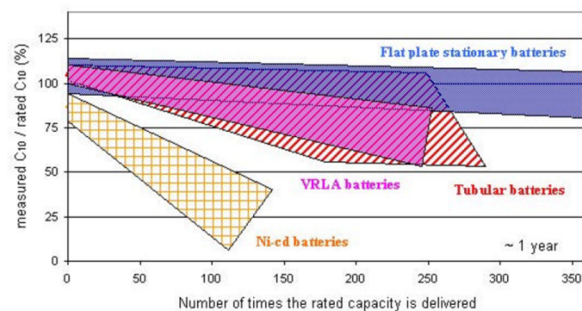


Figure IV.20. Évolution du C_{10} et le comportement des batteries lors du test de cyclage autour de 40% du SOC [34]

Le niveau de charge fluctuant autour de 40% de l'état de charge a pour conséquence de causer une sulfatation et une stratification poussée au sein des batteries testées. Alors que les batteries stationnaires présentes un bon comportement face à ces conditions, les batteries du type tubulaires se dégradent assez rapidement et atteignent leurs fins de vie au bout d'environ 320 cycles. La figure IV.21 nous permet d'évaluer la durée de vie des différents types de batteries dans un essai de cyclage autour de 40% du SOC :

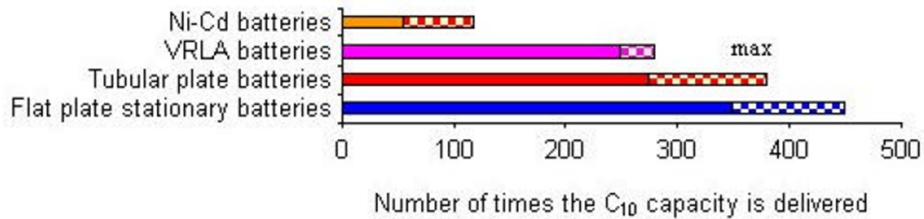


Figure IV.21. Durée de service obtenue lors du test de cyclage autour de 10% SOC l'essai [34]

Comparaison entre le test de cyclage autour de 10% et 40% de SOC :

La figure IV.22 montre les résultats obtenus lors de ces deux essais pour les différents types de batteries testées, le comportement de chacune d'elles est mis en évidence à travers l'évolution de la capacité :

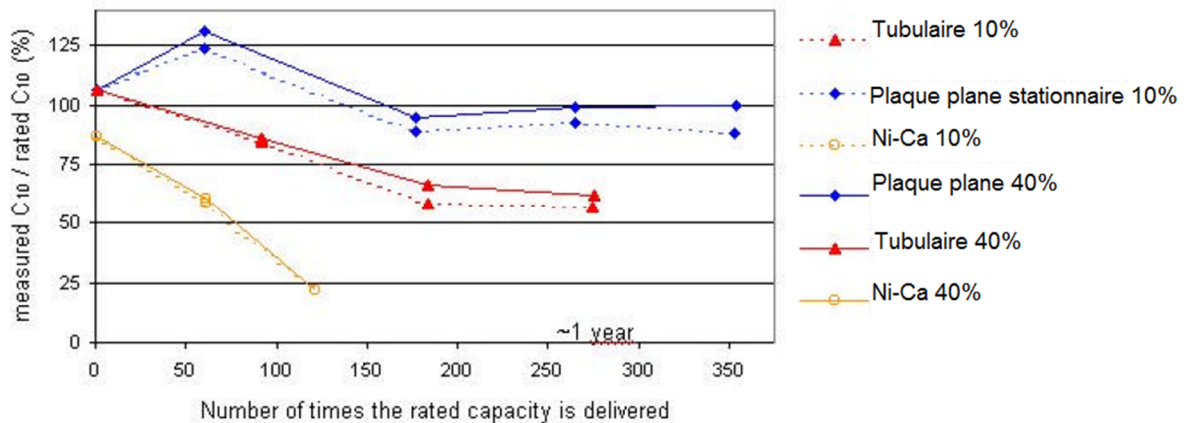


Figure IV.22. Evolution de C₁₀ au cours des essais de vieillissement [34]

La même batterie se comporte donc d'une manière différente au cours des tests appliqués, leur capacité varie le long des cycles de charge/décharge subis, et offre des performances qui diffèrent selon que le test est autour de 10 ou 40% de l'état de charge. Ces différents résultats, sont expliqués par les phénomènes de dégradations engendrés par chaque essai, et qui diffèrent de par leurs intensités et leurs natures, nous nous proposons de comparer ces phénomènes et leurs importances pour chaque procédure par le biais de la figure IV.23 :

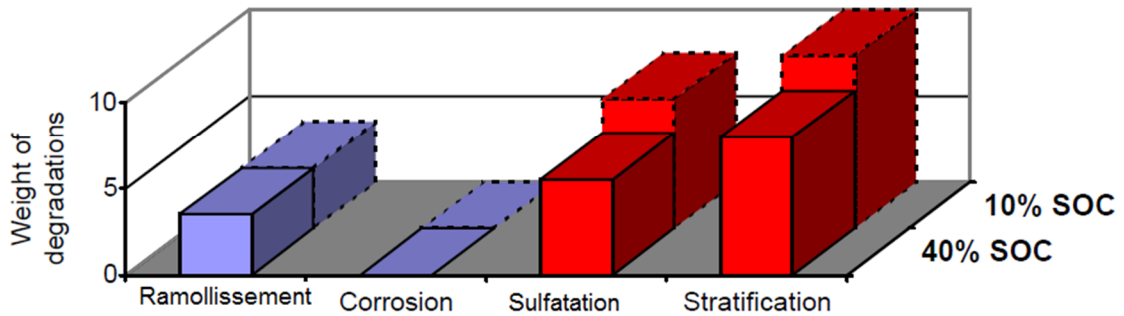


Figure IV.23. Intensité des mécanismes de dégradation observés pour chaque test [34]

3.7. Test de cyclage DRE (Decentralised Rural Electrification) :

Cette procédure a été développée pour simuler le comportement des batteries dans des zones d'électrifications décentralisées, et dont le but est d'accélérer les mécanismes de dégradations par les phénomènes de stratification et de sulfatation dans une courte durée.

3.7.1. Description :

La procédure du test DRE inclue (cf. figure IV.24):

- La stratification est enclenchée par l'application de cinq cycles de charge/décharge avec une décharge limitée à un niveau élevé (2.35V_{pc}), mais qui reste insuffisant pour recharger complètement la batterie. Ces cycles sont alors suivis par cinq cycles avec un coefficient de recharge de 1.2C₁₀. la série est achevée par une mesure de capacité.
- Une séquence de test dure environ 12 jours, plusieurs séquences peuvent se succéder jusqu'à atteindre le critère de fin de test. La durée totale de l'essai peut alors durer de 1 à 7 mois.
- L'enceinte est maintenue à une température de 25°C.

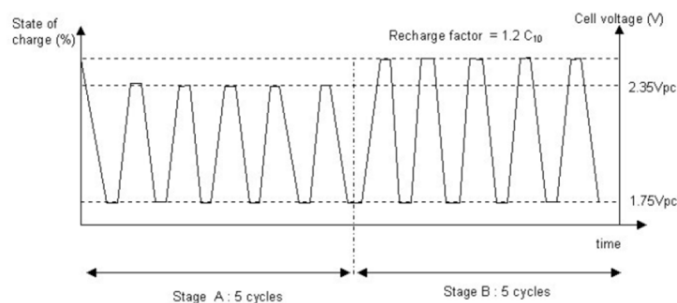


Figure IV.24. Déroulement du test de cyclage DRE

Caractéristiques de chaque phase : la description de chaque phase est donnée dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1. Caractéristiques des phases de l'essai DRE [34]

Phase A	Phase B
<ul style="list-style-type: none"> - Recharge à I_{10} (arrêt à 2.35Vpc). - 3 heures de repos. - Décharge à I_{10}. - 3heures de repos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Recharge (flooded batterie : 10h à I_{10} + 2h à I_{10}; AGM batterie : 10h à I_{10} + 1.5h à I_{10}; batterie à GEL : 10h à I_{10} + 3h à I_{20}) - 3 heures au repos. - Décharge à I_{10} (arrêt à 1.75Vpc). - 3 heures au repos.

3.7.2. Résultats :

Le résultat des tests est schématisé sur la figure IV.25 :

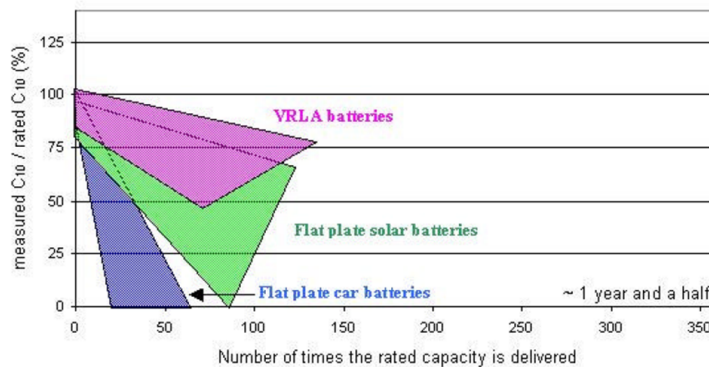


Figure IV.25. Évolution du C_{10} et le comportement des batteries lors du test de cyclage DRE [34]

L'analyse des batteries testées par cette procédure montre que les trois mécanismes, à savoir la stratification, le ramollissement et la sulfatation, étaient mis en évidence dans ces accumulateurs, sans pour autant accentuer un mécanisme par rapport aux autres. Les batteries VRLA, les batteries solaires et les batteries de véhicule étant vulnérables à ces mécanismes, il en résulte que la fin de vie pour chacune d'entre elles été rapidement atteinte [34].

Par conséquent, on peut estimer la durée de vie des batteries testées selon les résultats montrées sur la figure IV.26 :

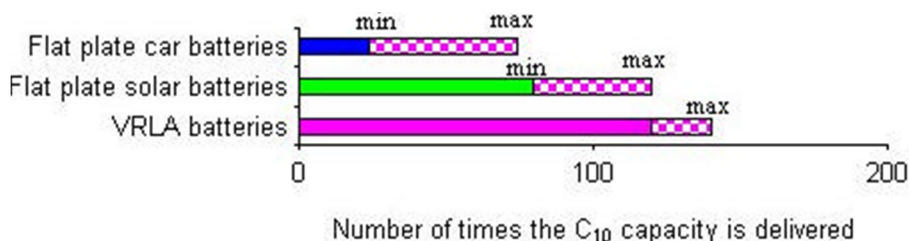


Figure IV.26. Estimation de la durée de vie des batteries [34]

4. Comparaison entre les différentes procédures de test appliquées aux batteries solaires :

L'objectif de la comparaison est de déterminer la meilleure procédure qui mettra l'accent sur les divers types de dégradation de la batterie, mais surtout celle qui peut être réalisée dans

une période relativement courte. Un autre objectif est de déterminer comment les différents procédures d'essai peuvent se compléter mutuellement pour accentuer les mécanismes souhaiter et représentatifs des conditions de travail des batteries. Un aperçu des modes de dégradation des batteries sera souligné pour chaque procédure d'essai.

a. Résultats

La figure IV.27 résume la variation de la capacité C_{10} observée pour les essais des batteries solaires lors des tests de vieillissement accélérés :

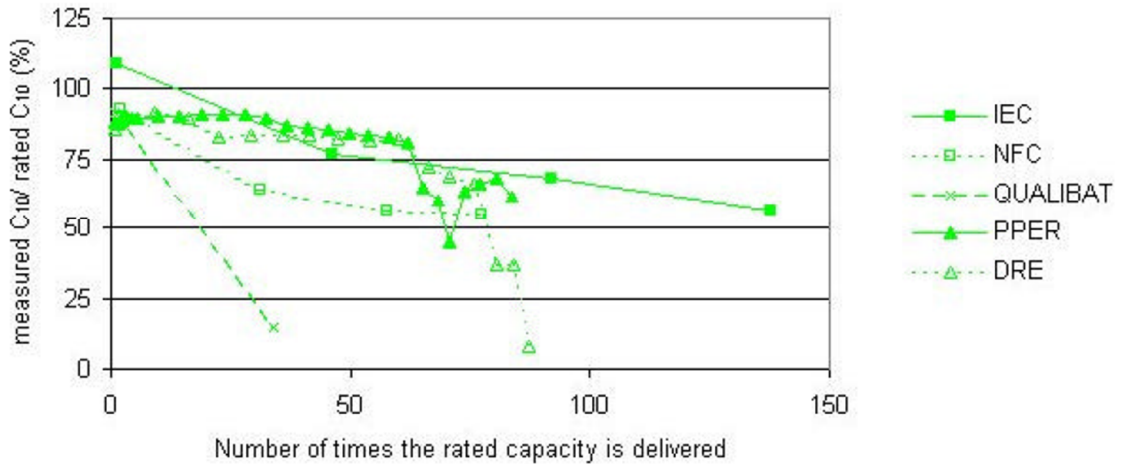


Figure IV.27. variation de la capacité C_{10} lors des essais de vieillissement pour les batteries solaires [34]

La procédure QUALIBAT se montre la plus efficace on terme d'accélération des processus de dégradations qui induisent rapidement à la défaillance des dispositifs de stockages dans des courtes durées. La procédure IEC est la moins rapide des procédures de tests en raison des conditions peu extrêmes imposées aux batteries testées.

Le tableau IV.2 illustre les logos propre à chaque méthode d'essai selon les normes internationales :

Tableau IV.2. Logo de différentes procédures rencontrées dans la littérature [34]

IEC 61427	NF C 58-510	PPE R	QUAL IBAT	Auto ur de 10 % SOC	Auto ur de 40 % SOC	DRE

Jusqu'ici nous avons pu observer les comportements de chaque types de batterie face aux conditions qu'on leurs impose, ci-dessous le tableau IV.3 résume les impacts de chaque paramètre et répertorie les mécanismes de dégradations les plus dominants pour chacune d'elles :

Tableau IV.3. Vulnérabilité et cause des détériorations des batteries [33]

Condition	Vulnérabilité de la batterie			Mécanisme le plus prépondérant	explication
	Tubulaire	P. Planes	VRLA		
Cycle profond				Ramollissement/ Perte de la M.A	La M.A subi d'importantes contraintes
Recharge insuffisante				Stratification/ sulfatation	Pas de malaxage de l'électrolyte et sulfatation aux éléments (-)
Faible SOC				Sulfatation	Dissolution et recristallisation de sulfates de Pb
Haut SOC				Corrosion	Libération de l'Oxygène
Haute température				Corrosion	Accélère les cinétiques Perte importante de l'Oxygène
Basse température				Sulfatation	Diminue la solubilité des sulfates dans l'électrolyte Réduit la vitesse de diffusion
Haut courant de charge				Perte de masse par ramollissement	Dégazage important Déconnexion mécanique de la M.A par les bulles de gaz
Faible courant de charge				Sulfatation	La croissance des cristaux comparés à la germination

Les durées des essais dépendent de l'évolution des mécanismes de dégradations subit par les batteries testées, en termes de la nature du mécanisme engendré à travers la manière dont ces mécanismes influent sur bon fonctionnement de l'accumulateur, mais aussi en terme de l'intensité de ce mécanisme et leurs degrés. Les mécanismes générés par chaque procédure de test et leurs intensités sont décrites sur la figure IV.28 :

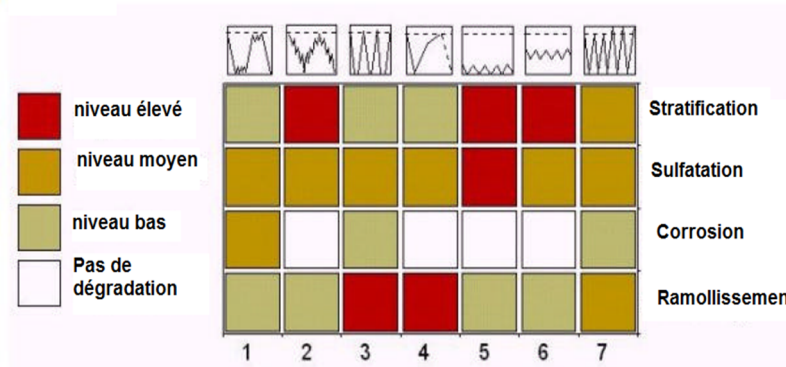


Figure IV.28. Mécanismes générés par chaque procédure de test et leurs intensités [34]

Les batteries testées lors des procédures d'essai de vieillissement montrent des caractéristiques qui varient en fonction de leurs types, et donc des alliages des grilles, de la composition de la matière active, des procédés d'élaboration, et des dimensions des éléments. Mais varient aussi en fonction des paramètres imposés, et donc du type de l'essai. Les procédures IEC et NFC, contrairement aux tests des cycles autour de 10 et 40%, mettent en avant la différence entre les types des batteries, les procédures PPER, QUALIBAT, et DRE reproduisent les conditions extrêmes de faible autonomie des systèmes solaires et permettent de simuler le comportement des systèmes de stockages dans des conditions réelles.

b. Avantages et inconvénient de chaque procédure :

Le tableau IV.4 résume l'avantage et l'inconvénient de chaque procédure :

Le tableau IV.4. Avantages et inconvénients de chaque procédure [34]

Procédure	Avantages	Inconvénient
	<ul style="list-style-type: none"> - Reproduit les cycles saisonniers (bas et haut état de charge) - Accélère le phénomène de corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> - longue durée pour les tubulaires - vérification de la perte de capacité à la fin du test - Pas très sévère
	<ul style="list-style-type: none"> - Reproduit les cycles journaliers et saisonniers - Condition des pays tempérés 	<ul style="list-style-type: none"> - longue durée pour les tubulaires - vérification de la perte de capacité à la fin du test
	<ul style="list-style-type: none"> - Reproduit les conditions des systèmes autonomes - Durée courte - Suivi de la perte de capacité 	<ul style="list-style-type: none"> - Réservée aux batteries à plaques planes
	<ul style="list-style-type: none"> - Courte durée 	<ul style="list-style-type: none"> - vérification de la perte de capacité à la fin du test.
	<ul style="list-style-type: none"> - Accentue les mécanismes de stratification et de sulfatation - Reproduit les conditions de mauvaises conditions de météo 	<ul style="list-style-type: none"> - Réservé aux conditions de bas niveau de charge - vérification de la perte de capacité à la fin du test
	<ul style="list-style-type: none"> - Accentue les mécanismes de stratification et de sulfatation - Reproduit les conditions des systèmes autonomes 	<ul style="list-style-type: none"> - vérification de la perte de capacité à la fin du test
	<ul style="list-style-type: none"> - Courte durée - Accélère la stratification et la sulfatation en quelques cycles 	<ul style="list-style-type: none"> - vérification de la perte de capacité à la fin du test - N'est pas sévère par rapport à un mécanisme donné

Chapitre V :

Banc d'essai et techniques d'analyses

Dans le cadre de notre étude, on s'intéressera à l'identification et à la définition de l'évolution des matériaux d'une batterie au Plomb/acide semi-stationnaire du type ouvert, utilisée dans un système photovoltaïque. Une batterie semi-stationnaire est une batterie qui à l'origine n'est pas destinée à une application solaire, car c'est un secteur réservé principalement aux batteries tubulaires du fait de leurs bonnes capacités et longévités, mais avec une technologie améliorée, cette batterie dont la structure fait plutôt référence à une batterie de démarrage, s'est vue adapté au système photovoltaïque.

Une batterie à plaques planes a fait l'objet d'un essai de vieillissement accéléré, dont l'approche, les paramètres, et les résultats seront décrit ci-dessous :

1. Essai de vieillissement :

1.1 Présentation de l'appareillage de l'essai

Le banc d'essai se compose d'un ensemble d'éléments pour le contrôle des cycles de la procédure du test, ainsi que pour le suivi des paramètres intervenant lors du test :

- Un convertisseur réversible (chargeur/déchargeur).
- Un enregistreur de données.
- Un densimètre
- Un thermocouple.

a. Convertisseur réversible (chargeur/déchargeur)

Le convertisseur de marque BENNING modèle *DNF 2-72/5*(cf. figure V.1), fonctionne en deux modes réversibles pour la charge et la décharge. Il est équipé d'un afficheur numérique pour la tension et le courant, de voyants de signalisation et d'un jeu de boutons de contrôles pour fixer la tension entre 2 et 72V, le courant entre 5 et 150A, et le seuil de coupure pour la tension maximale et minimale pendant la charge et la décharge.



Figure V.1. Convertisseur réversible BENNING

b. Enregistreur de données:

Un appareil de model FLUKE *Hydra Data Bucket* (cf. figure V.2) est employé pour l'enregistrement et le suivi des paramètres du test. Il est équipé de 21 canaux qui permettent

d'enregistrer les données des grandeurs électriques et physiques suivantes : tension continue, tension alternative, résistance, fréquence et température. L'appareil pouvant se brancher directement à un ordinateur, permet d'imprimer ou d'enregistrer les valeurs mesurées.



Figure V.2. Acquisiteur de données FLUKE Hydra Data Bucket

c. Thermocouple :

Un thermocouple (cf. figure V.3) est un capteur thermique utilisé pour la mesure de la température. Il est constitué de deux différents métaux reliés à une extrémité. Quand la jonction des métaux est chauffée ou réfrigérée, une f.e.m variable est alors observée, cette dernière peut être ensuite convertie en température. Dans le banc d'essai, le thermocouple utilisé est à base de deux fils en alliage Nickel-Chromium/Nickel-Aluminum, reliés à la batterie pour relever les variations de températures lors de l'essai.

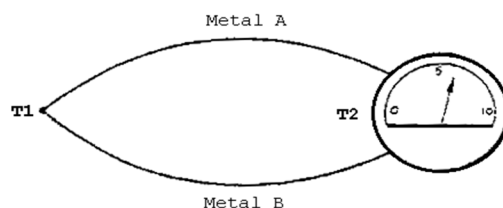


Figure V.3. Schématisation d'un thermocouple

d. Densimètre :

Un densimètre de model *Energys* est utilisé dans le but de mesurer la densité des liquides (cf. figure V.4). Il est constitué d'une pipette en verre transparent de section assez large pour abriter un flotteur. L'appareil fonctionne selon le principe d'Archimède, moins le liquide est dense et plus le flotteur s'enfonce. A l'équilibre, la poussée d'Archimède est compensée par le poids du flotteur, il suffit alors de lire la densité du liquide directement sur la tige graduée.



Figure V.4. Densimètre de model Energys

1.2. Dispositif testé (Les batteries) :

La batterie testée lors de cet essai est de type semi-stationnaire, model BERGAN-SUN (technologie *TUDOR*), au Plomb/acide, d'une capacité de 100Ah, et d'une tension nominale de 12V, elle est destinée au stockage photovoltaïque (cf. figure V.5). Il est à noter que dans le cadre de cette étude, nous avons eu recours à une deuxième batterie, gardée comme référence à l'état « neuf ». Pour la suite de notre étude, on notera la batterie de référence par le numéro 1, et celle testée par le numéro 2.



Figure V.5. Batterie stationnaire BERGAN-SUN

2. Etude des mécanismes des dégradations

2. Analyse en microscopie optique

Un microscope de type OLYMPUS nous servira pour le contrôle métallographique et nous permettra l'observation des échantillons pour l'observation de la matière active et des cristaux de sulfate, des grilles découpées pour une vue de face et une vue de dessus, et des échantillons issues des essais d'électrochimie avec des grossissements variant entre 50 à 500 fois. Ce microscope est accompagné d'un micro-ordinateur pour l'acquisition et le traitement des images. La microscopie optique, offre l'avantage d'une utilisation facile et une rapide obtention des résultats, elle offre aussi la possibilité d'observer de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface des échantillons. En contrepartie, la microscopie optique présente l'inconvénient d'offrir de faibles résolutions, de manière à ne pas pouvoir l'utiliser pour une observation fine ainsi que pour les aspects de petites tailles. La figure V.6 montre le dispositif du microscope optique qui a servi à l'observation des échantillons :



Figure V.6. Microscope optique OLYMPUS avec acquisition d'image

3. Etude électrochimique

Dans le but d'une étude électrochimique nous avons procédé aux tests suivants :

- l'évolution du potentiel d'abandon $E = f(t)$: afin de suivre l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps jusqu'à un état d'équilibre. Ces tests nous permettront de déterminer le temps de stabilisation du potentiel sans imposition de courant. Une fois le potentiel d'abandon déterminé, nous pourrons lancer le second essai.
- L'évolution de la courbe de polarisation : pour la détermination du courant de corrosion instantané du couple.

2.1. Préparation des électrodes pour le test du potentiométrie:

Des échantillons carrés de 1cm^2 de surface ont été préparés. Ils ont été ensuite enrobés à froid individuellement dans une résine d'époxy après que des fils électriques en cuivre leurs ont été joints (cf. figure V.7). En plus d'offrir une manipulation aisée, la résine d'enrobage permet, de protéger les cinq faces du matériau qui ne seront pas étudiées en corrosion. Les échantillons ainsi préparés ont été polis mécaniquement par le biais d'un papier en carbures de silicium par pas successifs de 120 jusqu'à 1200, puis suivi d'un polissage à la pâte diamantée jusqu'à $1\mu\text{m}$, et finis en dernier avec une suspension de poudre d'alumine, afin d'obtenir un bon état de surface, adapté aux observations au microscope et aux études de corrosion. Un bain dans une cuve à ultrasons permettra ensuite de supprimer les impuretés liées au polissage telles que les grains de SiC.

2.2. Milieu d'essai :

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et son hydrodynamique. La solution qui remplit la cellule électrochimique se compose d'acide sulfurique prélevé sur la batterie débranchée en état de charge complète, dont la densité avoisine les 1.25g/cm^3

2.3. Tests électrochimiques :

L'objectif de l'essai de potentiométrie est de déterminer, par le tracé des courbes de polarisation courant/potentiel en mode semi-logarithmique, les paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion, à savoir, le courant de corrosion, le potentiel de corrosion et les paramètres de Tafel.

Pour le banc d'essai, nous avons eu recours à l'appareil potentiomètre Voltalab, qui est relié à une cellule électrochimique de 300ml à trois électrodes, il est piloté directement par un micro-ordinateur grâce au logiciel **VoltaMaster4** (cf. figure V.7):

Les trois électrodes sont définies par :

- Une électrode de travail constituée de l'échantillon à étudier. Le contact électrique est assuré par l'intermédiaire du fil en cuivre soudé à l'échantillon.
- Une contre électrode en platine.
- Une électrode de référence en calomel saturée (Hg_2Cl_2) dont le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 248mV.

Cette cellule permet de fixer la distance entre les trois électrodes et de contrôler les conditions du test pour ne rendre compte que des vitesses globales du processus électrochimique.

Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées après stabilisation du potentiel libre de corrosion, au bout de 3 heures.

Les tests de polarisation en milieu H_2SO_4 , ont été effectués avec une vitesse faible de 10mV/s. Car il est souvent conseillé d'utiliser des vitesses de balayage faibles en présence de phénomènes de corrosion localisée, ce qui est le cas en milieu d'acide sulfurique.

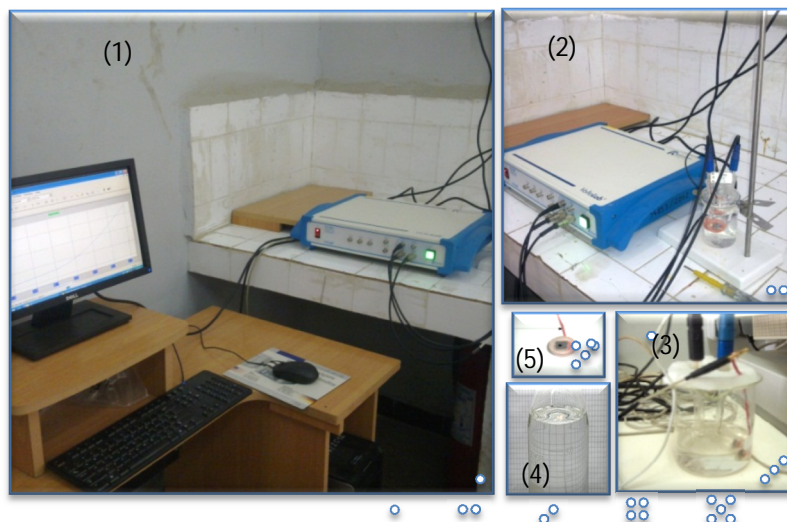


Figure V.7. Banc d'essai potentiométrique

(1) micro-ordinateur pour le contrôle de l'essai ; (2) appareil Voltalab ; (3) cellule électrochimique ; (4) solution d'acide sulfurique ; (5) électrode de travail.

4. Analyse chimique par absorption atomique

- Principes

L'absorption atomique est une technique d'analyse élémentaire. L'échantillon est porté à haute température, de 2000 à 3000 °C pour le faire passer à l'état gazeux. L'élément est ainsi volatilisé sous forme d'un gaz atomique et déplacé par un gaz vecteur (de l'argon) sur le parcours optique de l'appareil. On applique ensuite une tension (de l'ordre de 300 V) entre les électrodes, les électrons ionisent les atomes du gaz. Les ions formés peuvent avoir une énergie cinétique suffisante pour arracher des atomes constitutifs de la cathode.

Ces atomes émis à l'état excité reviennent à leur état fondamental en libérant un photon d'énergie $h\nu$ caractéristique de l'élément. La concentration en élément est déduite de la mesure de l'absorbance de la lumière par les atomes. La longueur d'onde de la source lumineuse est choisie pour faire passer les atomes de l'état fondamental à un état excité par absorption de la radiation lumineuse. La figure ci-dessous montre le dispositif :



Figure V.8. Dispositif de l'analyse chimique à absorption atomique

5. Radiographie 'X' :

La radiographie par rayons X, fait partie des procédés de contrôle non destructif (CND) utilisée pour l'analyse de la structure interne des objets. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques comme les faisceaux lumineux ordinaires, mais ils possèdent une longueur d'onde (λ) sensiblement inférieure, et par conséquent une énergie de rayonnement supérieure aux rayons lumineux. Cette énergie de rayonnement, suffisamment élevée, confère aux rayons X la propriété de pouvoir pénétrer et de traverser des corps opaques. Le concept de base repose sur la formule suivante :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu d)$$

I_0 et I sont respectivement l'intensité incidente et l'intensité émergente, d est le chemin effectivement parcouru dans la matière, μ est le coefficient d'absorption linéaire qui dépend du matériau et de la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Il augmente très fortement avec le numéro atomique des éléments chimiques constituant le matériau absorbant et diminue avec l'énergie du rayonnement, le Plomb possède un numéro atomique (82), il est par conséquent très absorbant.

Le principe de fonctionnement est schématisé sur la figure V.9, si 3 échantillons de la même nature mais de différentes épaisseurs ($e_1 > e_2 > e_3$), sont soumis à un faisceau de rayons X d'intensité I_0 , l'intensité du faisceau s'affaiblira en fonction du chemin parcouru, le film sera marqué différemment

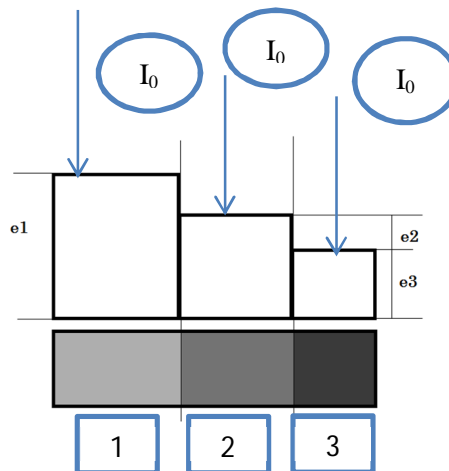


Figure V.9. Principe de la radiographie X

6. Pesée :

Une balance électronique nous a servi pour déterminer la masse moyenne des plaques de chaque batterie, elle est extrêmement sensible. La figure V.10 montre cet appareil :



Figure V.10. Balance électronique

Chapitre VI :

Résultats et interprétations

Notre étude a concerné une batterie semi-stationnaire d'une capacité de 100Ah et une tension nominale de 12V. Nous avons disposé de deux batteries du même model « BERGAN SOL » (cf. figure VI.1), la batterie n°01 « neuve » fera office de référence, alors la batterie n°02 a servi aux essais. L'état neuf est mis en guillemets, car même si les éléments constitutants de cette batterie n'ont pas subi d'importantes dégradations, ayant été plongées dans l'électrolyte, implique la présence de modifications.



(a)



(b)

Figure VI.1. Batteries semi-stationnaires, model Bergan Sol, a : batterie neuve ; b : batterie testée

1. Essai de vieillissement accéléré :

1.1 État initiale :

Dans le but de vérifier la capacité initiale de la batterie à son état neuf et la comparer avec celle fournit par le constructeur, la batterie n°02 a subi des tests visant à vérifier l'état initiale de la batterie et la comparée avec les données du constructeur :

a. Essai de Charge initiale

Avant de commencer la décharge, la batterie, déjà chargée par le fabricant, a été chargé jusqu'à la gazéification avec un courant de charge de 10 A, pour permettre l'homogénéisation de l'électrolyte et l'égalisation des tensions des différents éléments de la batterie. La procédure est décrite sur le tableau VI.1.

Résultats:

- gazéification atteinte
- Electrolyte homogénéisé
- Egalisation des différents éléments: densité égale à 1.280g/ml.

Tableau VI.1. Procédure de décharge de la batterie

	Courant de décharge (A)	Tension (V)	Densité (g/ml)
Etat initial	10	12.7	1.28
Etat final	10	10.8	1.09
Durée totale	09h.39mn		
Capacité déchargée C_a	$C_a = 96,5$ AH		
Rapport C_a/C_{rt}	96.5%		

La capacité $C_a \approx C_{10}$ testée est d'un rapport de 96.5% de celle donnée par le constructeur ($C_{rt} = 100\text{AH}$), la valeur reste acceptable.

1.2. Cycle de vieillissement :

Dans le but de suivre le comportement de la batterie le long des cycles de charge/décharge de la procédure, le test sera suivi par des relevés de densité, de tensions et de température, avant, pendant et après le cycle.

a. variation de la tension pendant les cycles de charge/décharge imposés :

30 cycles de charge/décharge ont été imposés à la batterie n°02. Les paramètres de cyclage inclus :

a. Essai de décharge

Le déroulement de l'essai de décharge est décrit ci-dessous :

- la tension de coupure minimale est réglée à 11V et le courant de décharge $I_{10} = 10\text{A}$.
- Nous mesurons la tension de la batterie à l'aide de l'enregistreur de données.
- La température est celle de l'enceinte et est au environ de 20 °C.

La courbe de décharge obtenue est illustrée dans la figure V.2 :

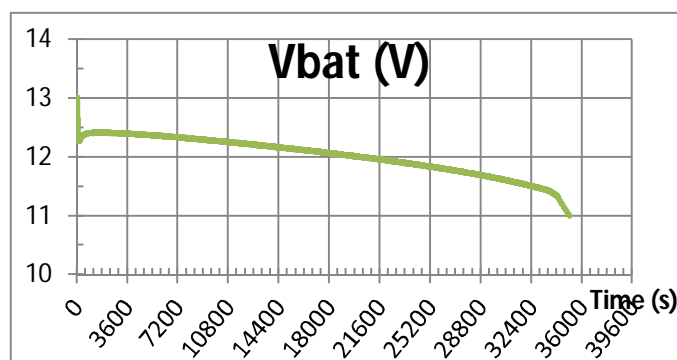


Figure VI.2. Variation de la tension au cours de l'étape de décharge

Nous remarquons à partir du graphe de l'évolution de la tension en fonction du temps, que pendant la décharge la tension ne fait que baissée, cela est dû au fait qu'une partie de l'électrolyte se lie au plomb et le transforme en sulfate de plomb. La M.A et l'acide sulfurique se font de plus en plus rares et le potentiel entre les bornes des électrodes en est influencé (équation II.4).

b. Essai de charge :

Tel abordé au §II.2, l'étape de charge peut se faire suivant différent modes. Le mode proposé pour ce test se résume en deux phases, une charge à courant constant, puis une charge à tension constante:

- ✓ Phase1 : Charge à courant constant: le courant de charge est fixé à 20A jusqu'à un niveau de tension maximal 16V.
- ✓ Phase 2 : Charge à tension constante: la tension de charge est fixée à 16V pendant que le courant diminue progressivement. La fin de phase est fixée au seuil de courant minimal 4A.

La courbe de charge obtenue est illustrée dans la figure VI.3

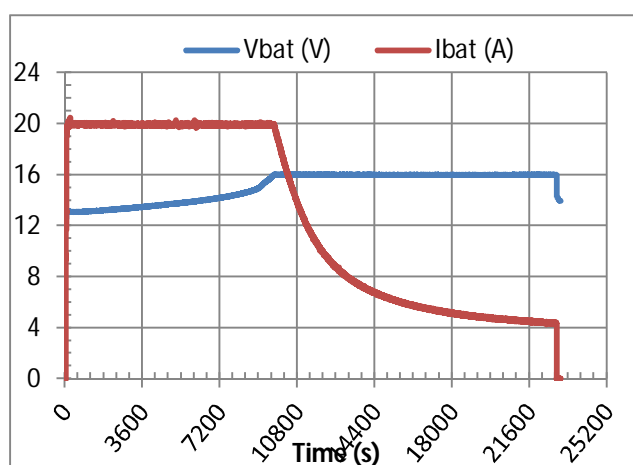


Figure VI.3. Variation de la tension au cours de l'étape de charge

La tension augmente avec l'évolution de la charge. Car, durant la charge, le courant circule dans la batterie en sens inverse de la phase de décharge, ce qui induit la formation de la M.A sur chacune des électrodes et à production de l'acide sulfurique dans l'électrolyte, cela a pour effet d'augmenter la différence de potentiel entre les deux bornes.

La procédure de l'essai se résume en une succession de cycle de charge/ décharge dont l'allure générale est présente sur la figure VI.4 :

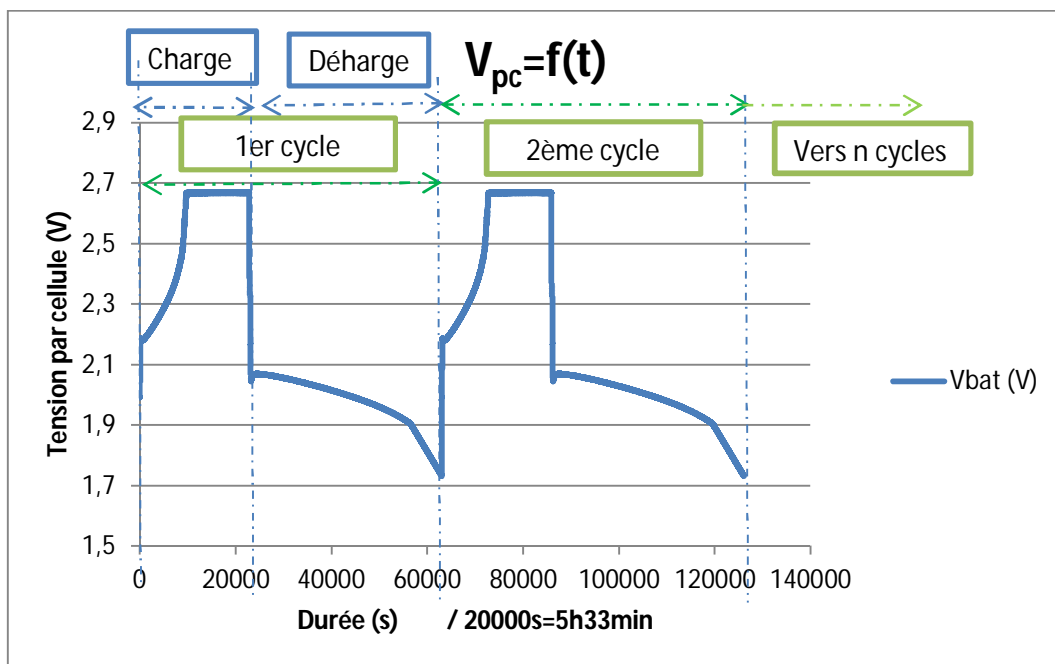


Figure VI.4. Variation de la tension d'un élément au cours du test

b. Variation de la densité au cours du cycle :

La densité est un paramètre fiable qui détermine l'état de charge de la batterie. En effet, le principe de fonctionnement de l'accumulateur électrochimique repose sur la transformation de la matière présente dans l'électrolyte, la variation de sa composition et donc sa concentration en est un bon indicateur (§II.2). La figure VI.5 montre la variation de la densité de l'électrolyte pendant la phase de décharge (a), et pendant la phase de charge (b) :

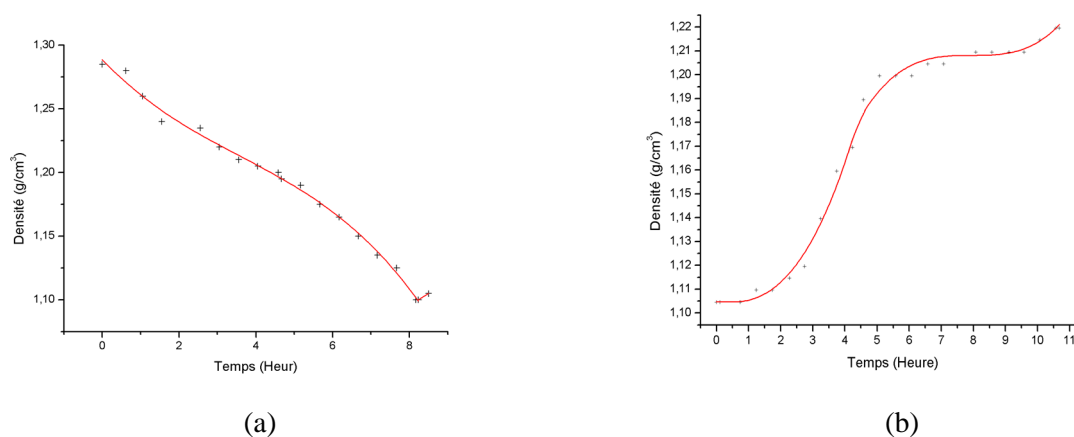


Figure VI.5. Variation de la densité de l'électrolyte au cours de la décharge, (a) en décharge, (b) en charge

Lors de la décharge, il y a formation des molécules d'eau en dépit de la consommation de l'acide, (réaction II.13, en sens de décharge), la concentration de l'acide se fait de moins en moins importante, la tension est grandement influencée par cette variation, et diminue à son tour. Lors de la charge on assiste au phénomène inverse, les molécules d'eau laissent place à

la formation de l'acide sulfurique. On assiste tout de même à un phénomène d'hystérésis entre l'évolution de la densité de l'électrolyte entre les phases de charge et de décharges, cela peut être expliqué par la différence dans les cinétiques des réactions lors du cycle, qui dépendent d'une manière directe des conditions présentes à tout instant.

c. Variation de la température :

La température est un paramètre important à prendre en compte lors du fonctionnement. La variation de la température risque d'engendrer, d'une façon directe ou indirecte, des conséquences néfastes. La procédure du test a eu lieu dans un local bien spacieux et bien aéré, la variation de la température, quoique peu importante, reste mesurable (cf. figure VI.6) :

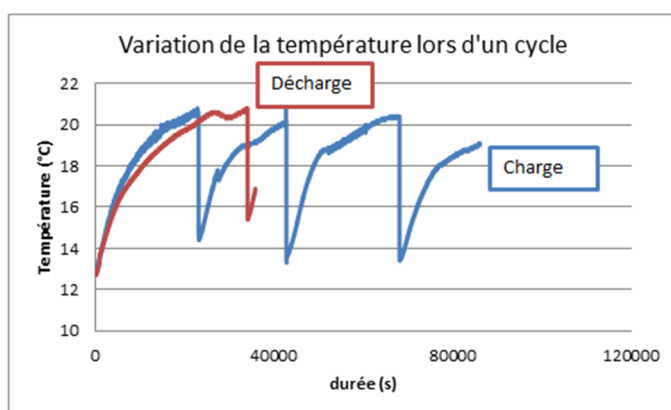


Figure VI.6. Variation de la température dans un cycle de charge décharge

Une élévation de la température est observée lors de la charge et la décharge, cela correspond à la nature exothermique des réactions qui sont mise en jeux lors de l'essai. Les chutes de température correspondent à l'arrêt de l'essai. Pour l'étape de la charge, la procédure est arrêtée et suspendue plusieurs fois avant d'être complète.

d. Evolution de la capacité :

d.1 Estimation de la perte de charge (C_R) observée sur les accumulateurs au Plomb/acide :

Les batteries au Plomb/acide, comme tout autre accumulateur sont sujettes à une perte de charge. Ce phénomène a été vérifié selon la norme CEI 61427 (2005) pour l'essai de conservation de charge, la batterie a subi un cycle de charge, puis a été stockée en circuit ouverts pour une durée de 3 mois, la mesure de la capacité entre avant le début (de l'essai C_a) et après 3mois ($C_{a'}$), nous permet de définir la perte de charge relative à ces batteries :

C_a , a déjà été calculée 90 jours au début de l'essai, elle vaut 82,17Ah

La durée totale de la décharge après un stockage de 3 mois est de 8.05 heures avec un courant de 9,5 A donc :

$$C_{a'} = 9,5 \times 8,05; \quad C_{a'} = 76,475 \text{ Ah}; \quad C_R = \frac{C_{a'}}{C_a} \times 100; \quad C_R = \frac{76,475}{82,17} \times 100; \quad C_R = 93,1 \%$$

La batterie a donc perdue 6,9 % de sa charge initiale après avoir été débranchée pour 3 mois, ce qui correspond à une perte mensuel de 2,3%, une valeur qui reste assez faible pour les dispositifs de stockage de l'énergie.

d.2. Perte de la capacité entre le début et la fin du test :

La capacité au début du test été C_i :

Les données des derniers cycles de décharge subie par la batterie indiquent que la durée totale de la décharge est de 5,13 heures avec un courant de 10A, on peut donc déterminer la capacité $C_{a'}$:

$$C_{a'} = 10 \times 5,13$$

$$C_{a'} = 51,3 \text{ Ah}$$

La perte de charge entre la capacité initiale ($C_a=96,5\text{Ah}$) et celle de la fin d'essai $C_{a'} = 51,3 \text{ Ah}$,

$$\text{La perte en } C = \frac{C_a - C_{a'}}{C_a} \times 100 = \frac{96.5 - 51.3}{96.5} \times 100 = 46.84\%$$

Malgré le fait que la batterie reste exploitable, elle a subit une importante perte de sa capacité, et n'est capable de restituer qu'une partie de ce qu'elle pouvait restituer initialement.

2. Analyse des batteries :

Avant l'ouverture des batteries, on a constaté la présence d'un léger gonflement de la partie plastique du couvercle près de chaque borne de la batterie n°02 (cf. figure VI.7), contrairement à la batterie n°01. Cela peut être expliqué par la pression des gaz exercée sur le couvercle de la batterie testée, qui est due à une gazéification importante lors de la surcharge.

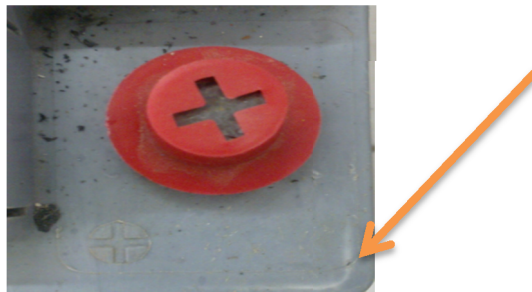


Figure VI.7. Couvercle de la batterie usée ayant subi un léger gonflement

2.1 Ouverture des batteries

- 1^{ère} étape : ouverture des batteries

Les couvercles sont soudés aux bacs des batteries, nous avons donc procédé au cisaillement des parties supérieures afin d'accéder aux éléments (cf. figure Vi.8) :

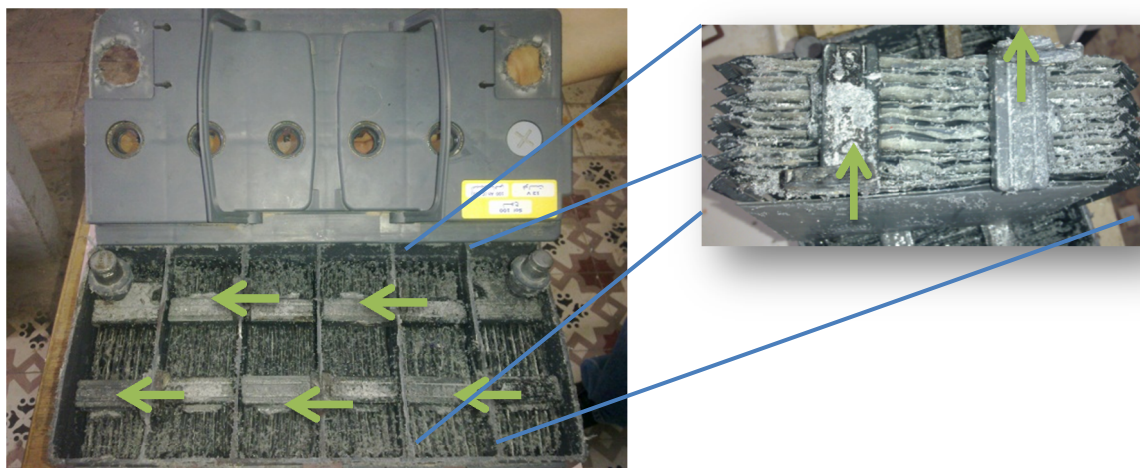


Figure VI.8. Couvercle séparé du bac de la batterie n°01

Sur la figure VI.8 on aperçoit 6 compartiments, constitué pour chacun de plusieurs plaques positives et négatives montées en parallèle. Les compartiments sont reliés entre eux par des lames métalliques afin de réaliser un montage en série (flèches en vert), cela a pour but d'additionner les tensions de 2V de chaque élément pour atteindre la tension nominale de 12V. La borne négative et positive est à l'extrémité droite, respectivement gauche de la batterie. On peut remarquer la présence d'une matière grisâtre déposée sur les éléments, il s'agit de copeaux du polymère découpé.

Premier constat, pour la batterie n°01, le niveau de l'électrolyte est haut, et il correspond à l'état d'une batterie n'ayant pas subi une perte de l'électrolyte, la couleur de la solution est nette. Pour la seconde batterie, on a constaté un bas niveau de l'électrolyte dans les différents compartiments, notamment dans le 1^{er} compartiment du côté positif où l'électrolyte été quasi-absent. La couleur de la solution quand elle, paraissait moins claire, elle est synonyme d'une forte concentration de l'électrolyte, cela s'explique par une importante évaporation de l'électrolyte du fait des réactions parasites qui se sont déroulées lors des surcharge de l'essai (§II.2.2.b). Le pH-mètre indique une solution très acide avec une valeur de pH inférieur à 1 pour chacune des batteries (cf. figure VI.9). Cela est confirmé par le fait que les batteries étaient en état de charge complète (densité maximale).



Figure VI.9. Essai de pH-mètre pour mesurer la concentration de l'électrolyte de la batterie

- **2^{ème} étape : extraction des éléments**

Dans un second temps, l'extraction des éléments des batteries a révélé une bonne tenue mécanique des plaques de la batterie n°01 (cf. figure VI.10) et une bonne adhésion aux grilles de la matière active, contrairement à celles de la batterie usée, qui été beaucoup plus fragile (borne positive détachée juste au touché) et très délicates à manipuler à cause de la faible adhésion de la matière active sur les grilles de ces plaques (la matière active s'écoulée avec la solution)



Figure IV.10. Éléments des batteries, (a) batterie n°01, (b) batterie usée

- **3^{ème} étapes : séparation des plaques de chaque élément**

Pour séparer les plaques montées en parallèle et alternativement aux plaques de la polarité inverse, nous avons procédé au cisaillement des plaques (montrées sur la figure VI.11) de la lame en plomb qui les assemblées. Contrairement aux plaques négatives, les plaques positives sont insérées dans des sacs microporeux (cf. figure VI.11.c) pour l'isolation électrique de ces plaques (§I.4.1).

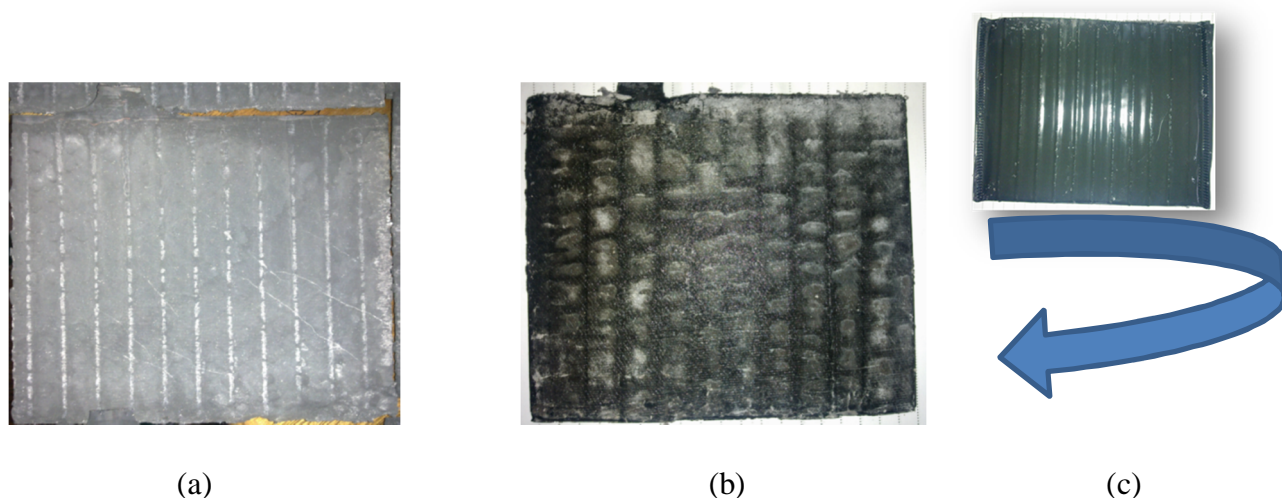


Figure VI.11. plaques planes constituant les éléments d'une batterie, (a) la plaque négative ; (b) une plaque positive ; (c) sac de séparation

La couleur blanchâtre sur la surface des plaques (cf. figure VI.11) correspond à un dépôt de cristaux de sulfate, car malgré le fait que ces plaques appartiennent à la batterie de référence, dont l'état est supposé neuf, elles ont subi quelques détériorations !

2.2. Analyse des constituants des batteries :

a. matériaux des électrodes

L'analyse au microscope optique a concerné la grille (1) et la matière active (2) de la figure VI.11 :

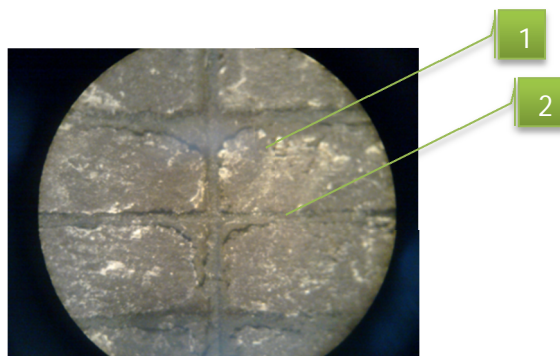


Figure VI.11. Plaque positive de la batterie n°01 avec un grossissement X20 du binoculaire

L'échantillon est représentatif des grilles des plaques des deux électrodes, il a été poli et fini, Le métal de la grille a été observé sous microscope optique :

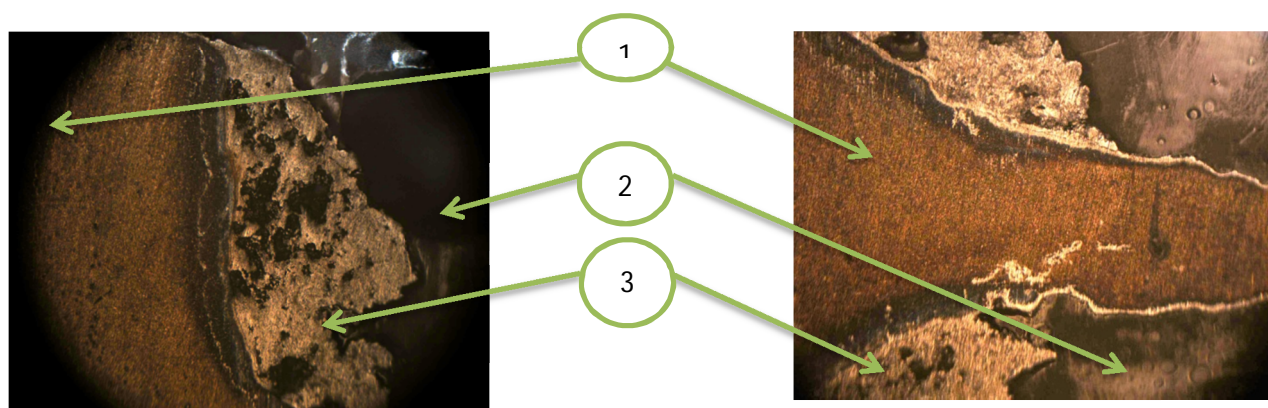


Figure VI.12. Échantillon de la grille de la plaque positive à gauche, et négative à droite sous microscope optique X100

(1) représente le métal de base ; (2) la résine de l'enrobage ; (3) couche de revêtement

Commentaire :

1) Métal de la grille : Les plaques des électrodes de la batterie sont composées de grilles (cf. figure VI.12), à base d'un alliage de Plomb, il s'agit pour ces technologies, d'un alliage en Plomb, Calcium, Etain (Pb-Ca-Sn) adapté aux contraintes des accumulateurs utilisés dans le domaine du PV. Pour vérifier la nature de cet alliage, et en se référant aux multiples publications qui affirment que la nature du métal à la base de la grille, est soit un alliage en Pb-Sb, soit un alliage en Pb-Sn-Ca, et devant la difficulté de faire des analyses sur des échantillons à base de Plomb, on a essayé de contourner le problème en procédant à une analyse chimique par absorption atomique, les résultats communiqués ont confirmé l'absence de toute trace du Sb dans les échantillons.

Dans les grilles des électrodes qui constituent les batteries (cf. figure VI.13), d'autres éléments sont ajoutés en faibles proportions dans le but d'améliorer la tenue des grilles. Le plomb est un métal gris bleuté de masse atomique $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$ et dont la masse volumique à 20°C est de $11,35 \text{ g.cm}^{-3}$, son point de fusion est situé à $327,4^\circ\text{C}$ soit $600,6 \text{ K}$, il possède une bonne conductivité thermique et électrique (sa résistivité est d'environ $20,65 \mu\Omega.\text{cm}$ à 20°C) mais un module de Young et une limite d'élasticité faibles (respectivement $16,7 \text{ GPa}$ et 12 MPa à 20°C), sa résistance à la rupture est près de dix fois supérieure à sa limite d'élasticité, il est par conséquent malléable, ductile et peu résistant au fluage [35].

Le plomb cristallise dans le système Cubique Face Centrée (CFC), il est peu réactif, et très résistant à la corrosion dans les acides. Le caractère protecteur est apporté plus généralement par les carbonates et les sulfates formés. Les ions sulfates forment, comme dans la batterie acide, des sulfates de plomb PbSO_4 [36].

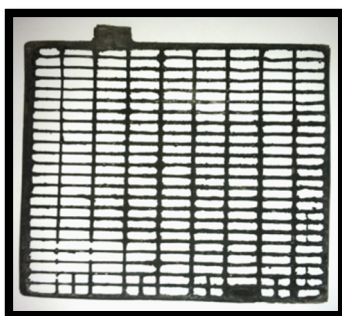


Figure VI.13. grille d'une plaque plane débarrassée de la matière active

Dans l'alliage Pb-Ca-Sn, il se forme une phase durcissantes Pb_3Ca et apporte au matériau les propriétés mécaniques recherchées (dureté, résistance au fluage). Toutefois, les problèmes d'adhérence de la matière active, et celle de la formation d'une couche de monoxyde de plomb limitant le transfert des espèces chargées et induisent à une perte importante de la capacité lors des cycles de charge et de décharge. La présence de l'étain, même si elle est faible présente l'inconvénient d'abaisser la surtension des dégagements gazeux. D'autre part, la présence du Sn permet d'améliorer la réversibilité de la réaction à l'électrode positive, et permet de remplacer la formation de la couche passive de monoxyde par un oxyde mixte et conducteur et [36]. L'étain a une grande solubilité dans le plomb qui varie de 1 à 2% à la température ambiante (figure VI.14). L'alliage possède un domaine triphasé contenant la solution solide αPb , le binaire Pb_3Ca et l'intermétallique $(\text{Pb},\text{Sn})_3\text{Ca}$. Le durcissement structural s'effectue par précipitation fine de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ où $0 \leq x \leq 1$.

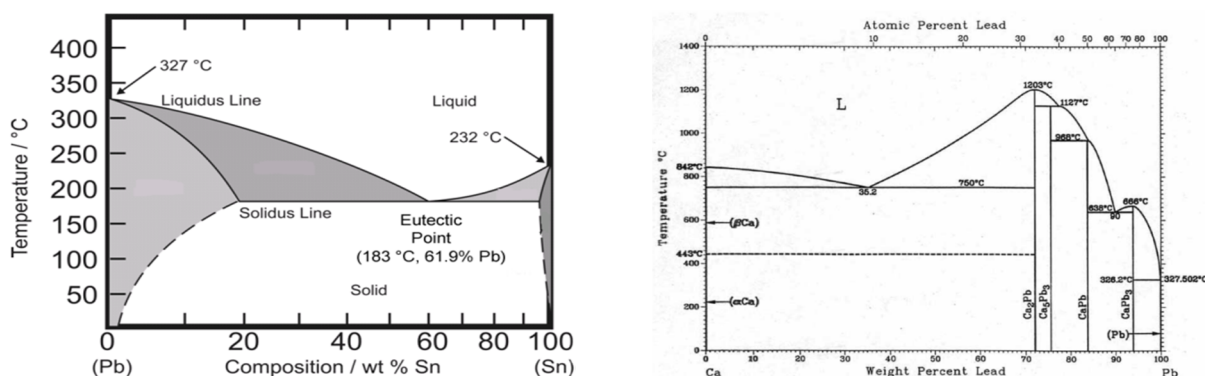


Figure VI.14. Diagramme d'équilibre, à gauche celui du Pb-Sn, à droite celui du Pb-Ca [36]

- **Effet des éléments d'addition**

Comme tout matériau métallique, d'autres éléments peuvent être, volontairement ou pas, présent. Même en faible quantité, ces éléments apportent des modifications et de nouvelles propriétés, on citera dans le cas de l'alliage de Pb :

- ***L'Argent***

Plus la concentration en Ca est forte, et plus l'argent ségrège aux joints de grains dans les alliages Pb-Ca-Sn. L'Ag améliore les propriétés mécaniques en retardant le sur-
vieillessement. La présence de cet élément augmente la résistance mécanique pour les alliages Pb-Ca-Sn dans des teneurs de l'ordre de 0,1 à 0,5%. La ségrégation de l'argent aux joints de grains est susceptible de fragiliser l'alliage à des taux supérieurs à 0,05% [36].

- ***L'Aluminium***

Le premier effet de la présence de l'Al découle de sa grande affinité pour l'oxygène qui permet de protéger les alliages de plomb liquides en cours de préparation. Le second effet provient de sa faible solubilité dans le plomb qui entraîne une augmentation du nombre de sites de germination lors de la solidification et qui conduit à un affinement de la structure granulaire [36].

- ***Le bismuth***

Le bismuth agit sur la taille des grains, son effet est réduit dans les alliages contenant plus de 800 ppm de calcium. Le Bi augmente sensiblement les vitesses des transformations, et tout comme l'arsenic et l'antimoine, il forme des composés intermétalliques (Bi_2Ca_3) As_2Ca_3 et Sb_2Ca_3) à haut point de fusion [36].

- ***L'antimoine***

A l'état liquide, l'Antimoine forme le composé Sb_3Ca_2 avec le calcium, la concentration en Sb et en Ca diminue alors dans le bain. A l'état solidifié, la précipitation inter-granulaire de l'antimoine améliore les propriétés mécaniques de l'alliage. Cependant, en présence de l'acide sulfurique, on déplore la formation de stibine (SbH_3 , gaz nocif) et l'électrolyse de l'eau pour des concentrations supérieures à 3%. Une teneur de 0,08% dans l'alliage $\text{PbCa}_{0,08}$ induit une augmentation de la taille de grains et la formation de grains aux formes très découpées [36].

- ***Le germanium***

Les alliages Pb-Ca-Sn contenant une teneur massique de 0,01% de Germanium présentent un durcissement lent et peu intense, la structure est puzzlée et surveillée [36].

- ***L'Indium***

Pour des taux de 0,1 à 0,5% de l'Indium dans les alliages Pb-Ca-Sn, on observe peu de changements. Le sur-vieillessement est un peu plus important pour les faibles valeurs tandis que les teneurs plus importantes conduisent à une réduction du puzzling [36].

2) Le revêtement :

Sous le microscope optique, on distingue une couche métallique qui entoure les grilles des batteries et qui présente un aspect différent. La littérature parle de dépôts de plomb à faible teneur en étain, qui sont utilisés pour leurs propriétés de protection contre la corrosion en milieu sulfurique. Ces dépôts sont réalisés par voie électrolytique [36].

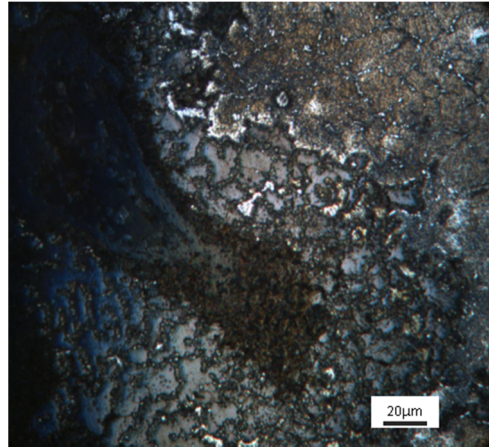


Figure IV.15. Couche de revêtement observée sous microscope optique X500 après attaque

L'attaque a été réalisée pendant quelque 7 seconde avec un mélange de 16% d'acide acétique, 16% d'acide nitrique et de 68% de glycérol chauffé à 80° [37]. Contrairement au substrat, les grains présentent de formes complexes (cf. figure IV.15), leurs tailles est légèrement supérieure à celle des grains du substrat en figure VI.16, qui se présentent en forme équiaxes. Sur la figure VI.16, on peut distinguer des points noirs qui ne sont autre que des inclusions. La même attaque ayant révélée des joints de grains dans les deux parties, laisse penser que les phases précipitées aux joints grains pourraient être de la même nature.

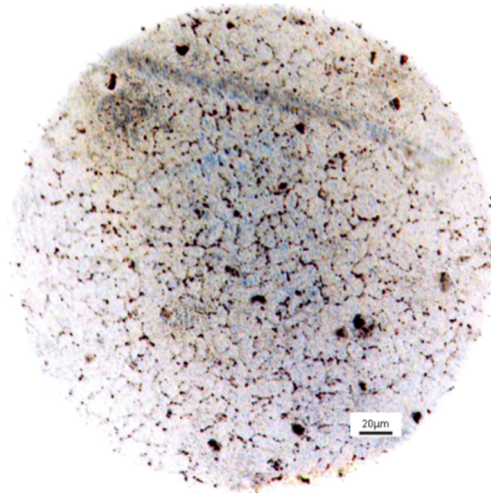


Figure VI.16. Micrographie du substrat de la grille de la batterie X500 après attaque

b. mécanismes de dégradation

b.1. Sulfatation irréversible

Comme abordé au §III.5.1, la sulfatation ou la formation des sulfates est à la base même du principe du fonctionnement de la batterie pour le stockage de l'énergie électrique sous une forme chimique, puis grâce à la réversibilité des réactions, cette énergie est restituée au besoin en électricité avec la dissociation des produits formée lors du stockage. Cependant, il arrive que cette réversibilité soit perdue, et les produits formés lors de la charge, ne puissent plus se dissoudre pour enclencher les réactions inverses. Cela est le cas lorsque les cristaux de sulfates, formés lors de la décharge, coalissent et adoptent des formes qui les stabilisent, les

rendant ainsi difficiles à dissoudre. Un échantillon de la M.A positive a été observé sous le microscope optique (figure VI.18) :

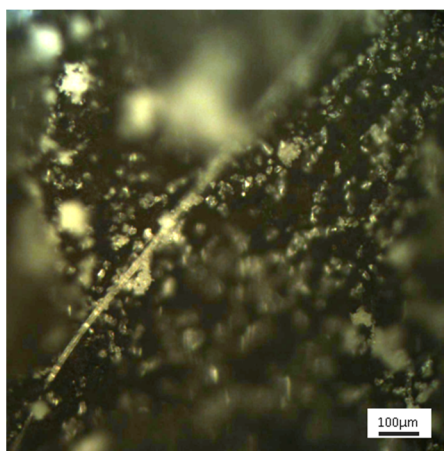


Figure IV.18. Matière active de la plaque positive observée sous microscope optique X100

La figure IV.18 montre un échantillon de la M.A positive observé en surface sous un microscope optique, on y aperçoit la matière active en couleur noire (Oxyde de Plomb), qui s'accompagne par des petits grains brillants de différentes tailles. L'image reste floue faute de planéité de l'échantillon. La matière brillante représente des cristaux de sulfate dont la présence est inattendue car la batterie est supposée complètement chargée. Ces cristaux qui malgré leurs tailles très faible (quelques μm), ne se sont pas dissout lors de la charge. Il y'a ici constat d'une sulfatation irréversible. De plus, on peut aussi distinguer sur la figure VI.19 des cristaux de sulfates de taille plus importante

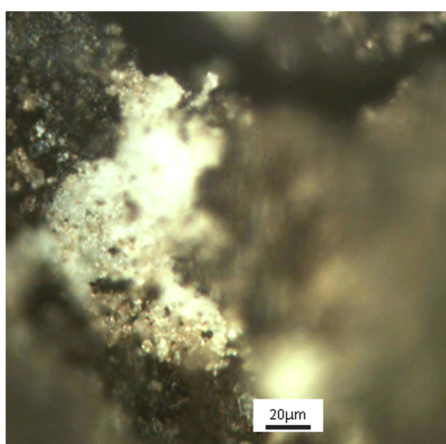


Figure IV.19. Cristaux de sulfates de grande taille, plaque de la batterie n°01, X500

Les sulfates observés sur la figure IV.19 marquent une dimension plus importante que celle observée sur la figure IV.18 (environ 10fois plus grande), ils constituent un agrégat de cristaux qui se sont regroupés pour donner naissance à un cristal plus grand, plus stable et donc plus difficile à dissoudre. Ceci constitue une perte de M.A pour les plaques qui est synonyme d'une perte de la capacité pour l'accumulateur.

Il est à noter que les cristaux de sulfates ne se forment pas uniquement en surface. Les sulfates prennent naissances lors des réactions qui mettent en jeu la matière active à base de poudre qui renferme des pores, avec l'électrolyte qui diffuse dedans, on assiste donc à la

formation de cristaux de sulfate au sein de la M.A. La figure VI.20 montre des cristaux de sulfates qui prennent naissance dans le volume poreux de la matière active, l'échantillon est celui d'une plaque positive, découpé et légèrement poli :

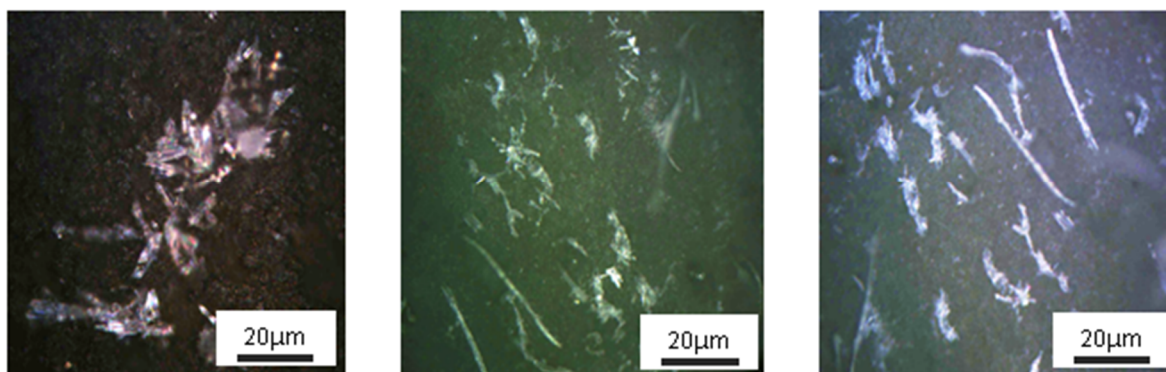


Figure VI.20. Cristaux de sulfates formés dans le volume des pores de la matière active X500

Les cristaux de sulfates formés dans les pores de la matière active sont nocifs au comportement de l'accumulateur du fait qu'ils peuvent croître en volume et devenir difficile à dissoudre, mais aussi par le fait que ces cristaux se forment dans des zones difficile à l'accès pour prévoir leurs dissolutions. De plus, ces cristaux formés dans les pores de la matière active peuvent engendrer d'autre détérioration, car leur croissance aura pour effet de provoquer des contraintes internes qui risquent de déformer les grilles des plaques, et de provoquer le décrochage de la matière active.

L'importante perte en capacité subi par la batterie n°02 est synonyme d'une dégradation poussée qui a touché ses constituants si bien que les cristaux de sulfates observés au microscope optique à l'échelle du micromètre dans le cas de la 1^{ère} batterie, ont atteint des tailles qui permettent leur distinction à l'œil nu dans la batterie usée (cf. figure VI.21) :

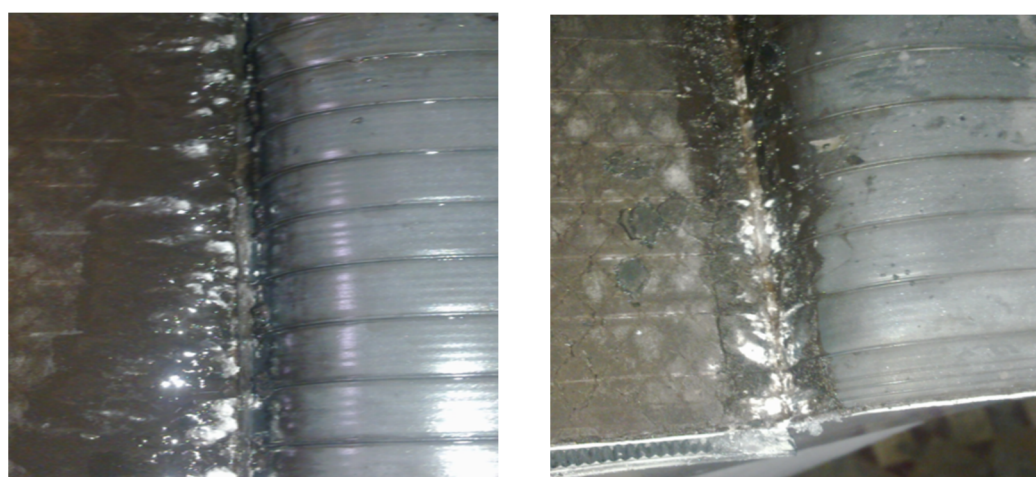


Figure VI.21. Plaques positives présentant une importante sulfatation irréversible

A travers la figure VI.21, nous pouvons repérer la formation de cristaux d'une taille importante. Ces cristaux de sulfates sont environ 500 fois plus grands que ceux observés

sur la plaque positive de la 1^{ère} batterie. Ils sont donc beaucoup moins solubles et plus difficiles à dissoudre, ils constituent par conséquent une perte de matière qui expliquera l'importante dégradation de l'état de santé de la seconde batterie. Ces cristaux peuvent avoir coalisés à partir de la matière déposée au fond du bac, résultats directe et indirecte de la présence d'autres mécanismes de dégradation.

b.2. La corrosion de la grille positive

Pour observer la structure de la grille de la plaque positive, nous avons procédé au découpage de la plaque positive comme schématisé sur la figure VI.22 :

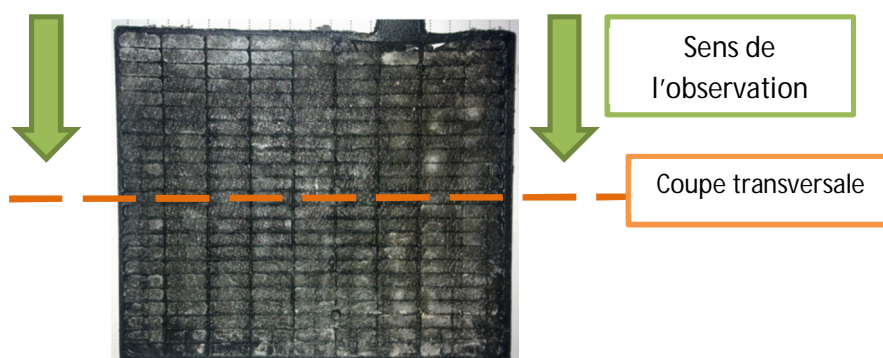


Figure VI.22. Découpe pour l'observation de la grille de la plaque positive

Avant de subir un léger polissage, l'échantillon a été enrobé « en sandwich » pour maintenir la matière active en place et ne pas déformer la grille au risque de la cisailer.

La figure VI.23 montre le résultat de l'observation sous microscope optique :

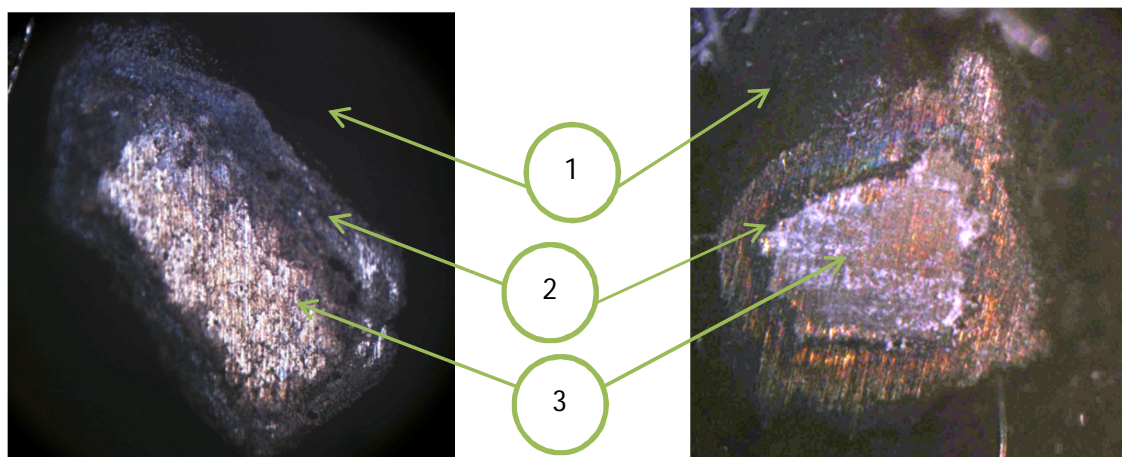


Figure VI.23. Grille d'une plaque positive observée sous microscope optique

(1) : Matière active en noire (Oxyde de Plomb) ; (2) couche de corrosion ; (3) métal de la grille

Le plomb est un métal peu réactif, et connu pour être très résistant à la corrosion acide. Le caractère protecteur est apporté dans le cas d'un électrolyte composé de l'acide sulfurique par la formation des sulfates. Les principaux produits de corrosion du plomb sont [36]:

- PbSO_4 , appelé anglésite, (de symétrie orthorhombique et isolant électrique) ;
- le αPbO_2 (de symétrie orthorhombique et semi-conducteur) ;
- βPbO_2 (de symétrie tétragonale et semiconducteur) ;
- αPbO , appelé litharge, (gris, de symétrie tétragonale, semi-conducteur) ;
- βPbO appelé massicot (jaune, de symétrie orthorhombique, semi-conducteur) ;
- Les oxydes non stœchiométriques comme Pb_2O_3 (CFC) et Pb_3O_4 , appelé minium, rouge (tétragonal).

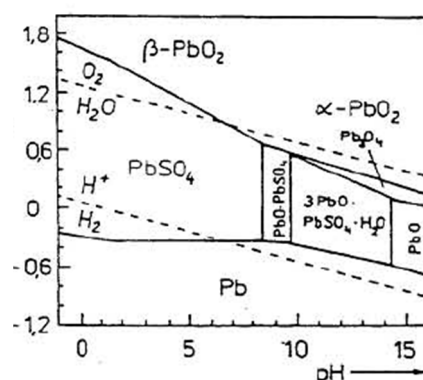
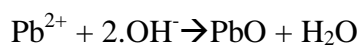
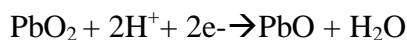


Figure VI.24. Diagramme de Pourbaix tenant compte de tous les espèces présentes [35]

En milieu acide, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, seules les espèces PbO , PbSO_4 et βPbO_2 peuvent exister (diagramme de Pourbaix figure VI.24). Les potentiels des électrodes de plomb lors des opérations de charge et de décharge varient entre les potentiels d'équilibre de Pb/PbSO_4 et $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$. Néanmoins, les produits de corrosion qui peuvent se présenter ne sont pas toujours en concordance avec le diagramme de Pourbaix, notamment pour PbO et αPbO_2 . Ceci est expliqué par le fait que PbSO_4 est semi-perméable, et les ions sulfates ne peuvent pas migrer tandis que le déplacement des ions H_3O^+ lors de la charge basifie le milieu, permettant ainsi la formation de PbO [35]:



Lors de la décharge, les cations H^+ sont consommés par le dioxyde de plomb pour former le monoxyde de plomb :



Les conditions locales de pH favorisent la formation de αPbO_2 sous la couche de sulfate lorsque le potentiel augmente. La forme beta devient de nouveau majoritaire avec la disparition de la couche de sulfate semi-perméable, acidifiant ainsi le milieu [36].

b.2.1. Etude électrochimique :

Nous avons voulu évaluer le comportement de l'alliage de Plomb qui constitue les grilles des batteries, nous avons donc procédé à des essais de potentiométrie :

a. Potentiel d'abandon :

L'échantillon est représentatif des matériaux des grilles, il est plongé dans une solution d'acide sulfurique prélevé de la batterie qui été en état de charge. La figure VI.25 décrit le déroulement du test :

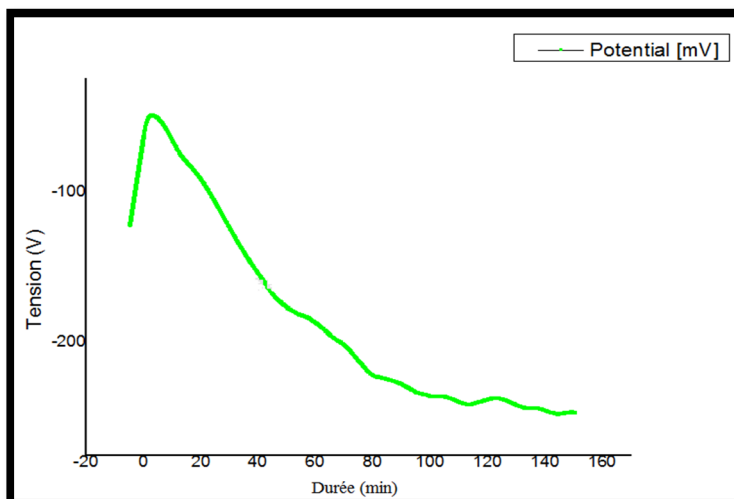


Figure VI.25. Variation de la tension de l'échantillon de la grille dans de l'acide sulfurique

La courbe de suivi de la variation de de la tension au cours d'un essai de corrosion en circuit ouvert, montre un pic de corrosion au bout des 20 premières minutes (Figure VI.25). Par la suite, le potentiel se stabilise à une valeur d'environ -246mV. Les petites vagues correspondent à la corrosion et au décrochage de la couche superficielle (phase montante), puis à la reformation de la couche protectrice (phase descendante). Ce décrochage offre à l'acide une nouvelle surface à corroder, ce qui explique le caractère cyclique de cette courbe.

b. Courbes de polarisation :

Le plomb est connu pour sa grande résistance à la corrosion en milieu acide sulfurique, c'est pourquoi il est aujourd'hui très utilisé, notamment dans le secteur du stockage de l'énergie.

Le comportement de l'alliage de Plomb constituant de la grille est décrit sur la figure VI.26 de la variation du courant en fonction du potentiel :

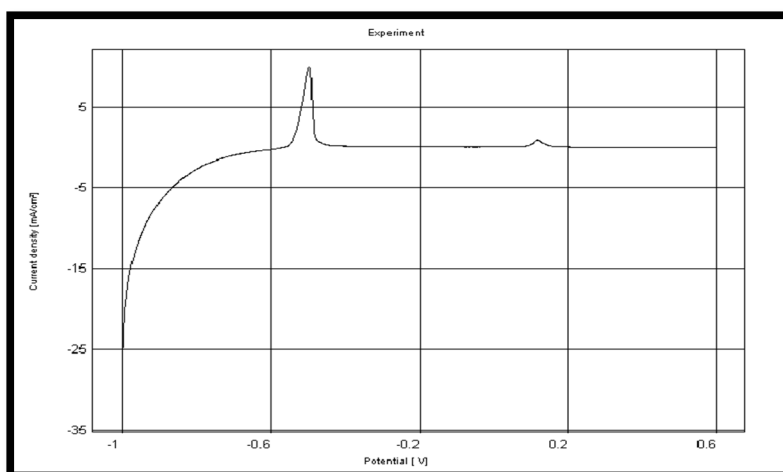


Figure VI.26. Variation du courant d'échange en fonction du potentiel

A partir de courbe de la variation du courant d'échange ($i_0 = i_a + i_c$); en fonction de la tension, on peut distinguer 6 zones :

- Le courant d'échange est négatif, le matériau est protégé cathodiquement.
- Le courant d'échange devient positif, et il commence à croître d'une façon rapide, cela est synonyme de la corrosion du métal, jusqu'à atteindre une valeur maximale.
- Le courant d'échange s'affaiblit, il y'a formation d'une couche protectrice dite couche de passivation, composée d'oxydes.
- Zone de passivation, le métal est protégé par la couche formée sur une large plage de potentiel, le courant reste faible.
- Un léger pique, traduisant une corrosion localisée qui est causée par une rupture localisée du film passif, corrosion par piquration (cf. figure VI.29.b).
- Rétablissement du courant de maintien, la couche de passivation est à nouveau formée et le métal est à une fois encore protégé.

Le passage à la méthode de Tafel pour le tracer de $\log(i)=f(E)$, nous permettra de déterminer la vitesse de corrosion correspondante (cf. figure VI.27) :

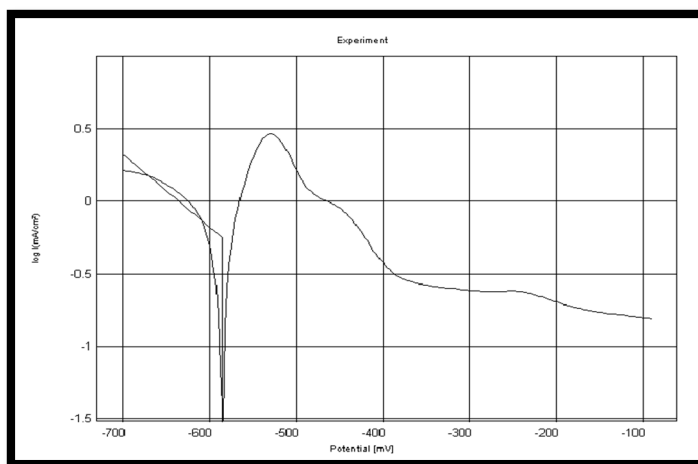


Figure VI.27. Courbe de Tafel d'un échantillon de la grille en Pb, plongé dans de l'acide sulfurique

Le logiciel Voltalab nous permet de calculer directement les paramètres du test, tel que :

$E_{(i=0)} = -585.5\text{mV}$, et $i_{\text{cor}} = 0.5639\text{mA/cm}^2$, la vitesse de corrosion correspond à 6.595mm/année

Cette vitesse de corrosion est relativement élevée, mais il faut savoir qu'elle correspond à la vitesse de la première couche formée, la couche d'oxyde qui s'établira aura tendance à protéger le métal et à réduire sa cinétique.

Afin de mieux valoriser les conditions de travail dont les matériaux font face au sein d'une batterie, nous avons procédé à l'étude du comportement électrochimique du même échantillon dans un environnement différent toujours assez agressive, l'eau de mer :

L'échantillon a été poli à nouveau afin d'éliminer la couche superficielle qui s'est déposée lors du premier test. Les résultats sont directement représentés sur la courbe de Tafel (cf. figure VI.28):

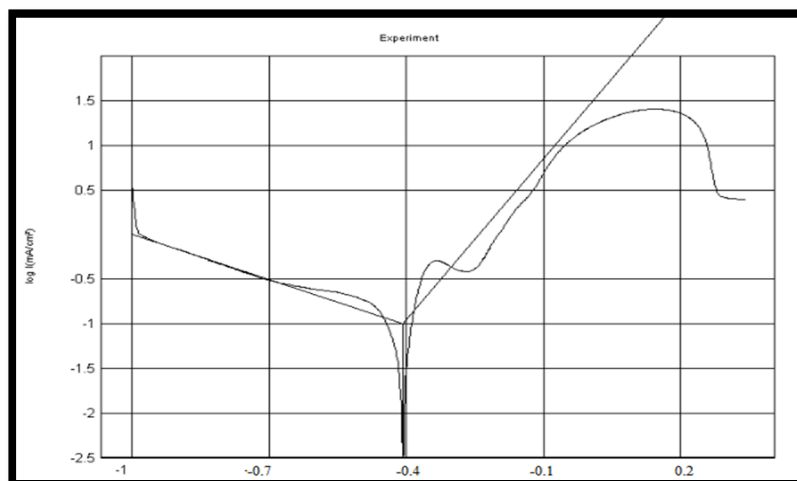


Figure VI.28. Courbe de Tafel d'un échantillon de la grille en Pb, plongé dans de l'eau de mer

Le logiciel Voltalab nous permet de calculer directement les paramètres du test, tel que :

$E_{(i=0)} = -405\text{mV}$, et $i_{\text{corr}} = 0.0994\text{mA/cm}^2$, la vitesse de corrosion correspond à 2.970mm/année

Comparaison :

Selon l'allure de courbe, on peut affirmer que l'alliage de Plomb dans le milieu de l'eau de mer se corrode différemment que dans le cas de l'acide, il s'agit ici d'une corrosion généralisée (cf. figure VI.28. c), provoquée par les ions chlorures !

$E_{\text{corr}_{\text{eau de mer}}} > E_{\text{corr}_{\text{acide}}} \rightarrow$ le métal résiste mieux à une corrosion en milieu de l'eau de mer que dans le cas de l'acide, la vitesse de corrosion plus faible dans le cas de l'eau de mer vient conforter ce résultat. On en déduit que l'acide sulfurique reste un milieu très agressive et que les matériaux dans les batteries sont confrontés à un environnement difficile qui risque de les détériorer. La figure VI.29 montre une observation au microscope optique d'un échantillon brut (a), un échantillon ayant subi un essai de potentiométrie dans une solution d'acide sulfurique (b) et dans de l'eau de mer (c)

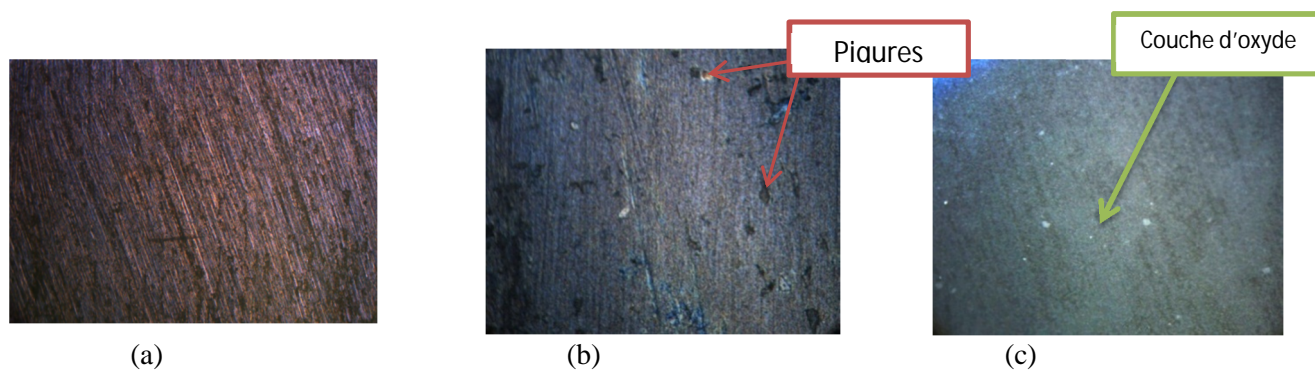


Figure VI.29. Surface de l'échantillon testé en potentiométrie

(a) avant le test, X100 ; (b) après le test dans l'acide, X500 ; après le test dans l'eau de mer, X100

Comparée à la figure en (a), l'échantillon en (b) présente des inclusions causées par une corrosion localisée dite par piquuration. L'échantillon en (c) testé dans de l'eau de mer, présente une surface homogène de couleur grise, c'est une couche d'oxyde qui s'est formée lors du test et qui est synonyme d'une corrosion généralisée.

b.3 La stratification de l'électrolyte :

La stratification de l'électrolyte est définie comme la présence d'un gradient verticale de concentration au sein de l'électrolyte. Etant dans l'impossibilité de mesurer la concentration de l'électrolyte à chaque niveau dans la batterie, en raison de la structure interne de la batterie qui ne permet pas l'introduction d'un appareillage pour faire des prélèvements, nous avons pensé, pour contourner le problème, à étudier la conséquence au lieu de se focaliser plutôt sur la cause.

La figure VI.30 montre deux plaques négatives extraites des deux batteries :

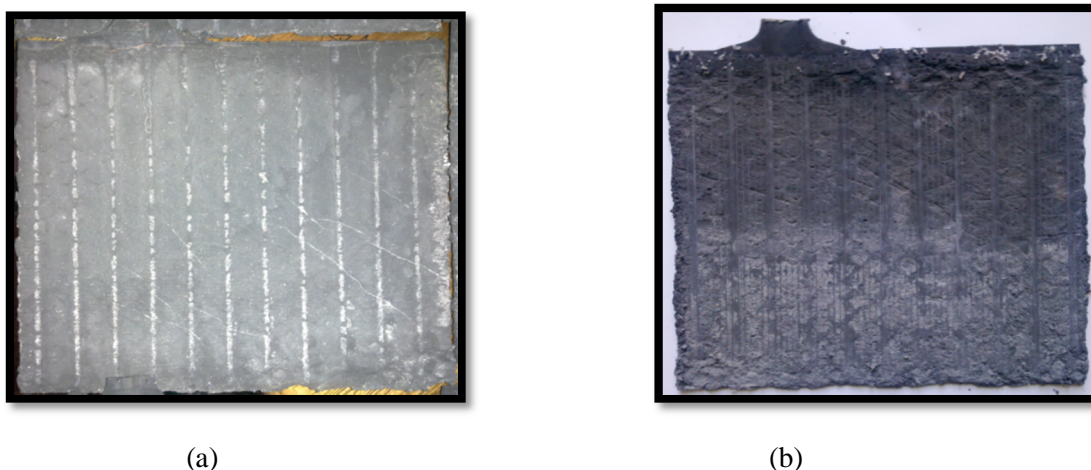


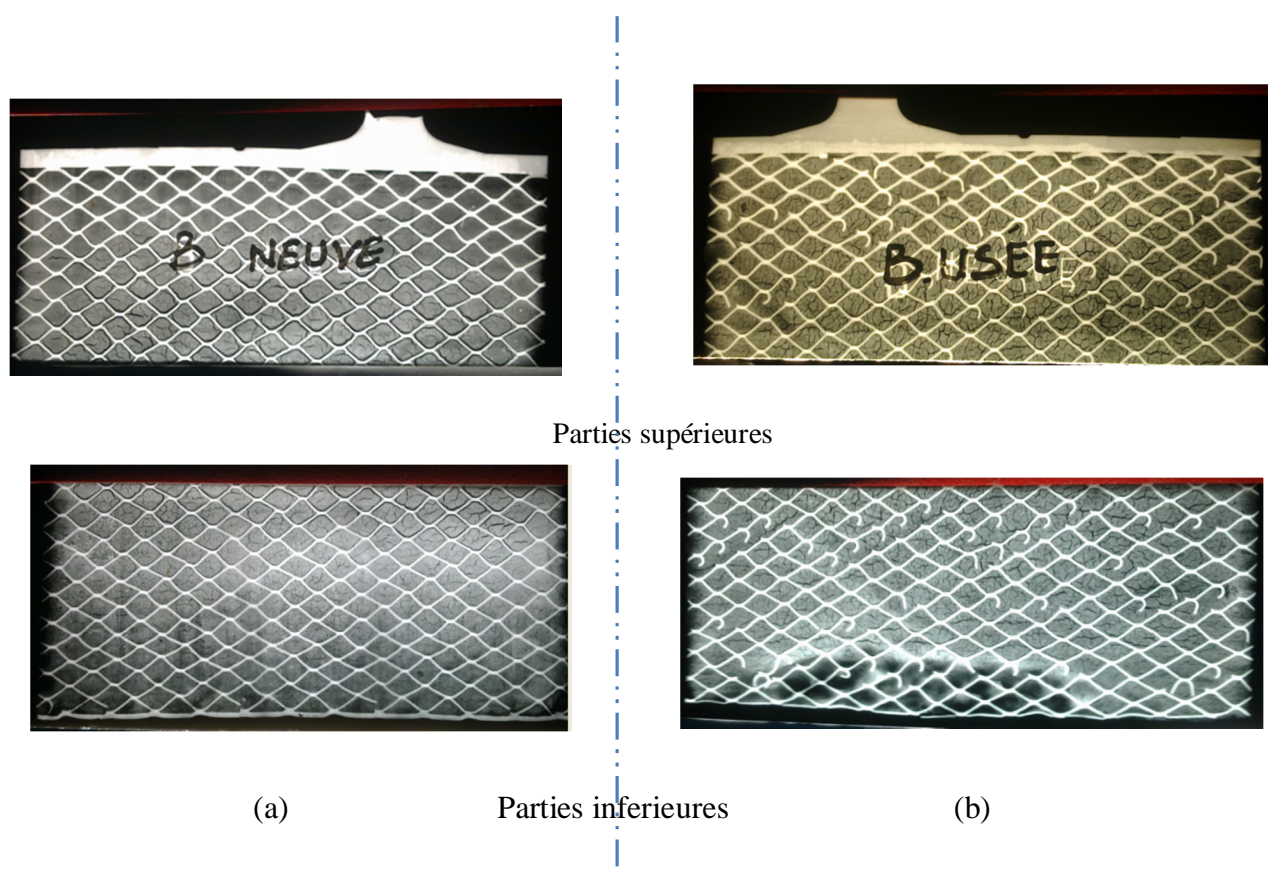
Figure VI.30. Plaques négatives, (a) batterie n°01 ; (b) batterie n°02

La plaque de la batterie n°01 montre une homogénéité à sa surface. Contrairement à la plaque de la batterie n°02, où un gradient verticale de concentration se distingue à travers la présence accentuée de dépôts de couleur blanche (cristaux de sulfates) en bas, qui sont de moins en moins présent en haut de la plaque. Cela indique que les réactions sont concentrées dans la partie inférieure de la seconde batterie, et quasi absents dans la partie supérieure, en d'autres termes l'acide n'est disponible que dans la partie inférieure. La capacité dépend de la quantité de matière qui réagit, elle est par conséquent la plus touchée. La figure VI.31 montre des clichés prises par radiographie X.

Les clichés confirment l'homogénéité de la distribution des sulfates sur la plaque de la première batterie. En revanche, pour la plaque de la seconde batterie, on distingue des zones plus claires que d'autres. Mais surtout, on aperçoit sur la plaque de la batterie testée la présence d'une zone sombre où la M.A est absente, cela est causé par la transformation de cette dernière en cristaux de sulfate qui atteignent des dimensions importantes suite à la l'importante concentration de l'électrolyte dans cette région.

b.4. Ramollissent et perte de la matière active :

La figure VI.31 représente des clichés pris par radiographie X pour deux plaques négatives, une appartenant à la batterie n°01, et la seconde à la batterie n°02 :

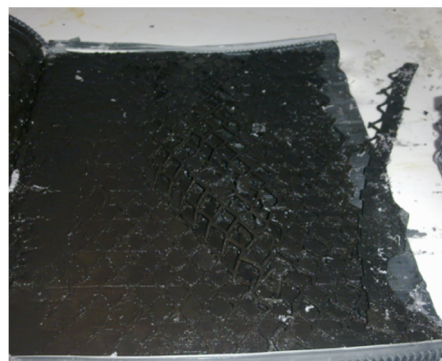


La figure VI.31. Clichés de radiographie X, à gauche plaque de la 1^{ère} batterie, à droite celle de la 2nd batterie

En raison des dimensions des clichés disponibles, un cliché ne représentera qu'une partie de la plaque, le deuxième, représentera la partie restante :

- Les grilles de chaque batterie apparaissent, elles sont en forme de « nid d'abeille », ces grilles sont en alliage de Pb, et le Pb est connu pour son absorption aux rayons X., il est d'ailleurs beaucoup utilisé comme protecteur pour l'atténuation des rayons X.
- On distingue sur chaque cliché une structure en grain de la matière active, ce sont des fissures présentes sur la matière active de fait de leur séchage. Les fissures sont des vides qui laissent passer les rayons X.
- La partie inférieure des plaques comporte moins de fissure, cela est dû au fait que l'acide ne s'évapore pas aussi rapidement que l'eau, il est plus présent en bas qu'en haut (stratification), et les plaques sont à cet effet plus sèches au niveau des parties supérieures.
- La grille de la première batterie apparaît intacte, alors que celle de la seconde batterie a subi une importante dégradation.
- Une zone sombre apparaît sur la partie inférieure de la seconde partie. Elle indique la transformation d'une importante quantité de Pl (absorbant des rayons X) qui s'est transformée en Sulfates.

Le ramollissement se définit comme une déformation mécanique qui s'opère sur les plaques des électrodes, il a pour conséquence la rupture de la structure interne des plaque du faite de la présence de d'autres phénomènes de dégradations. La figure VI.32 montre les déformations subi par les plaques de la seconde batterie, elles sont synonymes de fragilité en conséquence aux déformations subit et de fiable adhésion de la matière active en raison de la détérioration de la structure interne des plaques.



La figure VI.32. Déformation des plaques des électrodes, à gauche plaque négative, à droite plaque positive

- **Estimation de la perte de masse :**

Par peser nous avons déterminé la masse moyenne des plaques :

Batterie n°01 :

- Pour les plaques négatives : $m_m=184.2718g$
- Pour les plaques positives : $m_m= 227,227g$

Batterie n°02 :

- Pour les plaques négatives : $m_m=161,785g$
- Pour les plaques positives : $m_m= 84.997g$

La perte relative :

Plaque positive : $\Delta m\% = (227.227-84.997/227.227) = 63\%$

Plaque négative : $\Delta m\% = (184.2718-161,785/184.2718) = 12\%$

Une perte importante de la matière active a eu lieu sur la batterie n°02, notamment au niveau des plaques positives qui se sont révélées très fragiles et moins résistantes que les plaques négatives en raison du ramollissement qui engendre la perte la masse suite à la rupture des structure de soutiens sur lesquelles adhèrent les matières actives. Les plaques positives ont subi une perte plus important, car ces dernières sont plus exposées aux phénomènes de dégradations, et notamment, la corrosion des grilles qui concerne ces grille en premier lieu.

Conclusion générale

La procédure du test et les paramètres imposés ont permis de reproduire les conditions extrêmes que peuvent rencontrer ces dispositifs de stockage dans les applications photovoltaïque, à savoir, des charges complètes synonymes d'un bon ensoleillement, et des décharges importantes qui traduisent des consommations exagérées. 30 cycles subi par cet accumulateur a permis d'engager les principaux modes de dégradations qui peuvent avoir lieu :

- Perte de l'électrolyte : le niveau du liquide observé dans la batterie testée était assez faible voir quasi absent dans un compartiment, cela est dû en premier lieu aux surcharges imposées à la batterie, et qui même si elles présentent l'avantage de provoquer un dégazage pour le malaxage de l'électrolyte, induisent à l'évaporation de l'électrolyte et à la perte de l'eau présent dans la solution, engendrant ainsi indirectement une hausse de concentration dans le milieu, qui risque d'engendrer et d'accélérer d'autres phénomènes

- Sulfatation irréversible : Les cristaux de sulfates visibles à l'œil nue, constituent une perte irrécupérable de la matière active qui aurait pu être exploitée dans les réactions de la conversion énergétique afin d'y stocker de l'électricité. Ce mécanisme de dégradation peut donner naissance à d'autres phénomènes de dégradation, car les cristaux de sulfates qui coalissent ont pour effet de fermer les pores à la circulation de l'électrolyte, et de créer des contraintes internes qui visent à déformer la structure des grilles et affaiblir l'adhésion de la

- M.A aux collecteurs de charges. Aussi, la coalescence de ces cristaux risque de perforer les sacs d'isolation pour établir un contact entre les deux polarités, cela provoquera un court-circuit.

- Corrosion de la grille positive : Le Plomb offre un très bon compromis entre la résistance à la corrosion dans un milieu aussi agressive que l'acide sulfurique, et les propriétés mécaniques que peuvent lui être conférer par la présence des éléments d'additions. A travers les tests, nous avons affirmé que la corrosion de ces alliages revient à former une couche protectrice qui tend à protéger le métal et à retarder sa détérioration. Toutefois, la présence d'impuretés risquent d'hétérogénéiser cette couche, et de provoquer par la suite la rupture du métal. Aussi, La couche d'oxyde formée a pour effet de diminuer la conductivité des grilles, induisant ainsi à une mauvaise exploitation de la capacité.

- Stratification de l'électrolyte : ce phénomène est marqué par la concentration des réactions sur les parties inférieures des plaques. Cela a pour effet de diminuer la surface active et d'accentuer la cinétique de détérioration des matériaux sur des zones particulières. Sur la batterie usée, le phénomène été bien présent, la concentration de l'électrolyte présentait un gradient qui restreint le déroulement des réactions sur la partie basse des électrodes.

- Le ramollissement : le mécanisme de ramollissement a un impact important sur les batteries. Dépendant des autres mécanismes, ce phénomène vient accélérer la détérioration des matériaux à la base de l'accumulateur, son effet direct est marqué par la déformation de la grille et la rupture de la structure interne, qui se traduit dans un second temps par la décohéssion de la M.A de la plaque, la rendant ainsi une matière non-exploitable.

Le long de cette étude, nous avons pris conscience de l'importance de ces dispositifs de stockage de l'énergie dans les divers secteurs mais surtout dans le domaine des systèmes photovoltaïque. Un secteur qui, malgré le potentiel qu'il présente, reste dépendant des avancées et des progrès établis sur chacun de ces composants. Les batteries au plomb bien que très couteuses à long terme sur le cout de l'investissement, offrent le meilleur compromis entre rendement énergétique et les couts. Ces accumulateurs méritent donc toute notre attention afin de venir à terme aux phénomènes de dégradation qui les détériorent et qui limitent leurs performances. La question sur le développement des matériaux capables d'offrir plus d'avantage en terme de résistance et durabilité est la plus prometteuse.

Références bibliographiques

- [01] Revue scientifique. « Le stockage de l'électricité ». Cahier spéciale La recherche (novembre 2011).
- [02] ANNE Labouret & Michel VILLOZ. « Energie solaire photovoltaïque, 3^{ème} édition ». DUNOD (2006).
- [03] Fatiha KAROUI. « Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb utilisées dans les systèmes PV ». Thèse de doctorat INP Grenoble (le 26 octobre 2007).
- [04] michel BOXWELL. « solar electricity handbook : A Simple, Practical Guide to Solar Energy--designing and Installing Photovoltaic Solar Electric Systems ». Greenstream Publishing (2011)
- [05] Bernard EQUER. « Energie solaire photovoltaïque, volume1 : physique et technologie de la conversion photovoltaïque ».Edition Ellipses (juin 1993).
- [06] REYNAUD Jean-François. « Recherches d'optimums d'énergies pour charge/décharge d'une batterie à technologie avancée dédiée à des applications photovoltaïques ».Thèse de doctorat, université de Toulouse (janvier 2011).
- [07] mark HANKINS. « Installations Solaires Photovoltaïques Autonomes ». Collection: technique et ingénierie (dunod 2012).
- [08] NEWNES. « Rechargeable Batteries Applications Handbook ». Gates Energy Products (1998).
- [09] Ronald M.DELL. « Understanding batteries ». Royal society of chemistry (2001).
- [10] Mike WEIGHALL. « Battery test guide ». Digatron Firing circuit (2000).
- [11] mickeal ROOT. « The tab battery book ». Mcgraw-hill (novembre 2010).
- [12] G. GORY. « Accumulateurs au plomb et autres générateurs électrochimiques ». SEMIS collection autovolt (1977).
- [13] Thomas B.REDDY. « Linden's handbook of batteries 4eme édition,»Mcgraw-hill (2008).
- [14] Guillaume DILLESEGGER. « Caractérisation de nouveaux modes de Maintien en charge pour les Batteries stationnaires de secours ».Thèse de doctorat l'université Montpellier (décembre 2004)
- [15] Gregg F. BARTLEY, Ed. CARY R. Spitzer BOCA RATON The Avionics Handbook , CRC Press LLC. (2001).
- [16] Jack ROBERT Jean ALZIEU. « Accumulateurs - Accumulateurs au plomb ». Techniques de l'Ingénieur d3352 11/2004.
- [17] Guide technique. « Batteries solaire ». ALTER AFRICA (2004).
- [18] Aurion ARRIYON & Luis PAUL. « Conception est dimensionnement des installations photovoltaïque raccordées au réseau ». Eyrolles,(Octobre 2011).

- [19] Michel JACQUIER. « Accumulateurs ». Techniques de l'Ingénieur d940 , Mars 1981
- [20] Christopher SUOZZO. « Lead-acid battery aging and state of health diagnosis ». Thèse de maîtrise The Ohio State University (2008).
- [21] Bruno COURTOIS. « Guide pratique n°13, fabrication des accumulateurs au Plomb ». Institut National de recherche et de sécurité, France, (2007)
- [22] H.A. KIEHNE. « Battery technology handbook 2nd edition ». Marcel Dekker, INC.
- [23] Françoise HLAWKA & Alain CORNET. « Cycle de vie des surfaces industrielles ». Ellipse, 2008
- [24] MERROUCHE Walid. « DEVELOPPEMENT D'UN REGULATEUR INTELLIGENT POUR UN SYSTEME PV DE FAIBLE PUISSANCE ».Thèse, électrotechnique, Ecole Nationale Polytechnique.
- [25] vincent BENAMARA. « Étude et simulation d'un panneau solaire raccordé au réseau avec périphérique de stockage ». Maîtrise en génie électrique, Université du Québec septembre (2012).
- [26] Alain RICOUD. « Module et système photovoltaïque ». Techniques d'Ingénieur (sep 2008).
- [27] HELLALI Kamelia . « Modélisation d'une cellule photovoltaïque : étude comparative ».Thèse de magister en électronique, HEMMTO (2011).
- [28] Paul RUETSCHI. « Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries ». Journal of Power Sources 127 (2004) 33-44 science direct
- [29] Mohamed KARIM. « Étude et élaboration d'un système de maintenance prédictive pour les condensateurs et les batteries utilisés dans les Alimentations sans interruptions (asi) ». Thèse de doctorat école doctorale Electronique, électrotechnique, automatique De Lyon (25 juin 2010).
- [30] Bernard MULTON, Judicaël AUBRY, Pierre HAESSIG, Hamid BEN AHMED. « Système de stockage de l'énergie électrique ». Technique de l'ingénieur (10 avr. 2013).
- [31] A. CHERIF, M.JRAIDI, A. DOUIB. « A battery aging model used in stand alone Pv system ». Journal of Power Sources 112 (2002) 49-53. Science direct
- [32] N. Achaïbou. « Modèle de Vieillesse des Batteries Plomb-Acide dans les Systèmes PV »
Revue des énergies renouvelables, Chemss (2000) 61-66.
- [33] Henrik BINDNER. « Lifetime Modelling of Lead Acid Batteries ».Report, Risø National Laboratory April 2005
- [34] Rapport de l'agence internationale de l'énergie. « Testing of batteries used in stand alone PV power supply system » IEA PVPS T3-11 (october 2002).

[35] « asm handbook volume2 properties and selection nonferrous alloys and special purpose-material ». Asm international (1992).

[36] xavier BOURGOIN. « Elaboration et caracterisation physicochimiquede nanocomposites Plomb/ceramique pour batteries acides ». These de doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy 1, (septembre 2007)

[37] « asm handbook volume7 properties and selection nonferrous alloys and special purpose-material ». Asm international (1992).

هذا العمل يتعلق بدراسة آليات التدهور الناجمة عن اختبار الشيخوخة المتسارعة في بطارية من نوع رصاص-حمض المصممة لتخزين الطاقة الكهربائية في الأنظمة الشمسية المستقلة، و نظرا لاختلاف الليل و النهار فان هذه الطاقة تحتاج الى التخزين في بطاريات، التي تتدهور نتيجة لتناوب التخزين و التفريغ. يهدف هذا العمل إلى فهم هذه الآليات لتحسين مدة صلاحيتها. إنطلاقا من نتائج بحوثنا يتبين لنا أن تحسين البطاريات يكمن في تحسين التحكم في عوامل التخزين و التفريغ و كذلك في إنتاج مواد جديدة ذات مقاومة جيدة للأكسدة.

كلمات البحث : آليات التدهور، بطارية الرصاص-حمض ، اختبار الشيخوخة المتسارعة، أنظمة الطاقة الشمسية المستقلة.

Résumé

Ce travail concerne l'étude des mécanismes de dégradation provoqués par un essai de vieillissement accéléré dans une batterie en Plomb/acide. Ces batteries sont destinées au stockage de l'énergie électrique d'origine solaire. Dans les systèmes photovoltaïques autonomes, à cause de l'alternance du jour et de la nuit dont dépendent ces systèmes, l'énergie électrique doit être stockée dans des batteries qui sont sujettes à dégradation causée par le vieillissement dû aux charges et décharges d'énergie. Ce travail vise donc à comprendre les phénomènes de dégradation afin d'améliorer la durée de vie de ces dispositifs. Il apparait d'après nos résultats que cette durée de vie peut être améliorée par un meilleur contrôle des paramètres des cycles de vieillissement et éventuellement par la mise au point de nouveaux matériaux plus performants en terme de résistance à l'oxydation.

Mots clés : Mécanismes de dégradation, batterie au Plomb/acide, essai de vieillissement accéléré, systèmes solaires autonomes

Abstract

This work concerns the study of degrading mechanisms caused by an accelerated aging test in a photovoltaic lead/acid battery which are designed to the storage of the solar electrical energy. In case of stand-alone PV, because of day and night alternation from which these systems depend, electrical energy must be stored in batteries which are subject to degradation caused by charge/discharge sequences. This work aims to comprehend these phenomena in order to enhance their lifetimes. It appears from our result that this lifetime could be improved by better control cycling parameters, and eventually by new materials that have higher resistance to corrosion.

Keywords: Degradation mechanisms, lead / acid battery, accelerated aging test, stand-alone PV systems.