

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOHAMED KHIDER - BISKRA

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE ÉLECTRIQUE



Support de Cours

Stockage de l'Énergie

Préparé par: Dr. Messaoud MOHAMMEDI

Table des Matières

<i>Liste des Tableaux</i>	iv
1 <i>Rappels d'électrochimie</i>	1
1.1 Oxydo-réduction	1
1.2 Électrode et potentiel d'électrode	2
1.2.1 Demi pile à hydrogène	2
1.2.2 Potentiel d'oxydoréduction	3
1.2.3 Potentiel d'oxydoréduction du couple M^+/M	4
1.2.4 Réactions totales :	5
1.2.5 Détermination d'une force électromotrice :	5
1.3 Formule de NERST	7
1.3.1 Cas d'un couple redox simple	7
1.3.2 Cas d'un couple redox avec l'ion H_{aq}^+	8
1.3.3 Remarques	8
2 <i>Stockage Electrochimique</i>	9
2.1 Introduction	10
2.2 État de l'art sur les batteries	10
2.3 Accumulateurs au Plomb	12
2.3.1 Principe	12
2.3.2 Éléments technologiques	13
2.3.3 Grandeurs générales	16
2.3.4 Caractéristiques électriques	17
2.3.5 Influence de la température	18
2.3.6 Charge d'une batterie	19
2.3.7 Causes du vieillissement prématuré d'une batterie	19
2.3.8 Décharge d'une batterie	20
2.4 Batterie solaire	20

2.5	Accumulateurs Lithium-Ion	22
2.5.1	Principe	22
2.5.2	Éléments technologiques	23
2.5.3	Mise en œuvre	24
2.6	Modélisation de la batterie	26
2.6.1	État de charge de la batterie (<i>SoC</i>)	27
3	<i>Piles à combustible</i>	28
3.1	Introduction	29
3.2	Comment produire de l'hydrogène de façon renouvelable et propre?	30
3.3	Production de l'hydrogène par voie solaire	31
3.4	Production de l'hydrogène par éolienne	33
3.5	Pile à combustible	34
3.5.1	Principe de fonctionnement	35
3.5.2	Types de piles à combustible	37
3.5.3	Pile à combustible de type PEM	38
	<i>Conclusion Générale</i>	43

Liste des Figures

1.1	Électrode normale d'hydrogène	2
1.2	Électrode normale d'hydrogène	3
2.1	Voiture électrique la "Jamais Contente"	11
2.2	Diagramme de Ragone	13
2.3	Vue éclatée d'une batterie au plomb	15
2.4	Batterie au plomb étanche	15
2.5	Caractéristique tension-temps de décharge d'une batterie	16
2.6	Phases de charge d'une batterie	19
2.7	Principe de fonctionnement des accumulateurs au lithium	23
2.8	Caractéristique de décharge d'un accumulateur Lithium-Ion à courant constant. Comparaison avec l'accumulateur Plomb-Acide	25
2.9	Schéma électrique équivalent d'un élément de batterie.	26
3.1	Différentes procédures de production de l'hydrogène	31
3.2	Electrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène	31
3.3	Production de l'hydrogène par voie solaire	33
3.4	Projet UTSIRA: description des systèmes	34
3.5	Projet UTSIRA: fonctionnement du système	34
3.6	Diagramme de Ragone pour divers dispositifs d'énergie	35
3.7	Schéma de principe d'une pile à combustible de type PEMFC	36
3.8	Stack d'une pile de type PEM	39
3.9	Structure d'un empilement de cellule PEM	39
3.10	Caractéristique statique V-I simulée et mesurée d'une pile à combustible PEM NEXA 1.2 kW	42

Liste des Tableaux

1.1	Tableau de certains potentiels standard d'électrode pour des solutions à 1,0 mol/L à 298,15K (25 °C) et une pression de 101,325 kPa	7
2.1	Caractéristiques des batteries au plomb	17
2.2	Caractéristiques des batteries au plomb	18
2.3	Influence de la température sur la capacité d'une batterie	18
2.4	Caractéristiques des batteries Lithium-Ion	24
3.1	Différents types de piles à combustible	38

Rappels d'électrochimie

1.1	Oxydo-réduction	1
1.2	Électrode et potentiel d'électrode	2
1.2.1	Demi pile à hydrogène	2
1.2.2	Potentiel d'oxydoréduction	3
1.2.3	Potentiel d'oxydoréduction du couple M^+/M	4
1.2.4	Réactions totales :	5
1.2.5	Détermination d'une force électromotrice :	5
1.3	Formule de NERST	7
1.3.1	Cas d'un couple redox simple	7
1.3.2	Cas d'un couple redox avec l'ion H_{aq}^+	8
1.3.3	Remarques	8

1.1 Oxydo-réduction

Les réactions d'oxydoréduction sont à la base de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Elles sont exploitées dans les diverses batteries.

L'oxydoréduction, c'est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons. L'espèce chimique qui capte les électrons est appelée « oxydant

» ; celle qui les cède est appelée « réducteur ».

1.2 Électrode et potentiel d'électrode

Une électrode est constituée par un couple d'oxydoréduction (Ox/Red).

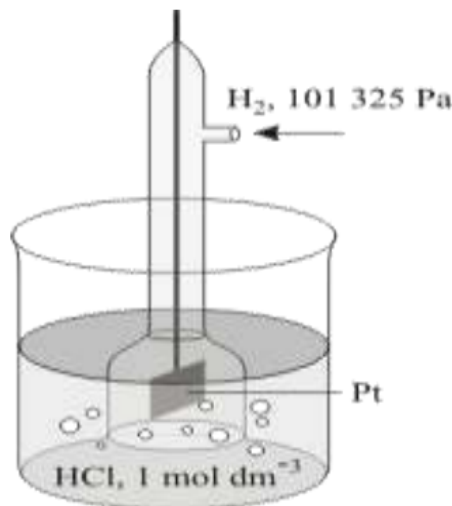
Une électrode de **première espèce** est composée d'un métal réducteur plongeant dans une solution aqueuse contenant sa forme oxydée. Ex.: (Zn/Zn^{+2} ; Cu/Cu^{+2})

Une électrode de **seconde espèce** est composée d'un métal non oxydable plongeant dans une solution aqueuse contenant les deux espèces du couple d'oxydoréduction. Ex.: ($Pt/Fe^{+2}, Fe^{+3}$; $Pt/H_2, H^+$)

1.2.1 Demi pile à hydrogène

La demi-équation électronique relative à ce couple est la suivante : $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$. Dans le couple H^+/H_2 , le réducteur est un gaz. Avec ce couple on ne peut pas réaliser une demi-pile de la même façon. Voir schéma.

NB : On utilise du platine car c'est un métal qui n'est pas attaqué par la solution aqueuse.



$$E^{\circ}H^+/H_2 = 0 \text{ V}$$

Figure 1.1: Électrode normale d'hydrogène

Lorsque la pression du dihydrogène est normale ($1,013.105Pa$) à température de $25^{\circ}C$ et que la concentration de la solution est égale à $1mol/L$, la demi-pile est appelée demi-pile

normale à hydrogène ou électrode normale à hydrogène. Conventionnellement le potentiel de l'électrode normale à hydrogène (E.N.H) est pris égal à zéro volt :

$$E_{H^+/H_2}^\circ = 0,00V$$

1.2.2 Potentiel d'oxydoréduction

On constitue une pile avec :

- A gauche : une demi-pile normale à hydrogène qui sert de référence.
- A droite : la demi-pile réalisée avec le couple oxydant-réducteur étudié.

Le potentiel d'oxydant-réducteur $E_{Ox/Red}$ du couple étudié est alors, à toute température, la différence de potentiel U en circuit ouvert entre : l'électrode de la demi-pile du couple étudié et l'électrode de la demi-pile normale à hydrogène.

NB :

- Le pH de la solution acide est nul,
- La pression du dihydrogène est de $1,013.10^5 Pa$.

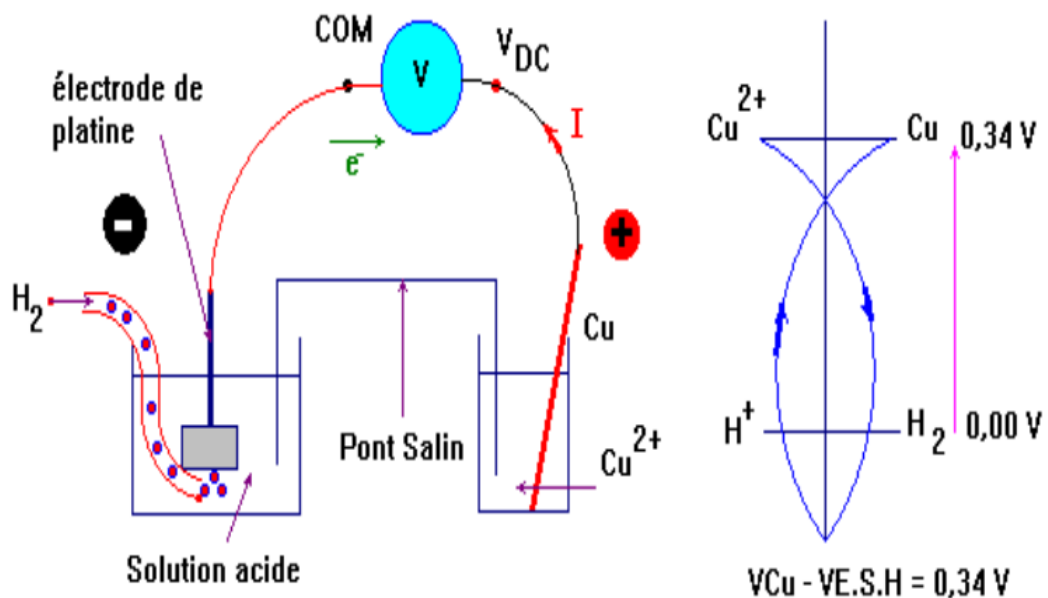


Figure 1.2: Électrode normale d'hydrogène

1.2.3 Potentiel d'oxydoréduction du couple M^+/M

On réalise une pile (Voir le schéma) avec :

- A gauche, une demi-pile normale à hydrogène,
- A droite, une demi-pile réalisée le couple M^+/M avec $[M^+] = 1 \text{ mol/L}$.

La borne négative de la pile est l'électrode de platine de la demi-pile normale à hydrogène, la borne positive est l'électrode de métal.

NB :

Lorsque le métal d'un couple ion métallique / métal est moins réducteur que l'hydrogène le potentiel d'oxydant-réducteur du couple est positif.

Exemple : $+H^+|H_2||Cu^{+2}|Cu-$

$$E_{Cu-H_2} = E_{Cu^{+2}/Cu}^\circ - E_{H^+/H_2}^\circ = 0.34V$$

$$\text{Or } E_{H^+/H_2}^\circ = 0.00V \implies E_{Cu-H_2} = E_{Cu^{+2}/Cu}^\circ = 0.34V$$

Remarque: Lorsque le métal d'un couple (ion métallique/métal) est plus réducteur que l'hydrogène, le potentiel d'oxydoréduction de ce couple est négatif.

Exemple : $+Zn^{+2}|Zn||H^+|H_2-$

$$E_{Zn-H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ - E_{Zn^{+2}/Zn}^\circ = 0.76V$$

$$\text{Or } E_{H^+/H_2}^\circ = 0.00V \implies E_{Zn-H_2} = -E_{Zn^{+2}/Zn}^\circ = -0.76V$$

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple est le potentiel normal noté $E_{Ox/Red}^\circ$ si :

- Les concentrations en quantité de matière des espèces en solution sont toutes d'une mole par litre.
- La pression des gaz qui interviennent éventuellement dans le couple est égale à une atmosphère.
- Le pH de la solution est nul, lorsque les ions hydroniums interviennent dans la demi-équation électronique du couple.

Remarque: Lorsque la valeur algébrique du potentiel normal d'oxydoréduction est grande, l'oxydant du couple est fort. Inversement, quand la valeur algébrique du potentiel normale d'oxydoréduction est petite, le réducteur du couple est fort.

1.2.4 Réactions totales :

Lorsque les potentiels normaux d'oxydoréduction de deux couples oxydant-réducteur sont relativement éloignés (écart d'au moins quelque dixième de volts) la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu ces deux couples peut généralement être considérée comme totale.

Exemple : $E_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} = 0.34V$ et $E_{Zn^{+2}/Zn}^{\circ} = -0.76V$

La réaction des ions cuivre (II) sur le zinc est une réaction totale :



1.2.5 Détermination d'une force électromotrice :

Considérons deux couples d'oxydoréduction (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2) tels que le réducteur Red_1 soit plus fort que le réducteur Red_2 . L'électrode positive est celle de la demi-pile 2 ($E_{Ox_2/Red_2} > E_{Ox_1/Red_1}$).

La force électromotrice E (*f.é.m.*) d'une pile d'oxydoréduction est égale à la différence entre le potentiel d'oxydation du couple dont l'oxydant est le plus fort (plus haut potentiel, borne positive) et le potentiel d'oxydoréduction du couple dont l'oxydant est le moins fort (plus bas potentiel, borne négative).

Dans notre exemple : $E = +E_{Ox_2/Red_2} - E_{Ox_1/Red_1}$

Application : On associe une demi-pile normale au fer à une demi-pile normale au cuivre. La force électromotrice de la pile est égale à : $E_{Fe-Cu} = V_{Cu} - V_{Fe} = 0,78V$

En déduire la valeur du potentiel d'oxydoréduction normal du couple Fe^{+2}/Fe sachant que $E_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} = 0.34V$

Couples Ox/Red	Demi-équation électronique		Potentiel électrique E° (V)
	Oxydant	\rightleftharpoons Réducteur	
$F_{2(g)}/F_{(aq)}^-$	$F_{2(g)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons 2F_{(aq)}^-$	+2,87
$PbO_{2(s)}/PbSO_{4(s)}$	$PbO_{2(s)} + SO_{4(aq)}^{-2} + 4H_{(aq)}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$	+1,69
$MnO_{4(aq)}^-/Mn_{(aq)}^{+2}$	$MnO_{4(aq)}^- + 8H_{(aq)}^+ + 5e^-$	$\rightleftharpoons Mn_{(aq)}^{+2} + 4H_2O_{(l)}$	+1,51
$Au_{(aq)}^{+3}/Au_{(s)}$	$Au_{(aq)}^{+3} + 3e^-$	$\rightleftharpoons Au_{(s)}$	+1,50
$ClO_{4(aq)}^-/Cl_{(aq)}^-$	$ClO_{4(aq)}^- + 8H_{(aq)}^+ + 8e^-$	$\rightleftharpoons Cl_{(aq)}^- + 4H_2O_{(l)}$	+1,39
$Cl_{2(g)}/Cl_{(aq)}^-$	$Cl_{2(g)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons 2Cl_{(aq)}^-$	+1,36
$HNO_{2(g)}/NO_{2(g)}$	$HNO_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^-$	$\rightleftharpoons NO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$	+1,30
$Cr_2O_{7(aq)}^{-2}/Cr_{(aq)}^{+3}$	$Cr_2O_{7(aq)}^{-2} + 14H_{(aq)}^+ + 6e^-$	$\rightleftharpoons 2Cr_{(aq)}^{+3} + 7H_2O_{(l)}$	+1,23
$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$	$O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^-$	$\rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$	+1,23
$MnO_{2(s)}/Mn_{(aq)}^{+2}$	$MnO_{2(s)} + 4H_{(aq)}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons Mn_{(aq)}^{+2} + 2H_2O_{(l)}$	+1,22
$Br_{2(l)}/Br_{(aq)}^-$	$Br_{2(l)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons 2Br_{(aq)}^-$	+1,07
$Hg_{(aq)}^{+2}/Hg_{(l)}$	$Hg_{(aq)}^{+2} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Hg_{(l)}$	+0,85
$ClO_{(aq)}^-/Cl_{(aq)}^-$	$ClO_{(aq)}^- + H_2O_{(l)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Cl_{(aq)}^- + 2HO_{(aq)}^-$	+0,84
$NO_{3(aq)}^-/N_2O_{4(g)}$	$2NO_{3(aq)}^- + 4H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons N_2O_{4(g)} + 2H_2O_{(l)}$	+0,80
$Ag_{(aq)}^+/Ag_{(s)}$	$Ag_{(aq)}^+ + e^-$	$\rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+0,80
$Fe_{(aq)}^{+3}/Fe_{(aq)}^{+2}$	$Fe_{(aq)}^{+3} + e^-$	$\rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{+2}$	+0,77
$O_{2(g)}/H_2O_{2(l)}$	$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons H_2O_{2(l)}$	+0,70
$I_{2(s)}/I_{(aq)}^-$	$I_{2(s)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons 2I_{(aq)}^-$	+0,54
$O_{2(g)}/HO_{(aq)}^-$	$O_{2(g)} + 2H_2O_{2(l)} + 4e^-$	$\rightleftharpoons 4HO_{(aq)}^-$	+0,40
$Cu_{(aq)}^{+2}/Cu_{(s)}$	$Cu_{(aq)}^{+2} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0,34
$SO_{4(aq)}^{-2}/H_2SO_{3(aq)}$	$SO_{4(aq)}^{-2} + 4H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons H_2SO_{3(aq)} + H_2O_{2(l)}$	+0,17
$Sn_{(aq)}^{+4}/Sn_{(aq)}^{+2}$	$Sn_{(aq)}^{+4} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Sn_{(aq)}^{+2}$	+0,15
$S_{(s)}/H_2S_{(aq)}$	$S_{(s)} + 2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons H_2S_{(aq)}$	+0,14
$AgBr_{(s)}/Ag_{(s)}$	$AgBr_{(s)} + e^-$	$\rightleftharpoons Ag_{(s)} + Br_{(aq)}^-$	+0,07
$H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$	$2H_{(aq)}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons H_{2(g)}$	0,00
$Pb_{(aq)}^{+2}/Pb_{(s)}$	$Pb_{(aq)}^{+2} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Pb_{(s)}$	-0,13
$Sn_{(aq)}^{+2}/Sn_{(s)}$	$Sn_{(aq)}^{+2} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-0,14
$AgI_{(s)}/Ag_{(s)}$	$AgI_{(s)} + e^-$	$\rightleftharpoons Ag_{(s)} + I_{(aq)}^-$	-0,15
$Ni_{(aq)}^{+2}/Ni_{(s)}$	$Ni_{(aq)}^{+2} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0,26
$Co_{(aq)}^{+2}/Co_{(s)}$	$Co_{(aq)}^{+2} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Co_{(s)}$	-0,28
$PbSO_{4(s)}/Pb_{(s)}$	$PbSO_{4(s)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_{4(aq)}^{-2}$	-0,36
$Se_{(s)}/H_2Se_{(aq)}$	$Se_{(s)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons H_2Se_{(aq)}$	-0,40
$Cd_{(aq)}^{+2}/Cd_{(s)}$	$Cd_{(aq)}^{+2} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Cd_{(s)}$	-0,40
$Cr_{(aq)}^{+3}/Cr_{(aq)}^{+2}$	$Cr_{(aq)}^{+3} + e^-$	$\rightleftharpoons Cr_{(aq)}^{+2}$	-0,41
$Fe_{(aq)}^{+2}/Fe_{(s)}$	$Fe_{(aq)}^{+2} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0,45
$NO_{2(aq)}^-/NO_{(g)}$	$NO_{2(aq)}^- + H_2O_{(l)} + e^-$	$\rightleftharpoons NO_{(g)} + 2HO_{(aq)}^-$	-0,46
$Ag_2S_{(s)}/Ag_{(s)}$	$Ag_2S_{(s)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons 2Ag_{(s)} + S_{(aq)}^{-2}$	-0,69
$Zn_{(aq)}^{+2}/Zn_{(s)}$	$Zn_{(aq)}^{+2} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0,76
$H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$	$2H_2O_{(l)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons H_{2(g)} + 2HO_{(aq)}^-$	-0,83

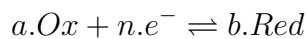
Couples Ox/Red	Demi-équation électronique	Potentiel électrique E° (V)
$Cr_{(aq)}^{+2}/Cr_{(s)}$	$Cr_{(aq)}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	-0,91
$Se_{(s)}/Se_{(aq)}^{-2}$	$Se_{(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Se_{(aq)}^{-2}$	-0,92
$SO_{4(aq)}^{-2}/SO_{3(aq)}$	$SO_{4(aq)}^{-2} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_{3(aq)} + 2HO_{(aq)}^-$	-0,93
$Al_{(aq)}^{+3}/Al_{(s)}$	$Al_{(aq)}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-1,66
$Mg_{(aq)}^{+2}/Mg_{(s)}$	$Mg_{(aq)}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2,37
$Na_{(aq)}^+/Na_{(s)}$	$Na_{(aq)}^+ + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2,71
$Ca_{(aq)}^{+2}/Ca_{(s)}$	$Ca_{(aq)}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-2,87
$Ba_{(aq)}^{+2}/Ba_{(s)}$	$Ba_{(aq)}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ba_{(s)}$	-2,91
$K_{(aq)}^+/K_{(s)}$	$K_{(aq)}^+ + e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-2,93
$Li_{(aq)}^+/Li_{(s)}$	$Li_{(aq)}^+ + e^- \rightleftharpoons Li_{(s)}$	-3,04

Tableau 1.1: Tableau de certains potentiels standard d'électrode pour des solutions à 1,0 mol/L à 298,15K (25 °C) et une pression de 101,325 kPa

1.3 Formule de NERST

Un couple Ox/Red est associé à un potentiel standard E^0 (fixe) qui définit le pouvoir réducteur et oxydant. Mais on constate que la valeur réelle du potentiel E qui détermine la réaction d'oxydoréduction dépend de la concentration des ions en présence, de la pression des gaz présents et éventuellement du pH (c'est à dire de la concentration $[H_{aq}^+]$)

1.3.1 Cas d'un couple redox simple



Ce couple est associé à un potentiel d'oxydoréduction E qui est donné par la formule de NERNST :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \quad (1.1)$$

- E : potentiel d'oxydoréduction en (V).
- E^0 : potentiel d'électrode normal en (V).
- T : Température exprimée en Kelvin (K).
- F : Constante de Faraday = 96500C

- R : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 J/mol.K$

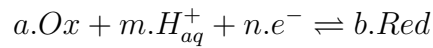
Si on se trouve dans les conditions dites standard : $T = 298K(25^{\circ}C)$, et en utilisant les logarithmes décimaux (\log) à la place des logarithmes népériens (\ln). On peut écrire que:

$$\frac{2.3RT}{F} = 0.059 \approx 0.06$$

Ce qui donne alors pour la formule de NERNST :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \quad (1.2)$$

1.3.2 Cas d'un couple redox avec l'ion H_{aq}^+



Dans ces conditions, la formule de NERNST s'écrit :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^a \cdot [H_{aq}^+]^m}{[Red]^b} \quad (1.3)$$

1.3.3 Remarques

1. Si les espèces intervenant dans la demi-équation redox sont :

- en solution : les concentrations sont exprimées en $mol.L^{-1}$
- des gaz : ils interviennent par leur pression exprimée en atm ou bar : $1bar = 10^5 Pa$
- des solides : ils n'interviennent pas dans la formule de Nernst.
- de l'eau H_2O : H_2O n'intervient pas dans la formule de Nernst

2. Dans les conditions standard :

- la température vaut $T = 298K$
- la pression vaut $P = 1bar$
- les concentrations sont égales à $1mol.L^{-1}$

3. Si les ions H_{aq}^+ interviennent, alors le potentiel E dépend du pH .

Stockage Électrochimique

2.1	Introduction	10
2.2	État de l'art sur les batteries	10
2.3	Accumulateurs au Plomb	12
2.3.1	Principe	12
2.3.2	Éléments technologiques	13
2.3.3	Grandeurs générales	16
2.3.4	Caractéristiques électriques	17
2.3.5	Influence de la température	18
2.3.6	Charge d'une batterie	19
2.3.7	Causes du vieillissement prématuré d'une batterie	19
2.3.8	Décharge d'une batterie	20
2.4	Batterie solaire	20
2.5	Accumulateurs Lithium-Ion	22
2.5.1	Principe	22
2.5.2	Éléments technologiques	23
2.5.3	Mise en œuvre	24
2.6	Modélisation de la batterie	26
2.6.1	État de charge de la batterie (<i>SoC</i>)	27

2.1 Introduction

Les générateurs électrochimiques sont des dispositifs capables de restituer sous forme électrique une énergie stockée chimiquement. On distingue usuellement la pile, pour laquelle les réactions mises en jeu sont irréversibles, de l'accumulateur qui, à l'inverse, est rechargeable. Le terme de batterie désigne quant à lui une association série et/ou parallèle de générateurs élémentaires.

Les batteries sont devenues un élément indispensable de nos objets quotidiens. On en trouve une dans chacune de nos voitures où elles assurent le démarrage et l'alimentation électrique du véhicule. On en trouve maintenant dans la plupart des perceuses, des téléphones portables, des laptops ... et dans bien d'autres objets « sans fils ». Les batteries sont aujourd'hui un des points majeurs qui décideront de l'apparition des véhicules électriques dans nos rues, solution à nos problèmes de dépendance énergétique et de pollution dans le domaine des transports.

2.2 État de l'art sur les batteries

Le premier dispositif produisant du courant électrique par conversion électrochimique fut réalisé par Volta en 1799. Il s'agissait d'une pile constituée de couches successives de Zinc, de tissu humide et de cuivre. L'histoire des accumulateurs commence quant à elle en 1859, lorsque Gaston Planté, alors chercheur au CNAM à Paris, invente l'accumulateur au plomb. C'est en testant cet élément, dans sa recherche de matières plus économiques que le platine, qu'il remarqua que son appareil rendait de l'électricité lorsqu'il coupait l'alimentation. C'est ce type de batterie qui permit en 1899 à une voiture électrique en forme de torpille (Figure (2.1)), la "Jamais Contenté", de franchir la vitesse de 100 km/h. Ce dispositif, à tension nominale de 2 V et toujours présent dans nos voitures par exemple, a fait l'objet de nombreuses améliorations. Notons en particulier les batteries étanches sans entretien communément appelées VRLA (Valve Regulated Lead Acid).

D'une tension nominale de 1,2 V, la technologie NiCd est plus récente dans la confection d'accumulateurs. Née en 1909, et plus performante malgré un effet mémoire marqué (imposant leur stockage dans un état déchargé), elle a trouvé sa place dans l'industrie, (outillage portatif, éclairage de sécurité?), notamment dans les secteurs aéronautique et

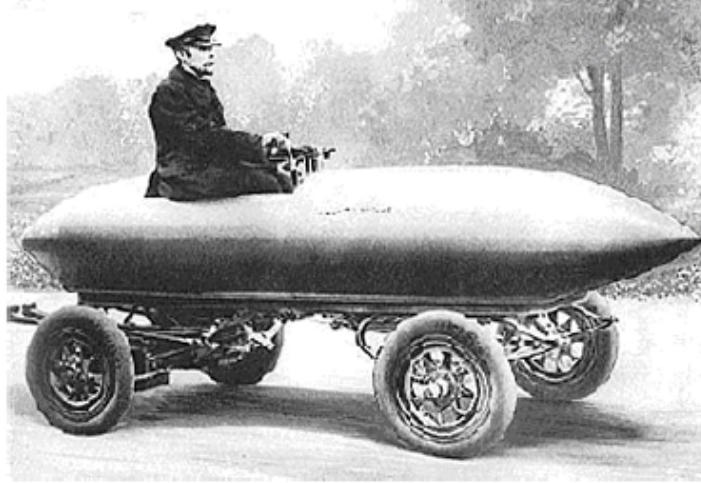


Figure 2.1: Voiture électrique la "Jamais Contente"

ferroviaire, et dans les alimentations de secours. Le problème écologique lié au cadmium a été résolu dans les années 70 par l'utilisation d'hydrures métalliques pour la constitution de l'électrode négative. La technologie Ni-Cd est aujourd'hui relativement dépassée en termes d'autonomie, elle a été progressivement supplantée depuis 1990 par les accumulateurs Ni-MH. Ceux-ci sont aujourd'hui utilisés dans les domaines de l'électronique portable et du transport routier (véhicule électrique, véhicule hybride).

Commercialisée depuis une dizaine d'années pour les applications électroniques portables, la technologie lithium-ion a connu un essor rapide, et représente aujourd'hui de l'ordre de 60% du marché sur ce segment. Les éléments de puissance commencent quant à eux à équiper certains systèmes électriques (véhicules hybrides, engins spatiaux...). Il est vrai que le couple d'oxydoréduction $Li + /Li$ est doté d'un potentiel normal ($-3,05V$) et d'une capacitance spécifique théorique ($3,85Ah/g$) parmi les plus élevés. En conséquence, les accumulateurs lithium-ion offrent des performances, en terme d'énergie spécifique et de puissance spécifique, bien supérieures à celle des autres technologies d'accumulateurs. En outre, l'absence d'effet mémoire et d'entretien leurs confèrent des atouts supplémentaires.

Comme les accumulateurs de la technologie lithium-ion se déclinent en fonction énergie (jusqu'à $150Wh/kg$) et en fonction puissance (jusqu'à quelques kW/kg), essentiellement en jouant sur l'épaisseur des électrodes, ils couvrent une large partie du diagramme de Ragone (2.2). Avec les supercondensateurs et les volants d'inertie, les accumulateurs lithium-ion apparaissent donc comme de bons candidats pour servir de source de stockage d'énergie compte tenu de leurs avantages (énergie, puissance, encombrement, durée

de vie), et ce quand bien même ils ne remplissent pas encore parfaitement tous les critères (sécurité, maturité, coût). De plus amples détails principe de fonctionnement, la constitution et les caractéristiques des éléments lithium-ion seront développées.

Le premier brevet connu sur la thématique de l'utilisation du lithium en électrolyte non aqueux a été publié en février 1952. Beaucoup plus récemment, les problèmes de sécurité des accumulateurs électrochimiques au lithium, difficultés posées par l'électrode négative en lithium métal, ont été résolus par le recours à une électrode carbonée permettant l'insertion du lithium. Les accumulateurs lithium-ion issus de cette technologie ont alors conquis le marché de l'électronique portable (téléphonie mobile, informatique portable, caméscope...). C'est en 1991 que la firme Sony a commercialisé le premier accumulateur lithium-ion pour l'un des ses produits vidéo. Depuis l'alimentation des caméscopes, la production s'est diversifiée, on fabrique désormais des accumulateurs sous formes bouton, cylindrique ou prismatique. Les débouchés aussi se sont multipliés, les batteries lithium-ion peuvent se prévaloir dorénavant d'être des organes de stockage restituant l'énergie à des niveaux de puissance confortables au même titre que les supercapacités ou que le volant d'inertie. Si le véhicule électrique à base d'éléments lithium-ion reste encore proche d'un stade prototype, le véhicule hybride quant à lui commence à pointer sur le marché, et des programmes de recherche technologique avancée en sont l'objet. Outre le fait que les accumulateurs lithium-ion équipent déjà certains objets spatiaux comme les futurs satellites du projet GALILEO, il semble tout à fait probable que cette technologie soit appelée à supplanter tout autre type d'accumulateur (notamment *NiMH*) dans la plupart des desseins à venir.

2.3 Accumulateurs au Plomb

2.3.1 Principe

L'énergie est stockée dans l'accumulateur : il y a transfert de matière d'une électrode à l'autre suivant qu'il s'agit de la charge ou de la décharge de l'accumulateur. Ces accumulateurs exploitant une oxydoréduction du plomb sont constitués de deux électrodes, qui plongent dans un électrolyte acide qui réalise la conduction ionique entre elles et participe à la réaction. Chacune des électrodes est constituée d'un élément apparaissant sous sa forme réduite et sous sa forme oxydée :

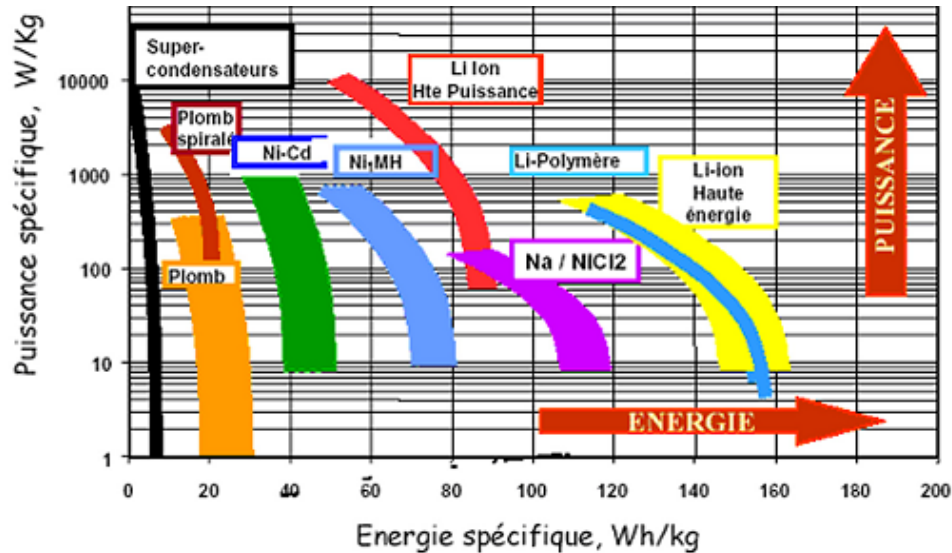


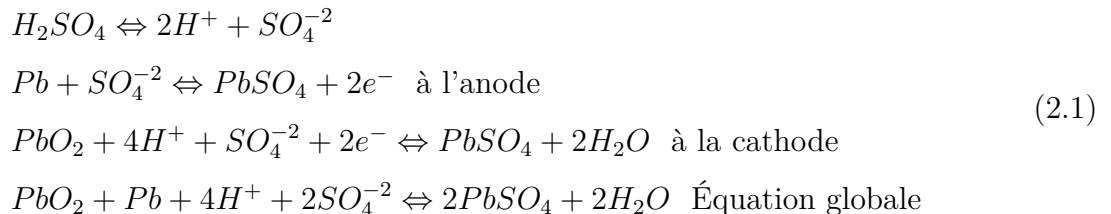
Figure 2.2: Diagramme de Ragone

Cathode forme oxydée PbO_2 et forme réduite $PbSO_4$

Anode forme oxydée $PbSO_4$ et forme réduite Pb

Il se produit au cours de la décharge, une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Ces deux réactions sont inversées lors de la recharge.

Les réactions d'oxydoréduction entre les deux couples *redox* en jeu pour une dissociation totale sont:



PbO_2 est donc l'électrode positive (*pôle +*) et Pb l'électrode négative (*pôle -*), tant en charge qu'en décharge.

2.3.2 Éléments technologiques

Les batteries sont réalisées par l'association de cellules élémentaires. Afin d'obtenir la tension désirée, plusieurs cellules sont connectées en série à l'intérieur du module ; par contre, si l'on désire augmenter la capacité et le courant, il faut connecter ces cellules en parallèle ou augmenter la surface de réaction. La densité théorique d'énergie que l'on peut retirer de ce type de couple chimique est de $170Wh.kg^{-1}$. Cependant, le sulfate

de plomb produit par les réactions aux deux électrodes est insoluble et non conducteur. Son accumulation sur les électrodes et, dans une moindre mesure, dans l'électrolyte limite par conséquent fortement l'énergie qui peut être extraite de cette batterie. De plus, les concentrations et les quantités de masses actives sont inférieures à celles conduisant à cette valeur. En pratique, on n'arrive qu'à des densités proches de $40Wh.kg^{-1}$, soit quatre fois moins que le maximum théorique !

Si la charge se poursuit trop longtemps, soit au-dessus de $2,4V$ (la tension nominale d'une cellule chargée étant d'environ $2,1V$), un autre phénomène apparaît : le gassing. Il s'agit tout simplement d'une électrolyse de l'eau au niveau des électrodes due au fait que l'oxygène et l'hydrogène ne pouvant plus réagir avec le plomb ou l'acide, passent directement sous forme gazeuse.

a. Batteries « classiques » ou ouvertes

Pour ce type de batteries, la cellule n'est pas fermée. Elle perd donc de l'électrolyte (composé typiquement de 65% d'eau et 35% d'acide sulfurique) en cas de gassing, ce qui nécessite une maintenance contraignante. En effet, si cette maintenance n'est pas effectuée, une partie de la matière active peut perdre le contact avec la grille et engendrer une diminution de la durée de vie. Par ailleurs, lors de la charge se manifeste la stratification, l'acide concentré plus lourd se situant au bas de l'accumulateur. On y remédie en prolongeant la charge de l'accumulateur. Enfin, ces batteries doivent se trouver dans un emplacement suffisamment ventilé car l'espace situé au-dessus de l'électrolyte est alors rempli d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène qui peut être explosif. Ce type de batterie, utilisé par exemple dans les installations photovoltaïques pour le stockage, en constitue aujourd'hui le maillon le plus contraignant. Un éclaté d'une batterie de ce type est fourni sur la Figure (2.3).

b. Batteries étanches

Ces batteries sont aussi appelées batteries «sans entretien » car la cellule est fermée (Figure (2.4)). L'électrolyte de ces batteries est immobilisé sous forme de gel (ajout de silice à haute surface spécifique), ou encore retenu dans un séparateur en fibre de verre à haut pouvoir capillaire (AGM, Absorptive Glass Mat). Les gaz produits durant le gassing restent donc «prisonniers » dans le gel et sont recombinaés durant la décharge. La consommation d'eau et l'émission de gaz sont donc extrêmement faibles et ces batteries sont beaucoup moins sensibles à la stratification.

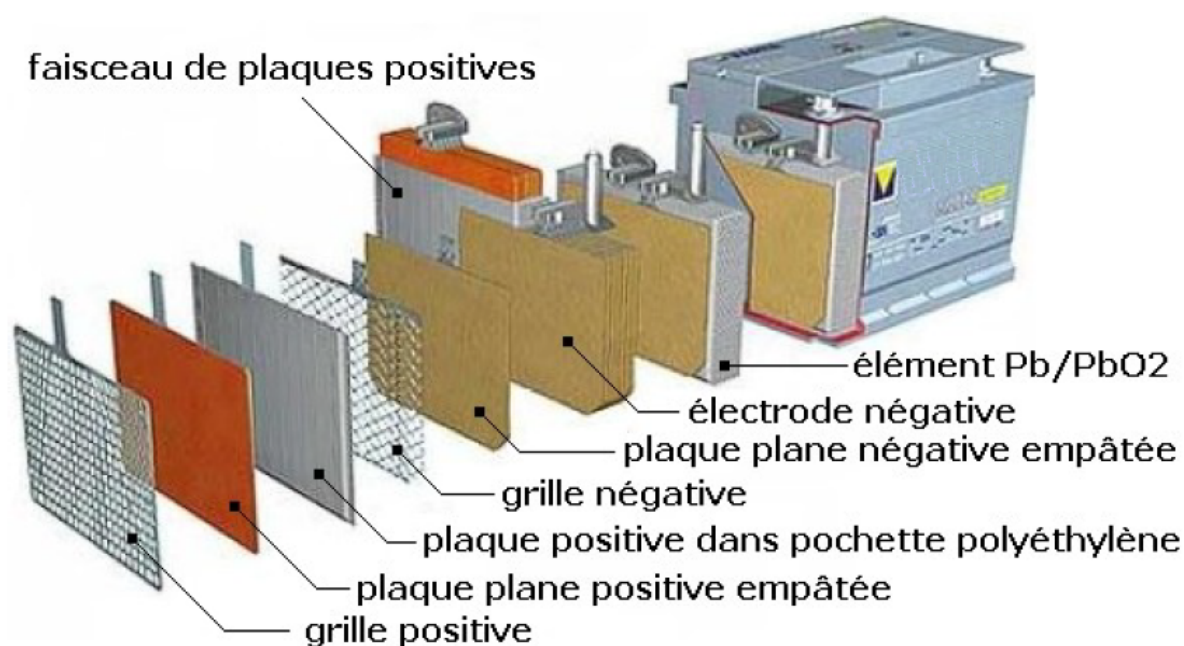


Figure 2.3: Vue éclatée d'une batterie au plomb



Figure 2.4: Batterie au plomb étanche

2.3.3 Grandeurs générales

La grandeur caractéristique pour un accumulateur est sa capacité de stockage généralement définie en $A.h$. Cette grandeur décrit la quantité d'énergie stockée dans l'accumulateur dans la mesure où l'on connaît la tension. Or la tension de l'accumulateur varie généralement avec la capacité. C'est pourquoi on trace généralement la caractéristique suivante (tension-temps de décharge) :

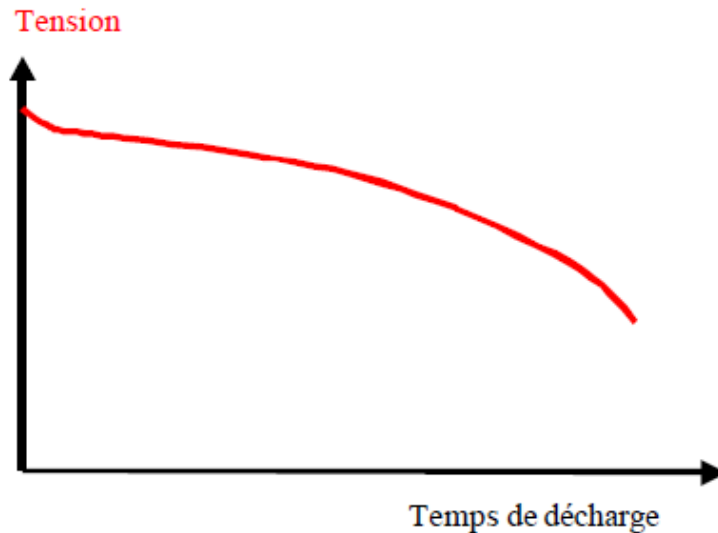


Figure 2.5: Caractéristique tension-temps de décharge d'une batterie

Le Tableau (2.1) résume les autres caractéristiques principales d'un accumulateur plomb-acide.

- *L'énergie massique théorique*: est l'énergie théorique maximale délivrable par un accumulateur au plomb.
- *La densité d'énergie*: est l'énergie massique réelle fournie par un accumulateur quand on rajoute la connectique.
- *DOD* : Depth of Discharge est la profondeur de décharge de l'accumulateur.
- *SOC* : State of Charge est l'état de charge d'un accumulateur.
- *Le coefficient de surcharge*: est le coefficient de surcharge en tension de l'accumulateur.
- *Le rendement énergétique*: est le rendement entre l'énergie utile pour charger l'accumulateur et l'énergie récupérée lors de la décharge.

Couple	Pb/PbO_2	
Température de fonctionnement	-40 à 60	[°C]
Énergie massique théorique	170	[Wh/kg]
Densité d'énergie	30 à 40	[Wh/kg]
Puissance massique (à 80% DoD)	60 à 130	[W/kg]
Coefficient de surcharge admissible	5 à 20	[%]
Rendement énergétique	65 à 85	[%]
Tension par cellule chargée	2.1	[V]

Tableau 2.1: Caractéristiques des batteries au plomb

Comme nous pouvons le constater, les données de ce tableau ne présentent pas ce type de batteries avantageusement. De plus, en pratique, la durée de vie ainsi que les performances d'une batterie au plomb, dépendent fortement de la technologie et de l'utilisation que l'on en fait. Avec une structure à plaques planes, la durée de vie est de l'ordre de 800 ou 900 cycles, alors qu'elle peut atteindre jusqu'à 1200 ou 1500 cycles pour des structures à électrodes positives tubulaires.

Pourtant cette technologie éprouvée reste la plus utilisée, et sans doute pour quelques temps encore. Le développement des accumulateurs au plomb suppose que l'on atteigne ces résultats rapidement, et également qu'ils puissent supporter des recharges rapides. Le temps de recharge des accumulateurs est le verrou principal à leur utilisation dans la traction automobile. De plus, pendant les cycles de charge et décharge, l'antimoine de la grille positive a tendance à passer en solution dans l'électrolyte et à venir se redéposer sur l'électrode négative, ce qui provoque un dégagement d'hydrogène gazeux. Il en résulte une « décharge de l'électrode négative » (même en circuit ouvert) cause principale de la perte de capacité au repos des accumulateurs plomb-acide (phénomène d'auto-décharge).

2.3.4 Caractéristiques électriques

Une batterie au plomb se caractérise essentiellement par :

- sa tension nominale U liée au nombre d'éléments n : $U = n \times 2,1$ si $n = 6 \Rightarrow U = 12,6V$
- sa capacité de stockage C qui s'exprime en Ah l'énergie électrique correspondante est $E = C \times U$ (si $C = 50Ah$ et $U = 12V \Rightarrow E = 600Wh$)
- son courant maximal I ou courant de crête (en A)

Exemple de caractéristiques techniques:

Type	Tension	Capacité		Poids	Courants		Impédance
		<i>Ah/20h</i>	<i>Ah/10h</i>		<i>(A) 1mn</i>	<i>(A) 1s</i>	
NPL78-12I	12	78	72.5	28.6	500	800	4
NPL100-12	12	100	93	39	600	800	4
NPL130-6I	6	130	120.3	24	500	800	2
NPL200-6	6	200	186	39	1200	1600	1.3

Tableau 2.2: Caractéristiques des batteries au plomb

Pour le type **NPL100-12**, la capacité est :

- $C_{20} = 100Ah$ pour une décharge en 20 heures
- $C_{10} = 93Ah$ pour une décharge en 10 heures

Plus la rapidité de la décharge est importante, plus la capacité réelle de la batterie est faible.

La batterie **NPL100-12** peut fournir 600A pendant une minute et 800A pendant une seconde. D’après les normes, le courant de court-circuit d’une batterie est : $I_{cc} = 10 \times C_n$. Ce qui donne pour la **NPL100-12** : $I_{cc} = 10 \times 100 = 1000A$.

Remarque : Quand le cycle de charge se termine, un dégagement d’hydrogène et d’oxygène se produit. Ce mélange est extrêmement explosif : la présence de flammes ou d’étincelles à proximité d’une batterie en cours de charge est très dangereuse. Un local à accumulateurs doit toujours être efficacement aéré.

2.3.5 Influence de la température

La capacité réelle d’une batterie diminue avec la température : c’est ce qui explique que les démarrages des véhicules sont plus difficiles lorsque la température est très basse.

Température (°C)	0	10	15	20	25	30
Capacité (%)	80	92	95	100	103	105

Tableau 2.3: Influence de la température sur la capacité d’une batterie

La durée de vie d’une batterie est indiquée par le fabricant pour une température ambiante de 20°C. Cette durée de vie est réduite de moitié pour une élévation de température de 10°C.

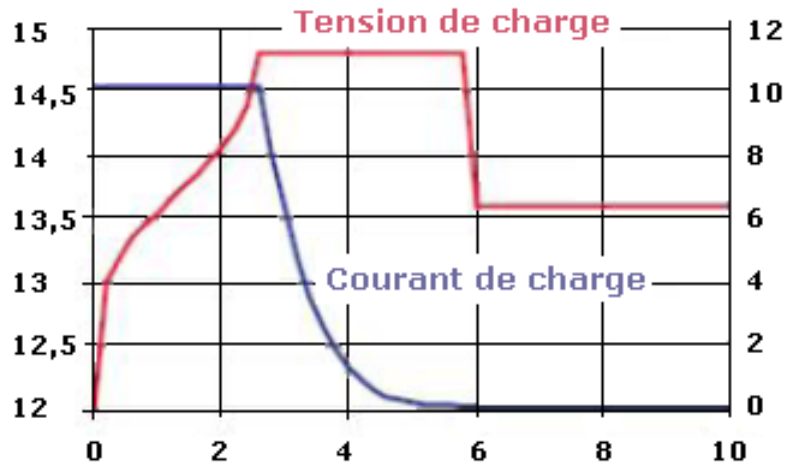


Figure 2.6: Phases de charge d'une batterie

2.3.6 Charge d'une batterie

La charge d'une batterie doit se faire de préférence en respectant les trois phases suivantes :

- Charge à courant constant jusqu'à 80% de la charge : ce courant doit être limité à une valeur comprise entre $C/3$ et $C/10$, selon les performances du chargeur
- Charge d'absorption à tension constante dans laquelle le courant diminue
- Charge d'entretien à tension réduite afin de compenser l'auto-décharge

2.3.7 Causes du vieillissement prématuré d'une batterie

- décharge profonde (80% de la capacité C_{20}) : les batteries en état de décharge complète doivent être rechargées dans un délai maximum de 48 heures sous peine de dommages irréversibles
- décharges journalières trop importantes : une longévité optimale est obtenue si les décharges journalières ne dépassent pas 16% de la capacité C_{100}
- charge trop rapide (le courant de charge doit être limité à $C/5$)
- charge insuffisante (ne jamais laisser une batterie déchargée à plus de 50% : recharger régulièrement la batterie à 100%)
- surcharge (bouillonnement excessif qui entraîne une perte d'eau)

- température : la durée de vie d'une batterie est indiquée par le fabricant pour une température ambiante de 20°C. Cette durée de vie est réduite de moitié pour une élévation de température de 10°C
- autodécharge (une batterie, même inutilisée, perd sa capacité d'autant plus rapidement que sa température de stockage est élevée : à 20°C, une batterie VRLA peut perdre chaque mois 5% de sa capacité, ce qui peut entraîner une décharge profonde)

2.3.8 Décharge d'une batterie

La loi de **PEUKERT** modélise la capacité d'une batterie en fonction du courant débité:

$$C_p = I^k \cdot t \quad (2.2)$$

- C_p : capacité de Peukert à courant de décharge de 1A (Ah)
- I : courant de décharge (A)
- k : constante de Peukert (supérieure à 1)
- t : durée de décharge (h)

Exemple:

Capacité d'une batterie (caractérisée par $C_p = 100Ah$ et $k = 1.1$) pour un courant de décharge de 5A, puis de 20A .

$$I_1^k \cdot t_1 = I_2^k \cdot t_2 = 100$$

$$t_1 = \frac{100}{I_1^k} = 100/5^{1.1} = 17h \Rightarrow C_1 = 5 \times 17 = 85Ah$$

$$t_2 = \frac{100}{I_2^k} = 100/20^{1.1} = 3.7h \Rightarrow C_2 = 20 \times 3,7 = 74Ah$$

2.4 Batterie solaire

Une installation photovoltaïque autonome (dite aussi site isolé) comporte une ou plusieurs batteries pour stocker l'énergie produites par les panneaux photovoltaïques. Ces batteries spécifiques sont appelées "**batterie à décharge lente**" (ou pour simplifier batterie solaire).

Ces batteries sont conçues pour **restituer un courant stable pendant de longues périodes** en conservant leurs aptitudes à la recharge, et ceci à un grand nombre de reprises (cycles), on parle de batteries stationnaires ou à décharge lente.

Une batterie solaire comporte des électrodes positives et négatives composées d'alliages dissemblables plongées dans un électrolyte (acide). L'ensemble est encapsulé dans un bac scellé ou muni d'un bouchon de remplissage et d'un évent. Les réactions d'oxydoréduction, qui gouvernent le fonctionnement d'une batterie sont réversibles, dans la mesure où celle-ci n'a pas été longtemps ni complètement déchargée, ni trop surchargée. Un fonctionnement prolongé dans l'un ou l'autre de ces états aboutirait à la destruction des capacités de la batterie.

Il existe des batteries solaires fonctionnant en 2V, 6V ou 12V (tension nominale), dont la capacité (en Ampères heure) est inversement proportionnelle à la tension : les batteries ayant la capacité de stockage la plus élevée sont les batteries 2V. Ces batteries sont différenciées par la géométrie des plaques positives (planes ou tubulaires) et par la forme de l'électrolyte (liquide, gel).

La capacité d'une batterie solaire (appelée aussi batterie à décharge lente) se mesure en ampères heure (*Ah*). Elle représente le "débit" potentiel de la batterie.

Mais il faut ajouter à cela la vitesse de décharge de la batterie qui a un impact sur la capacité : plus la rapidité de la décharge est importante, plus la capacité réelle de la batterie sera faible.

Ainsi une batterie présentant la capacité de 70*Ah* en C_{100} aura réellement une capacité de 70*Ah* si la décharge prend 100 heures, environ 55*Ah* en 20 heures et seulement 50*Ah* en 10 heures.

Pour le dire autrement : si on décharge complètement cette batterie selon une intensité de 5 Ampères, la décharge ne durera que 10 heures ($10 \times 5 = 50Ah$) cette même décharge durera 20 heures à la cadence de 2.75*A* ($2.75 \times 20 = 55Ah$) et enfin 100 heures à la cadence de 0.7*A* ($0.68 \times 100 = 70Ah$).

Mais, dans une installation photovoltaïque ou éolienne, cette capacité n'est qu'une base de travail, car il est hors de question de décharger une batterie à 100%: cela la détruirait. Dans le cadre d'un dimensionnement photovoltaïque ou éolien, on prendra donc comme hypothèse une décharge possible de 40% (jusqu'à 50% maximum), afin de ne pas endommager la batterie et de prolonger sa durée de vie.

Enfin il ne faut pas confondre capacité d'une batterie qui est exprimée en Ah et la consommation d'un appareil électrique que vous souhaitez brancher sur cette batterie et qui s'exprime en Watts heure (Wh).

2.5 Accumulateurs Lithium-Ion

Ces accumulateurs font partie des nouveaux types diffusés depuis 10 ans et fort prometteurs. Leur énergie et puissance massique sont très élevées par comparaison au Plomb-Acide, respectivement $150Wh.kg^{-1}$ et $300Wh.kg^{-1}$. Le lithium est en effet le plus léger des métaux et possède un potentiel électrochimique élevé, ce qui en fait le métal le plus attractif pour constituer l'électrode négative d'un accumulateur.

2.5.1 Principe

Il existe deux types d'accumulateur au lithium. Les accumulateurs «Lithium Carbone» ou «Lithium-Ion» et les accumulateurs «Lithium-Métal». Mais, le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même selon qu'est utilisée une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone.

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'accumulateur, le lithium relâché par l'électrode négative sous forme ionique Li^+ migre à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'insérer dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique). Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La Figure I-9a montre le fonctionnement d'un accumulateur Lithium métal. L'électrode métallique libère un ion qui vient s'insérer dans l'électrode positive. Dans le cas du Lithium-Ion (Figure I-9b), appelé ainsi car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur, le lithium fait «le va-et-vient» entre les deux composés d'insertion du lithium contenus dans les électrodes positive et négative à chaque charge ou décharge de l'accumulateur. Pendant la recharge, des ions lithium viennent s'insérer dans la structure de l'électrode négative en carbone graphite, d'où le nom donné à ce type d'accumulateurs. Lors de la décharge, la structure en carbone de l'anode libère alors ces ions qui viennent se replacer dans la structure de la cathode.

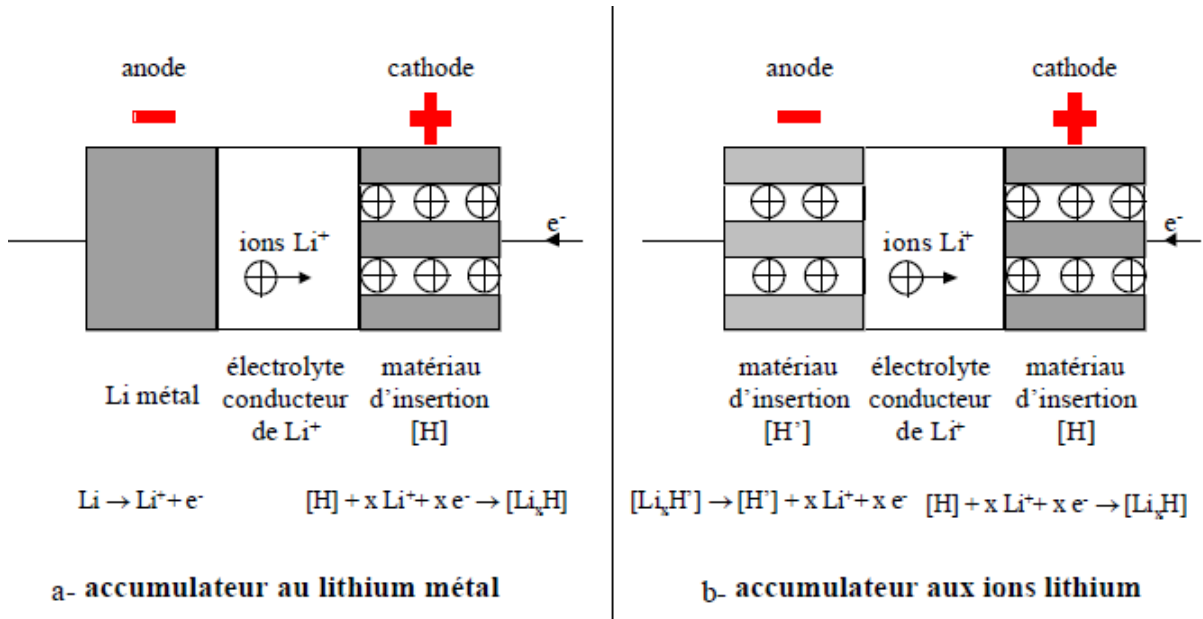
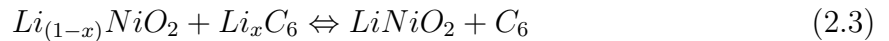
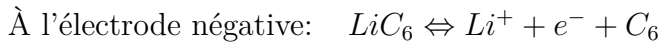


Figure 2.7: Principe de fonctionnement des accumulateurs au lithium

La réaction générale mise en jeu dans un accumulateur Lithium-Ion à oxyde $LiNiO_2$ est la suivante :



Exemple:



2.5.2 Éléments technologiques

L'électrode positive: composée de structures en couches est constituée d'un oxyde du type $LiMO_2$ (M pour métal) pour les accumulateurs Lithium-Ion. Actuellement, trois oxydes sont utilisables : $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ et $LiMn_2O_4$. Vu le coût très élevé de l'oxyde de cobalt allié au lithium, seuls les deux autres oxydes sont utilisés. Pour une électrode positive composée de structures spinelles, on utilise des dérivés de $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ et de $LiFeO_2$. Enfin, pour des accumulateurs «lithium-métal», ce sont l'oxyde de vanadium, l'oxyde de manganèse ou des polymères conducteurs qui sont utilisés.

L'électrode négative: est réalisée en composés carbonés : graphite, carbones hydrogénés, carbones durs, oxydes mixtes de vanadium amorphes, oxydes mixtes à base d'étain ou d'oxydes mixtes à base de titane. Elle sert de matériau d'insertion, elle n'est

donc pas modifiée lors de la réaction.

Le séparateur: est constitué d'une membrane polymère microporeuse qui reprend les mêmes propriétés que celles des accumulateurs au plomb.

L'électrolyte: est une solution de $LiPF_6$ dans un mélange de solvants organiques. Il se trouve soit sous forme liquide, soit sous forme solide (polymère sec, polymère géli-fié ou composé organique vitreux). Sa nature fixe la tension maximale d'utilisation de l'accumulateur. Pour un polymère sec, la tension maximale ne peut excéder $3.5V$, alors qu'elle peut atteindre $4.8V$ pour un liquide ou un gel. De plus, le transport des ions ne modifiant pas l'électrolyte, la résistance interne est pratiquement indépendante de l'état de charge et ne varie notablement qu'avec la température.

2.5.3 Mise en œuvre

Comme les pertes dans l'électrolyte sont indépendantes de l'état de charge, contrairement à l'accumulateur au plomb, la tension de cet accumulateur varie quasiment linéairement avec l'état de charge (Figure (2.8)) et constitue un bon indicateur de cet état de charge. Suivant les cahiers des charges des applications la grandeur dimensionnante peut être soit le plus souvent l'énergie qui détermine l'autonomie, soit la puissance dans le cas de cycles très variables. Le tableau suivant résume les autres caractéristiques principales d'un accumulateur Lithium-Ion :

Couple	$Li/LiMO_2$	
Température de fonctionnement	-25 à 60	[°C]
Énergie massique théorique	275	[Wh/kg]
Densité d'énergie	90 à 150	[Wh/kg]
Puissance massique (à 80% DoD)	150 à 300	[W/kg]
Coefficient de surcharge admissible	1 à 2	[%]
Rendement énergétique	85 à 95	[%]
Tension par cellule chargée	3.2	[V]

Tableau 2.4: Caractéristiques des batteries Lithium-Ion

Les performances de cet accumulateur sont bien meilleures que celle d'un accumulateur au plomb. Mais son prix est beaucoup plus élevé et sa mise en œuvre pose encore plusieurs problèmes. En effet, une surcharge peut causer un emballement thermique et une destruction de l'enceinte totalement étanche de l'accumulateur. Or le lithium étant effec-

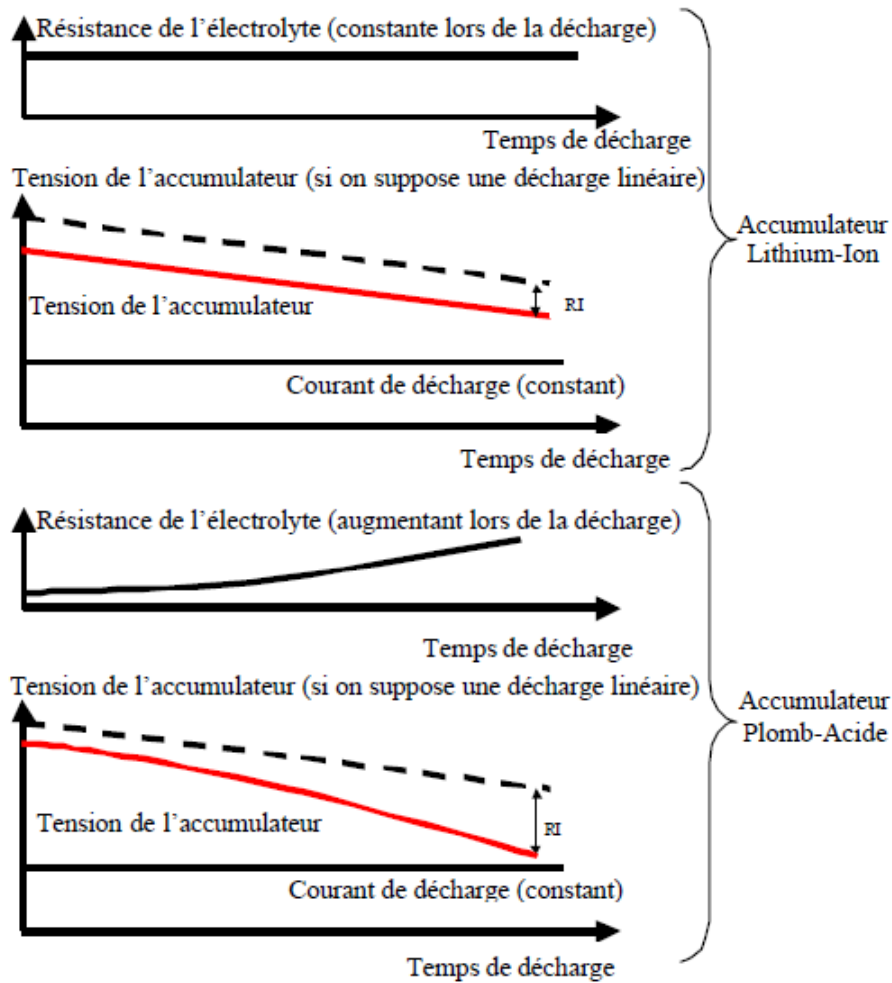


Figure 2.8: Caractéristique de décharge d'un accumulateur Lithium-Ion à courant constant. Comparaison avec l'accumulateur Plomb-Acide

tivement très réactif avec l'eau, cette rupture peut avoir des conséquences catastrophiques (explosion !).

Dans le cas d'une mise en série, il est donc fortement recommandé de contrôler la tension de chaque cellule élémentaire de façon précise.

De plus, ces batteries supportent assez mal les surcharges, car la structure des électrodes peut être modifiée dans ce cas, et la création d'un dépôt de lithium risque de nuire à l'accumulateur. L'insertion du lithium se fait trop vite et de façon non réversible ce qui diminue la durée de vie de l'accumulateur.

Le domaine de température d'utilisation dépend de la stabilité et de la conductivité de l'électrolyte typiquement autour de la température ambiante, exception faite des polymères secs qui n'ont une conductivité suffisante qu'autour de $60^{\circ}C$. Par ailleurs, la tension varie de manière assez linéaire avec la profondeur de décharge et est relativement

peu influencée par la température ainsi que la puissance de décharge. Cette caractéristique peut être mise à profit pour l'estimation de l'état de charge.

Ces batteries sont encore sujettes à bien des améliorations et on pense pouvoir porter leur énergie massique à une valeur de $170Wh/kg$ dans les prochaines années.

2.6 Modélisation de la batterie

Les phénomènes électrochimiques complexes intervenant dans une batterie rendent leur modélisation délicate. Le schéma électrique équivalent retenu ici est présenté par la figure (2.9). Il est composé d'une force électromotrice E_B , c'est une caractéristique du couple électrochimique employé (selon le type de batterie), et R_B représente l'impédance interne de la cellule qui sont liées à l'état de charge et du vieillissement de la cellule.

La tension aux bornes de la cellule d'une batterie s'exprime par :

$$V_B(\text{SoC}, I_B) = E_B(\text{SoC}) - R_B(\text{SoC}, \text{sign}(I_B))I_B \quad (2.4)$$

Avec

$$R_B(\text{SoC}, \text{sign}(I_B)) = \begin{cases} R_{B-\text{Charge}}(\text{SoC}) & \text{si } I_B \leq 0 \text{ (Résistance en charge)} \\ R_{B-\text{Décharge}}(\text{SoC}) & \text{si } I_B \geq 0 \text{ (Résistance en décharge)} \end{cases} \quad (2.5)$$

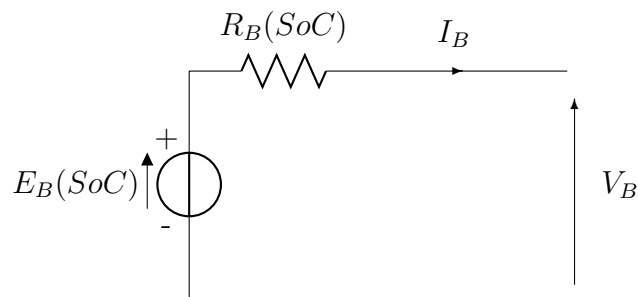


Figure 2.9: Schéma électrique équivalent d'un élément de batterie.

2.6.1 État de charge de la batterie (SoC)

L'état de charge d'une batterie est le rapport entre la capacité actuelle de la batterie et sa capacité totale. L'état de charge est un paramètre très important pour gérer correctement la batterie.

$$SoC(t) = SoC(t_0) - \frac{1}{C_N} \int_{t_1}^{t_2} I_B(t) dt \quad (2.6)$$

Où, $SoC(t_0)$ est l'état de charge initial, $I_B(t)$ représente le courant traversant la batterie et C_N la capacité nominale de la batterie exprimée en Ah ($1 Ah = 3600 C$). Tout comme la capacité, cet indicateur dépend des conditions de mesures, notamment, la température.

Remarque :

Il y a d'autres indicateurs qui caractérisent les batteries, la profondeur de décharge (DoD) qui est le rapport entre la capacité utile et la pleine capacité de la batterie et l'état de santé (SoH) qui prend en compte les pertes de capacité dues à la dégradation de la batterie. Le (SoH) est défini par le rapport entre la capacité totale actuelle et la capacité totale obtenue lorsque la batterie était neuve.

$$DoD = 1 - SoC \quad (2.7)$$

$$SoH = \frac{C_{Actuelle}^{Tot}}{C_{Neuve}^{Tot}} \quad (2.8)$$

La connaissance de ces indicateurs permet d'identifier en temps réel le mode de fonctionnement de la batterie.

Piles à combustible

3.1	Introduction	29
3.2	Comment produire de l'hydrogène de façon renouvelable et propre?	30
3.3	Production de l'hydrogène par voie solaire	31
3.4	Production de l'hydrogène par éolienne	33
3.5	Pile à combustible	34
3.5.1	Principe de fonctionnement	35
3.5.2	Types de piles à combustible	37
3.5.3	Pile à combustible de type PEM	38

3.1 Introduction

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant dans l'univers. On le trouve dans la composition du soleil, des étoiles, des planètes gazeuses. En revanche, il est plus rare sur Terre et dans l'atmosphère terrestre.

L'hydrogène est toujours associé à d'autres éléments : à du carbone pour former le méthane (CH_4), etc. Sur notre planète, on le trouve essentiellement dans l'eau, dont la molécule est un assemblage de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène (H_2O). Pour obtenir de l'hydrogène pur, il convient donc de le séparer des éléments chimiques auxquels il est lié.

N'existant pratiquement pas à l'état naturel sur terre, l'hydrogène n'est pas une source d'énergie primaire (disponible dans la nature, comme le pétrole ou le gaz naturel). En revanche, il constitue un vecteur énergétique : il est capable de transmettre de l'énergie d'un endroit à un autre. L'hydrogène partage cette particularité avec l'électricité : celle-ci n'est pas une source d'énergie primaire mais doit être produite, pour ensuite transmettre sa propre énergie. Par rapport à l'électricité, le principal avantage de l'hydrogène est qu'il est relativement facile de le stocker. De plus, une fois produit, l'hydrogène permet de générer de l'énergie sans émettre ni polluants, ni CO_2 .

Aujourd'hui, 95 % de l'hydrogène sont fabriqués à partir de bois et de sources d'énergie fossiles (gaz naturel, pétrole).

- Le procédé le plus courant de fabrication de l'hydrogène est le reformage (conversion de molécules à l'aide de réactions chimiques) du gaz naturel par de la vapeur d'eau surchauffée ou vaporeformage. Le principe est le suivant : en présence de vapeur d'eau et de chaleur, les atomes carbonés (C) du méthane (CH_4) se dissocient de l'eau (H_2O). Après deux réactions successives, ils se reforment séparément pour obtenir, d'un côté, du dihydrogène (H_2) et, de l'autre, du dioxyde de carbone (CO_2).
- Un autre procédé est la gazéification du charbon de bois. Il s'agit là d'une transformation chimique du bois, composé principalement de carbone (C) et d'eau (H_2O). Brûlé dans un réacteur à très haute température (entre 1200 et 1500 °C), le bois libère des gaz qui vont alors se séparer et se reformer pour obtenir, d'un côté, du dihydrogène (H_2) et, de l'autre, du monoxyde de carbone (CO).

3.2 Comment produire de l'hydrogène de façon renouvelable et propre?

À l'image de l'électricité, l'hydrogène a besoin d'énergie pour être fabriqué. Ainsi, pour obtenir de l'hydrogène "propre", convient-il nécessairement de recourir à une énergie elle-même "propre". Plusieurs solutions sont possibles:

- La gazéification concerne toute la filière biomasse solide, c'est-à-dire les nombreuses matières organiques qui peuvent être brûlées pour dégager leurs gaz. Si le bois (via le charbon) est le principal concerné, des déchets végétaux (paille...) peuvent donner satisfaction. En replantant la biomasse au fur et à mesure, on obtient un bilan faible en termes d'émissions de CO_2 ;
- L'électrolyse de l'eau. Peu utilisée, elle consiste, à l'aide d'un courant électrique, à décomposer l'eau (H_2O), en dioxygène, d'un côté, et en dihydrogène (H_2), de l'autre. En utilisant de l'électricité provenant d'une source renouvelable (éolien, solaire), on obtient au final de l'hydrogène "propre". L'hydrogène contenu dans un litre d'eau permet ainsi de produire $2kWh$ d'électricité.

D'autres procédés sont également à l'étude :

- Certains microbes modifiés peuvent produire de l'hydrogène sous l'effet de la lumière du soleil (microbes photosynthétiques) ;
- Immersée dans l'eau, une cellule photoélectrochimique (composant électronique qui décompose l'eau sous l'effet de la lumière solaire) peut produire des bulles d'hydrogène et d'oxygène. On parle alors de photoélectrolyse ;
- La décomposition thermochimique de l'eau : portée à haute température ($800/1000^\circ C$), la molécule de l'eau se décompose et libère de l'hydrogène. L'inconvénient de cette méthode est le recours à l'énergie nucléaire pour chauffer l'eau : les investissements sont lourds et la production dépend des stocks d'uranium.

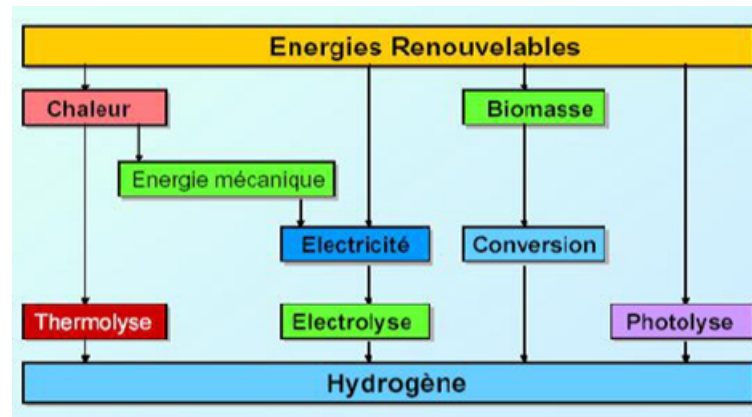


Figure 3.1: Différentes procédures de production de l'hydrogène

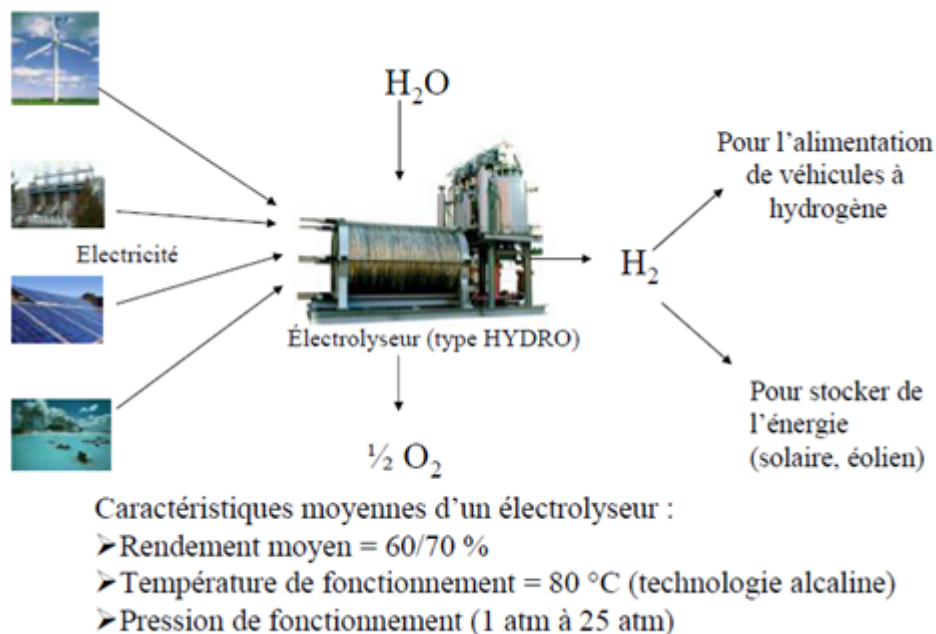


Figure 3.2: Electrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène

3.3 Production de l'hydrogène par voie solaire

L'hydrogène est produit, par voie solaire, principalement à l'aide de procédés thermo-chimique, photo électrochimique et électrolytique :

- **Procédés thermo-chimiques :**

Ces technologies permettent de transformer le rayonnement solaire en chaleur à un niveau de température situé entre $200^{\circ}C$ et $2000^{\circ}C$, avec un rendement supérieur à 70%, cette chaleur primaire ensuite sera convertie en vecteur énergétique d'hydrogène.

Les concentrateurs solaires pourraient être une des alternatives qui intéressent les pays qui ont des ressources importantes en énergie solaire.

- **Procédés photo électrochimiques :**

La cellule photolyse est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photon), décompose l'eau en oxygène et hydrogène. Une telle cellule photo électrochimique est formée d'une électrode photosensible immergée dans un électrolyte ou dans de l'eau. Ce procédé de photolyse présente l'avantage sur la filière photovoltaïque de supprimer la nécessité de transport du courant électrique entre la centrale solaire photovoltaïque et les installations de production de l'hydrogène par hydrolyse (la conversion directe apportant en outre un rendement supérieur).

- **Procédés électrolytiques :**

Ce procédé consiste à dissocier l'eau en hydrogène et en oxygène au moyen d'un courant électrique continu traversant un électrolyte disposé entre deux électrodes. Dans le système suivant, le champ photovoltaïque (PV) alimente directement l'utilisateur. L'excédent solaire est stocké sous forme chimique. Un électrolyseur dissocie l'eau en hydrogène et oxygène. Le gaz est stocké sans perte quel que soit le temps de stockage. Lorsque le champ solaire ne peut pas fournir la totalité de la demande d'électricité, la pile à combustible est connectée. Elle régénère l'électricité stockée en recombinaison l'hydrogène et l'oxygène. La pile à combustible (ou FC pour Fuel Cell) produit de l'eau pure qui est stockée pour approvisionner l'électrolyseur.

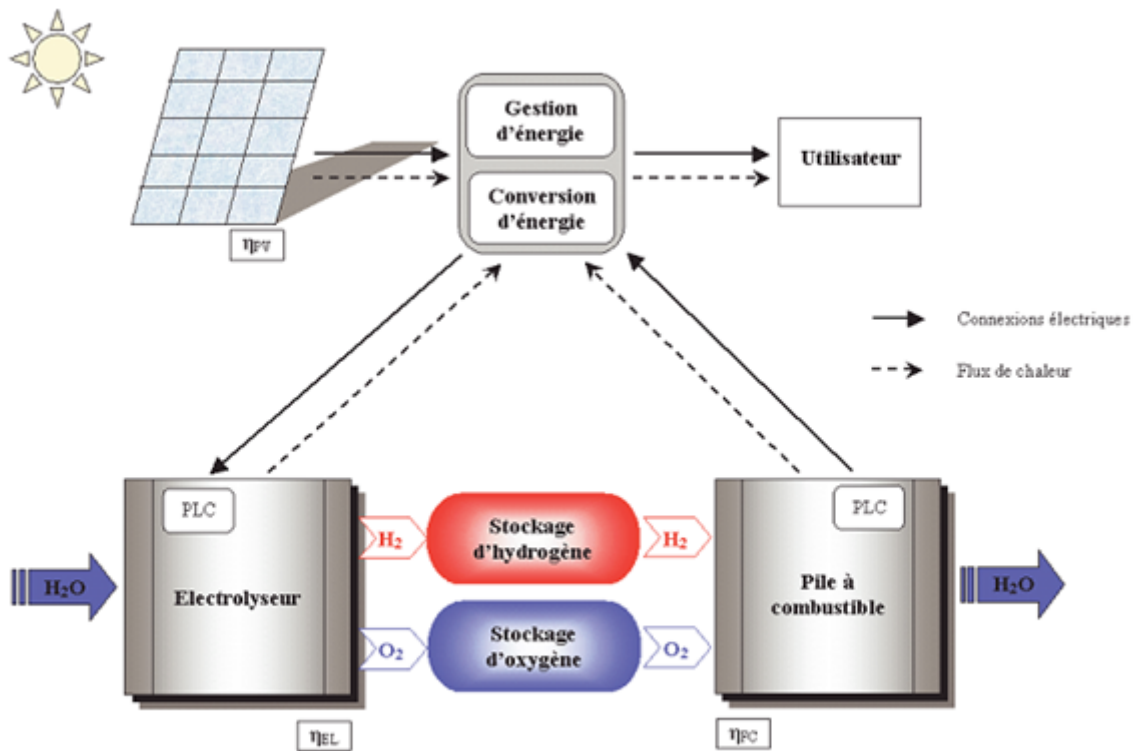


Figure 3.3: Production de l'hydrogène par voie solaire

3.4 Production de l'hydrogène par éolienne

Exemple : Projet hydrogène à partir d'énergie éolienne (projet UTSIRA en Norvège).

But de projet :

- Démontrer comment les énergies renouvelables peuvent fournir une alimentation électrique sûre et efficace pour les sites isolés.
- Démonstration d'un système énergie éolienne/hydrogène en site isolé : alimentation déconnectée au réseau électrique des 220 habitants de l'île située à 18 km de la côte de la Norvège.

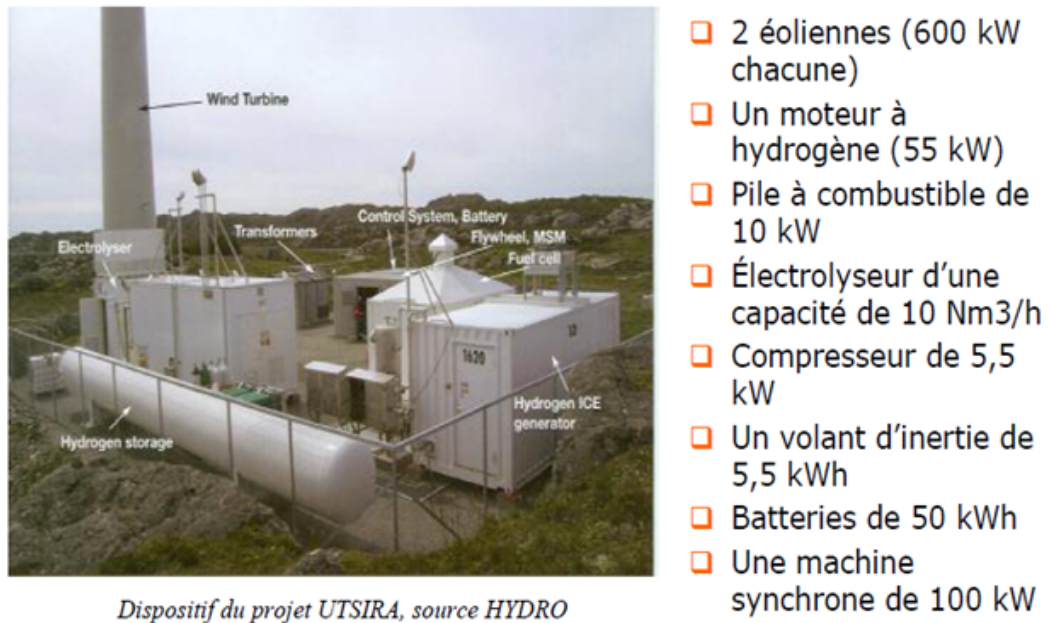


Figure 3.4: Projet UTSIRA: description des systèmes

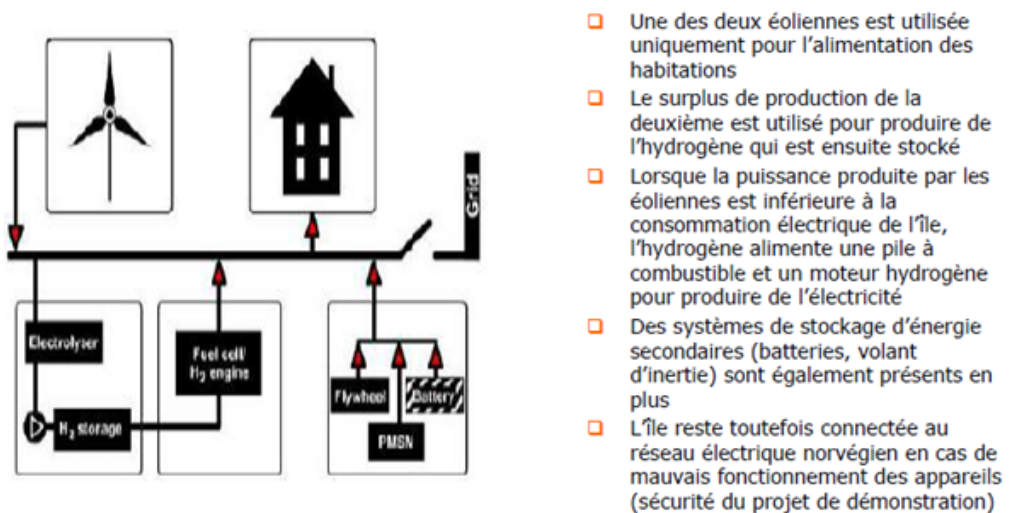


Figure 3.5: Projet UTSIRA: fonctionnement du système

3.5 Pile à combustible

Les piles à combustibles sont des moyens de production de l'énergie électrique, considérées comme des sources d'énergie de par leur grande densité d'énergie. Le diagramme

de Ragone présenté par la figure (3.6) permettant de comparer les performances énergétiques de différents dispositifs. Ce dernier montre que les piles à combustible présentent les densités d'énergie les plus élevées par rapport aux autres dispositifs.

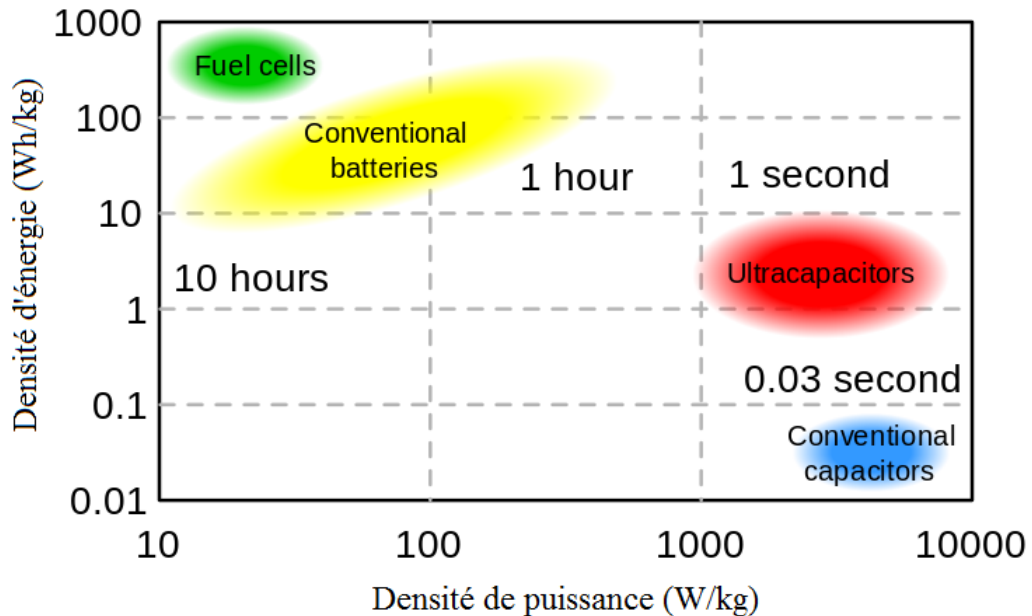


Figure 3.6: Diagramme de Ragone pour divers dispositifs d'énergie

3.5.1 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un dispositif qui convertit directement l'énergie chimique en énergie électrique, sans aucun processus thermique ou mécanique externe talj2010experimental. Il existe divers types de pile à combustible, mais toutes ces piles gardent en commun les caractéristiques suivantes :

- Elles sont essentiellement constituées de deux plaques (plaques bipolaires) permettant notamment l'amenée des gaz, la collecte du courant et assurant la tenue mécanique, et de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte.
- Sur l'anode, on déclenche une réaction d'oxydation électrochimique d'un composé hydrogéné (le combustible). Cette réaction produit des électrons et met en jeu un ion.
- Sur la cathode, on déclenche une réaction de réduction électrochimique en présence d'oxygène (le comburant) et des électrons venus de l'anode via la charge extérieure,

et qui met en jeu le même ion qu'à l'anode. Le comburant est généralement l'oxygène de l'air.

- Les réactions électrochimiques nécessitent un catalyseur sur chaque électrode; de plus elles produisent de la chaleur et de l'eau.
- Entre ces deux électrodes, un électrolyte permet le transfert de l'ion mis en jeu tout en étant un isolant électrique vis-à-vis des électrons générés à l'anode. Cet électrolyte peut être solide ou liquide.

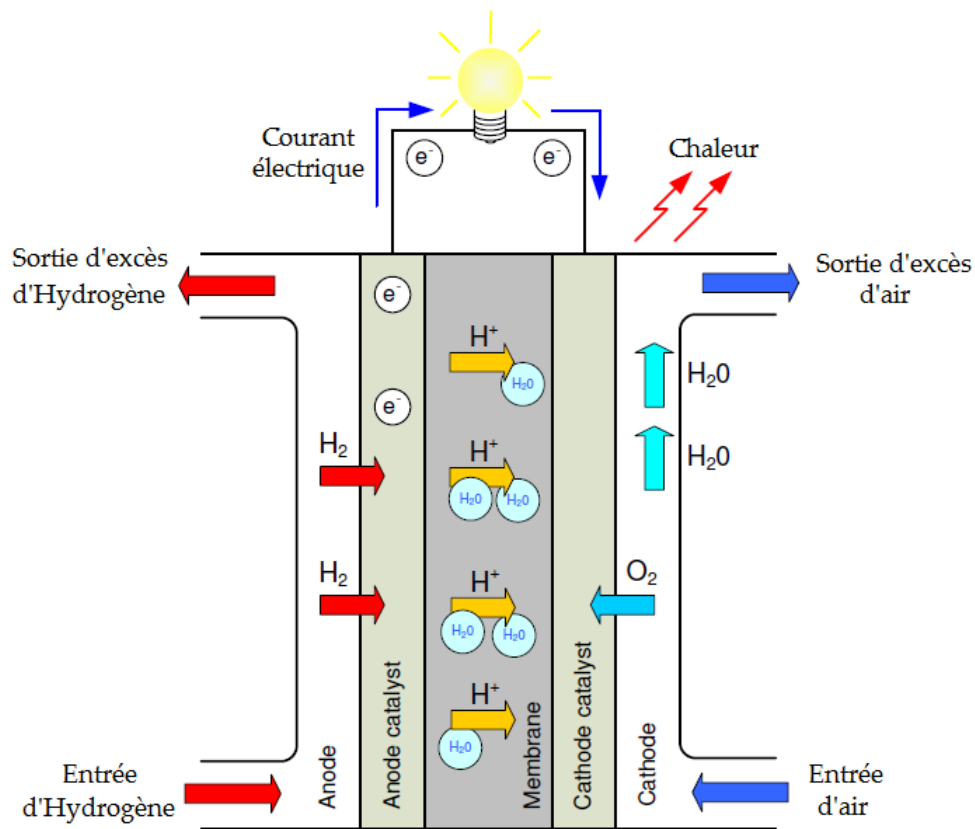
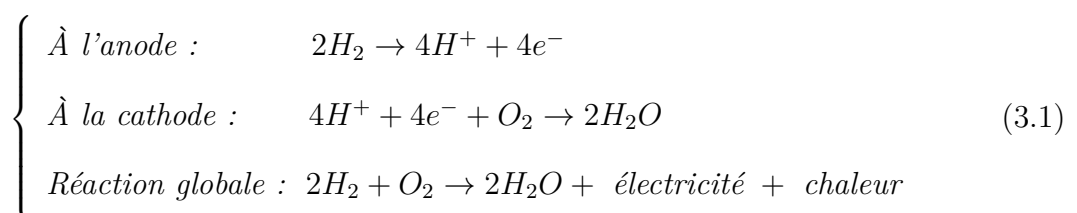


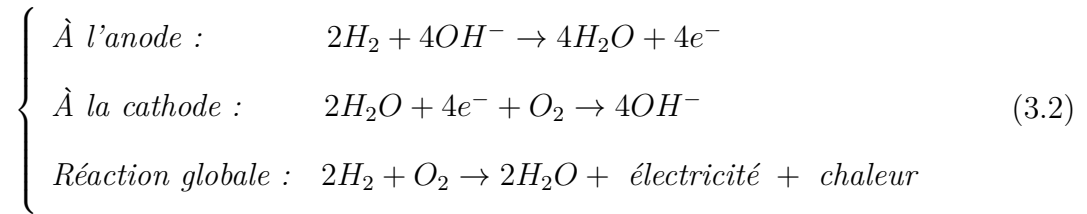
Figure 3.7: Schéma de principe d'une pile à combustible de type PEMFC

On rencontre deux équations de principe selon que l'électrolyte soit acide ou alcalin.

Pour un électrolyte acide, on a :



Pour un électrolyte alcalin, on a :



3.5.2 Types de piles à combustible

Depuis le début des programmes de recherche et développement sur les piles à combustible, plusieurs types de classifications ont été utilisées, basées sur des critères tels que le combustible, la température d'utilisation, la nature de l'électrolyte, la géométrie des systèmes, etc. A présent, la communauté scientifique a adopté une classification par type d'électrolyte. Le choix de l'électrolyte et du combustible utilisés détermine la nature des réactions aux électrodes, le type d'ions qui traversent l'électrolyte et conditionne de plus la température de fonctionnement de la pile. Nous pouvons distinguer six types de pile soit :

- Les piles à membranes polymère échangeuse de protons (PEMFC)
- Les piles au méthanol direct (DMFC)
- Les piles à acide phosphorique (PAFC)
- Les piles alcalines (AFC)
- Les piles à oxydes solides (SOFC)
- Les piles à carbonates fondus (MCFC)

Le tableau (3.1) récapitule les différents types de piles conventionnelles classées selon leur électrolyte tout en précisant leur température de fonctionnement et la nature de l'ion porteur de charge.

Type de FC	Type d'électrolyte	Ion mobile	Température de fonctionnement
PEMFC	Membrane en polymère solide	H^+	$70 - 100^\circ C$
DMFC	Membrane en polymère solide	H^+	$70 - 90^\circ C$
PAFC	Acide phosphorique liquide (H_3PO_4)	H^+	$150 - 220^\circ C$
AFC	Potasse liquide (KOH)	OH^-	$50 - 250^\circ C$
SOFC	Céramique solide ($ZrO_2 - Y_2O_3$)	O^{-2}	$700 - 1050^\circ C$
MCFC	Sel de carbonate fondu liquide (Li_2CO_3/K_2CO_3)	CO_3^{-2}	$600 - 800^\circ C$

Tableau 3.1: Différents types de piles à combustible

3.5.3 Pile à combustible de type PEM

La structure fondamentale d'une pile à combustible de type *PEM* peut être décrite comme deux électrodes (anode et cathode) séparées par une membrane solide agissant comme un polymère électrolyte. Le carburant (l'hydrogène) circule à travers un réseau de canaux à l'anode, où il se dissocie en protons qui, à son tour, migre à travers la membrane vers la cathode. Les électrons sont collectés en tant que courant électrique par un circuit externe qui relie les deux électrodes. L'oxydant (Oxygène provenant de l'air) circule à travers un réseau similaire de canaux vers la cathode où l'oxygène se combine avec les électrons venant du circuit électrique externe et les protons traversant la membrane d'électrolyte, produisant ainsi de l'eau et de la chaleur.

3.5.3.1 Constitution de la pile à combustible de type PEM

Une pile à combustible est constituée d'un empilement de cellules qui forment un stack. Ces cellules élémentaires sont constituées de l'ensemble électrode-membrane-électrode (EME).

La figure (3.9) représente la structure d'une cellule et d'un empilement. Cette figure met en évidence trois éléments constitutifs d'une cellule : la membrane, les électrodes (Anode, Cathode) et les plaques.

a- Membranes polymères ioniques

Les membranes conductrices protoniques constituent le cœur des piles à combustible de type PEMFC. Leur importance est évidente, puisque ce sont leurs propriétés de conduction qui vont conditionner la recombinaison électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène, et

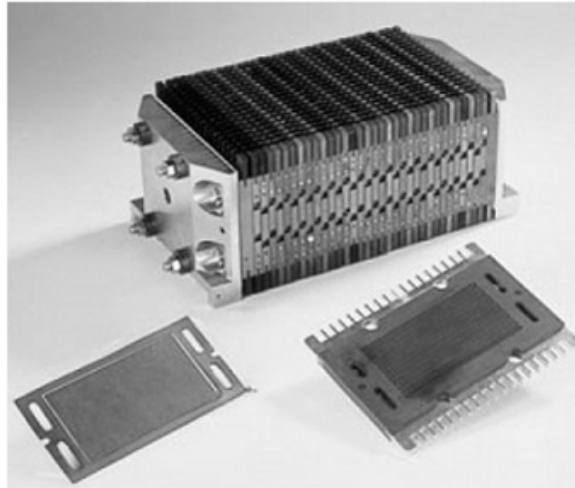


Figure 3.8: Stack d'une pile de type PEM

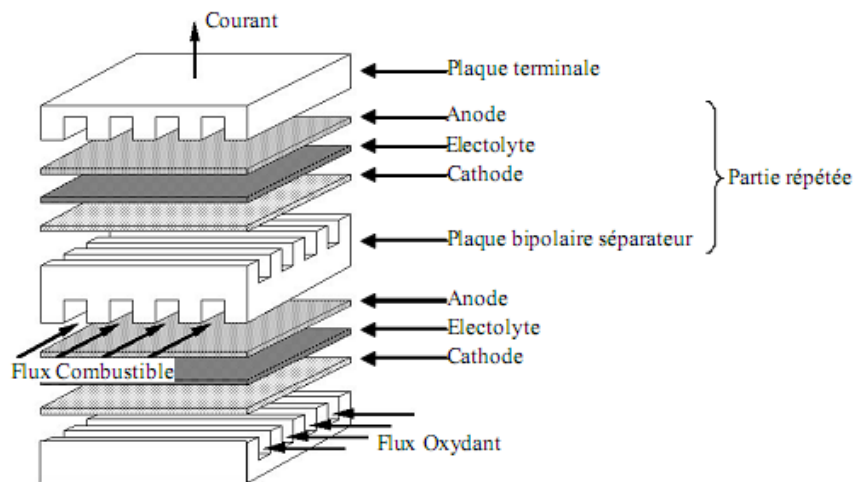


Figure 3.9: Structure d'un empilement de cellule PEM

donc ses performances.

b- Electrodes

Les électrodes ont une triple fonction :

- Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz.
- Permettre aux espèces protoniques de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites où l'oxygène est réduit grâce à la présence de polymère ionique.
- Evacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et redistribuer ces électrons sur les sites catalytiques cathodiques.

c- Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont en contact avec la surface des électrodes et permettent sur toute la surface de l'électrode :

- La collecte des électrons (du courant).
- La distribution et la séparation des gaz à l'anode et à la cathode.
- L'évacuation des produits formés (l'eau à l'anode).

3.5.3.2 Modélisation de la pile à combustible de type PEM

Il existe plusieurs approches de modéliser une pile à combustible, telles que, les approches théoriques, l'approche semi-empirique et l'approche énergétique etc.... Le choix d'une approche ou autre est étroitement lié au niveau désiré de détails du modèle, c-à-d à sa complexité. Le niveau de complexité détermine d'une part, la zone modélisée du système pile à combustible (il peut s'agir d'une partie ou de la totalité d'une cellule, du stack, du stack et de ses systèmes auxiliaires...), et d'autre part, la finesse avec laquelle sont décrits les éléments modélisés.

L'approche énergétique est originale aussi bien du point de vue de la communauté de l'Électrochimie que de celle du Génie Électrique. Il s'agit de modéliser tous les flux énergétiques (électriques, thermiques, fluidiques) au sein d'un composant électrochimique.

Les modèles développés sont implicitement dynamiques compliqués et gardent un lien fort avec les phénomènes physiques. La réduction des modèles reste une problématique à toute approche de modélisation.

A cause de la complexité des modèles dynamiques, le modèle statique de Larminie-Diks est favorisé.

a- Modèle statique de Larminie-Diks Larminie et Dicks utilisent des équations empiriques pour décrire la caractéristique tension-courant de pile à combustible. Dans ce cas, les paramètres sont déterminés par identification des résultats expérimentaux. Cette caractéristique est décrite par la somme de quatre termes : la tension théorique à vide E_0 , la surtension d'activation V_{act} , la surtension ohmique V_{ohm} et la surtension de concentration V_{conc} .

$$V_{FC} = E - V_{Act} - V_{Ohm} - V_{Conc} \quad (3.3)$$

Ces différentes surtensions peuvent s'exprimer en fonction du courant délivré par la pile selon les différentes relations suivantes.

- **Les pertes d'activation** : sont dues au démarrage des réactions chimiques à l'anode et à la cathode. Une partie de l'énergie disponible est utilisée pour briser et reformer les liaisons chimiques aux électrodes. Si ces pertes interviennent aux deux électrodes, la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode est beaucoup plus rapide que la réduction de l'oxygène à la cathode. Il s'ensuit que les pertes d'activation sont essentiellement dues aux réactions cathodiques. La relation entre les pertes d'activation et la densité de courant est donnée par l'équation de Tafel :

$$V_{Act} = A.ln\left(\frac{I_{FC} + i_n}{i_0}\right) \quad (3.4)$$

où I_{FC} est le courant délivré par la pile à combustible, i_0 le courant d'échange caractérisant à vide les échanges électrode-électrolyte, i_n le courant interne permettant de tenir compte d'une éventuelle traversée de gaz et/ou d'électrons à travers l'électrolyte et A la pente de la droite de Tafel.

- **Les pertes ohmiques** : sont dûes à la résistance qu'oppose les électrodes et les plaques bipolaires à la circulation des électrons et l'électrolyte au passage des protons. La chute de tension correspondante s'écrit :

$$V_{Ohm} = R_m.(I_{FC} + i_n) \quad (3.5)$$

où R_m est la résistance totale de la pile à combustible.

- **Les pertes de concentration** : La consommation des gaz appauvrit les mélanges gazeux et diminue la pression partielle des gaz. Cette réduction de pression dépend du courant délivré et des caractéristiques des circuits de gaz. Cette chute de tension s'exprime en fonction d'un courant limite i_L , pour lequel tout le combustible étant utilisé, sa pression tomberait à zéro, et d'une constante B appelée constante de transfert de masse :

$$V_{Conc} = -B.ln\left(1 - \frac{I_{FC} + i_n}{i_L}\right) \quad (3.6)$$

b- Caractéristique statique tension-courant de la pile à combustible

Pour montrer la fiabilité du modèle statique de la pile choisi (de Larminie-Dicks), nous avons tracé la caractéristique tension-courant du modèle mathématique et celle des valeurs (tension, courant) expérimentales prises au sein du laboratoire FCLab (UTBM-France)

d'une pile de type PEM NEXA Ballard 1.2 kW. La figure (3.10) montre la similarité et la superposition des deux caractéristiques, ce qui prouve la validité de ce choix et son utilisation fréquente dans les modélisations des systèmes hybrides à pile à combustible.

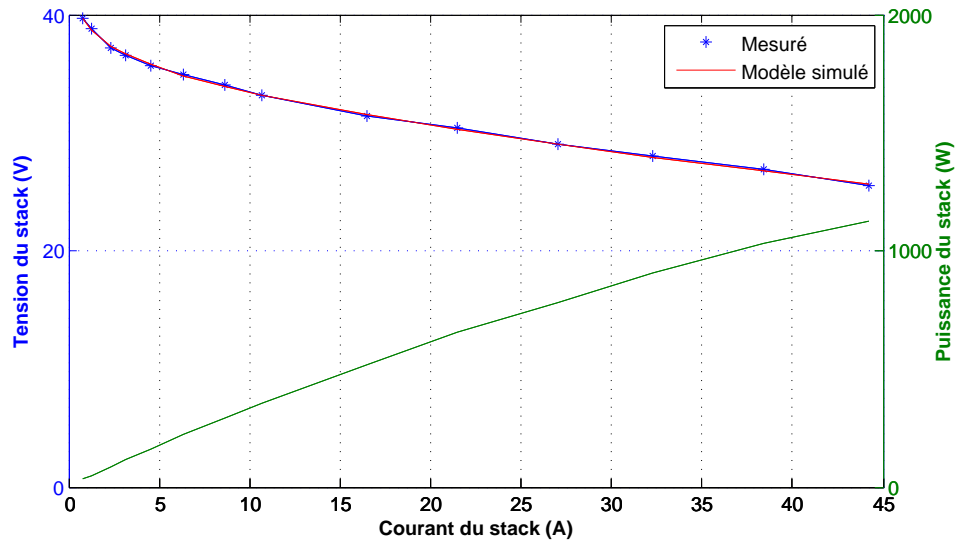


Figure 3.10: Caractéristique statique V-I simulée et mesurée d'une pile à combustible PEM NEXA 1.2 kW

Références

1. David Linden and Thomas B. Reddy, . Handbook of Batteries. Third Edition, McGraw-Hill, 2001.
2. Mohamed-Yacine Ayad. *Mise en oeuvre des supercondensateurs dans les sources hybrides continues*. PhD thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2004.
3. Haiying Wang, Yang Liu, Hang Fu, and Gechen Li. Estimation of state of charge of batteries for electric vehicles. *International Journal of Control and Automation*, 6(2):185-194, 2013.
4. Phatiphat Thounthong, Viboon Chunkag, Panarit Sethakul, Bernard Davat, and Melika Hinaje. Comparative study of fuel-cell vehicle hybridization with battery or supercapacitor storage device. *Vehicular Technology, IEEE Transactions on*, 58(8):3892-3904, 2009.
5. Gabriel-Octavian Cimuca. *Système inertiel de stockage d'énergie associé a des générateurs éoliens*. PhD thesis, ENSAM, Lille, 2005.
6. Hamid Ben Ahmed, Bernard Multon, Nicolas Bernard, and Corentin Kerzreho. Le stockage inertiel électromécanique. *revue 3EI*, pages pp18-29, 2007.
7. Bernard Multon and Jacques Ruer. Stocker l'électricité: Oui, c'est indispensable, et c'est possible! pourquoi, où, comment?. 2003