



**TECHNIQUES**  
**DE L'INGÉNIEUR**

Réf. : **E2140 V2**

# Accumulateurs portables

Date de publication :  
**10 mai 2001**

Cet article est issu de : **Archives**

par **Georges CAILLON**

**Pour toute question :**  
Service Relation clientèle  
Techniques de l'Ingénieur  
Immeuble Pleyad 1  
39, boulevard Ornano  
93288 Saint-Denis Cedex

**Par mail :**  
infos.clients@teching.com  
**Par téléphone :**  
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **09/01/2020**

Pour le compte : **7200029571 - univ mouloud mammeri tizi ousou // bu05 SNDL // 193.194.82.178**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

# Accumulateurs portables

par **Georges CAILLON**

*Ingénieur de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris (ESPCI)*

*Ingénieur de Recherche et Développement Société SAFT*

<b>1. Principe de l'accumulateur .....</b>	<b>E 2 140 - 2</b>
1.1 Énergie électrique et énergie chimique .....	— 2
1.2 Tension de l'accumulateur .....	— 2
1.3 Quantité de courant .....	— 5
1.4 Notations usuelles des régimes de fonctionnement .....	— 6
1.5 Conservation de la charge et autodécharge .....	— 6
1.6 Effet mémoire .....	— 6
1.7 Puissance électrique .....	— 6
1.8 Différents couples d'accumulateurs portables .....	— 7
1.9 Pack batterie .....	— 7
1.10 Sécurité .....	— 7
<b>2. Accumulateurs au nickel-cadmium : Ni Cd .....</b>	<b>— 7</b>
2.1 Généralités .....	— 7
2.2 Normalisation internationale applicable .....	— 8
2.3 Description de l'accumulateur Ni Cd .....	— 9
2.4 Caractéristiques .....	— 14
2.5 Différentes familles d'accumulateurs Ni Cd .....	— 18
2.6 Environnement et santé .....	— 19
2.7 Conclusion .....	— 20
<b>3. Accumulateurs au nickel-métal hydrure : Ni MH .....</b>	<b>— 20</b>
3.1 Généralités .....	— 20
3.2 Normalisation internationale applicable .....	— 20
3.3 Description de l'accumulateur Ni MH .....	— 20
3.4 Caractéristiques .....	— 23
3.5 Différentes familles d'accumulateurs Ni MH .....	— 25
3.6 Environnement et santé .....	— 25
3.7 Conclusion .....	— 25
<b>4. Accumulateurs au lithium .....</b>	<b>— 25</b>
4.1 Généralités .....	— 25
4.2 Lithium-ion à électrolyte liquide .....	— 26
4.3 Accumulateurs au lithium à électrolyte polymère .....	— 30
<b>5. Accumulateurs étanches au plomb .....</b>	<b>— 31</b>
5.1 Généralités .....	— 31
5.2 Dimensions et énergie .....	— 31
5.3 Principe de fonctionnement .....	— 31
5.4 Performances .....	— 32
5.5 Sécurité et environnement .....	— 32
5.6 Conclusion .....	— 32
<b>6. Comparaison des différents accumulateurs portables .....</b>	<b>— 33</b>
6.1 Comparaison des différents couples .....	— 33
6.2 Énergies volumiques et massiques .....	— 33
6.3 Répartition des différents types d'accumulateurs .....	— 34
<b>Pour en savoir plus .....</b>	<b>Doc. E 2 140</b>

**D**ans le domaine électrique, un **accumulateur** désigne un système physico-chimique capable de convertir de façon réversible l'énergie électrique en énergie chimique. On accumule donc l'énergie électrique, puis on la restitue en majeure partie. L'accumulateur n'est généralement pas utilisé seul, mais souvent plusieurs sont associés en batterie.

Le terme **portable** définit un mode d'utilisation. On peut aisément porter l'accumulateur mais aussi la batterie et les utiliser dans n'importe quelle orientation. Cela impose le respect de masse et de dimensions relativement réduites et un système entièrement étanche.

La **production annuelle mondiale d'accumulateurs portables dépasse 2 milliards et croît de plus de 10 % par an.**

Les principales **applications** sont la téléphonie, les applications domestiques, les ordinateurs portables, l'outillage électroportatif, la vidéo, le modélisme et les jouets.

## 1. Principe de l'accumulateur

L'accumulateur est un dipôle polarisé. Le pôle positif et le pôle négatif sont toujours bien identifiés. Entre les deux pôles, la continuité électrique est assurée par un premier système conducteur électronique, puis un système conducteur ionique et à nouveau un système conducteur électronique.

L'association en série des deux jonctions électronique-ionique ou électrode-électrolyte constitue le cœur du système. Chacune des jonctions est polarisée (différence de potentiel  $E$ ), et est le siège d'une réaction d'oxydoréduction (quantité de courant  $nF$ ).

Le produit de ces deux grandeurs est l'**énergie électrique**.

### 1.1 Énergie électrique et énergie chimique

L'énergie électrique provient de l'énergie chimique.

■ Pour une mole de réactif, l'enthalpie libre des réactions mises en jeu, soit  $\Delta G$ , est alors :

$$\Delta G = -nF E^0 \quad (1)$$

avec  $n$  nombre d'électrons échangés,  
 $F = 1 \text{ faraday} = 96\,500 \text{ C}$ ,  
 $E^0$  (v) potentiel d'équilibre aux bornes de l'accumulateur.

La mesure de la tension d'équilibre (§ 1.2.1) est en fait, la mesure la plus commode et la plus précise de  $\Delta G$ .

■ D'autre part, on a :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

avec  $T$  température thermodynamique,  
 $\Delta H$  variation d'enthalpie,  
 $\Delta S$  variation d'entropie.

L'équation (2) permet de décrire le comportement thermique d'une réaction électrochimique (1).

En particulier, la tension appelée, par la suite, tension de chaleur nulle :

$$E_{cn} = -\Delta H/nF$$

correspond à  $\Delta S = 0$ . C'est la tension pour laquelle la chaleur échangée par la réaction électrochimique est nulle. Quand la

tension des électrodes en charge est inférieure, le système est endothermique, quand elle est supérieure, il est exothermique. En décharge, c'est l'inverse.

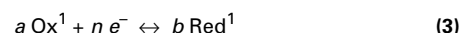
### 1.2 Tension de l'accumulateur

La tension est un terme de l'énergie électrique (§ 1.1). Elle peut être définie en considérant d'abord la valeur d'équilibre (sans débit de courant), puis la perturbation apportée hors équilibre (charge ou décharge).

La tension à l'équilibre d'un accumulateur est la somme de la tension de ses deux jonctions. La tension d'une jonction résulte de la modification de la répartition des charges positives et négatives de part et d'autre de la surface de séparation entre l'électrode et l'électrolyte.

#### 1.2.1 Tension à l'équilibre d'une jonction

■ La **tension  $E_{eq}^1$  à l'équilibre**, dans le cas d'une jonction qui ne débite pas de courant :



suit la formule de Nernst :

$$E_{eq}^1 = E_0^1 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{Ox}^1]^a}{[\text{Red}^1]^b} \right) \quad (4)$$

où  $[\text{Ox}^1]$  et  $[\text{Red}^1]$  sont les activités des espèces oxydées et réduites de l'équilibre (3),  $e$  la charge de l'électron,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $E_0^1$  le potentiel standard de l'équilibre à la température normale.

Il s'agit, en fait, de l'égalité du potentiel chimique  $\{RT \ln [\text{Ox}^a/\text{Red}^b]\}$  et de l'énergie électrique  $\{nFE\}$ .

■ La **mesure de la tension d'électrode** ne peut être réalisée qu'en comparaison avec une autre électrode. On ne sait mesurer les différences de potentiel que pour des conducteurs de même nature soit électroniques, soit ioniques.

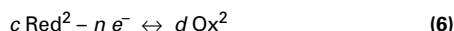
Par **convention**, l'origine des potentiels ( $E_0 = 0 \text{ V}$ ) est celle de l'électrode normale à hydrogène, potentiel d'un fil de platine platiné en contact avec l'hydrogène  $\text{H}_2$  à la pression de 1 bar et un acide molaire ( $[\text{H}^+] = 1$  ou  $\text{pH} = 0$ ) à la température de 25 °C.

Le signe de la tension suivant le sens de la réaction électrochimique a aussi été choisi par convention.

Pour un couple d'électrodes, il suffit de faire la différence des tensions des deux jonctions, car ces dernières sont associées en opposition :

$$E_{eq}^{1-2} = E_0^1 - E_0^2 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Ox^1]^a [Red^2]^c}{[Red^1]^b [Ox^2]^d} \right) \quad (5)$$

si l'équilibre à la seconde électrode est :



Le nombre total d'électrons échangés par les deux systèmes doit être le même.

L'expression (5) est généralement formulée avec le logarithme décimal pour la compatibilité avec les notions de pH et de  $pK_a$  (constante d'équilibre logarithmique du bilan des réactions (3) et (6)). Un facteur 2,3 apparaît alors et la constante devant le logarithme décimal vaut 0,059 V pour  $n = 1$ .

Même sans courant, la tension varie avec l'activité chimique et la température.

Les conventions de tension adoptées sont telles que plus l'espèce chimique de l'électrode sera oxydable (réducteur plus fort, par exemple le lithium métal), plus le potentiel sera bas, plus elle sera réductible (oxydant plus fort, par exemple le fluor), plus le potentiel sera élevé.

■ Les **couples d'oxydoréduction** seront sélectionnés pour permettre d'observer la plus grande différence de potentiel sans réduire ou oxyder le solvant ou les ions de l'électrolyte. Pour les couples usuels, la fenêtre de potentiel pratique ainsi autorisée est constituée d'une partie stable du point de vue thermodynamique, prolongée le plus souvent d'une partie instable où la cinétique d'oxydation ou de réduction est suffisamment lente pour être négligée pour des conditions normales d'utilisation et de stockage.

**Exemple :** l'eau présente une fenêtre de potentiel thermodynamique de 1,23 V à température normale.

En milieu acide, les accumulateurs au plomb fonctionnent sur une fenêtre de potentiel pratique de l'ordre de 2,1 V, grâce à la cinétique très lente de l'électrolyse de l'eau sur le plomb.

En milieu alcalin, les accumulateurs Ni Cd fonctionnent à une tension qui peut atteindre 1,5 V en charge, grâce à la lenteur de la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène sur l'électrode positive et de la réaction de réduction en hydrogène sur l'électrode négative.

La sélection du meilleur couple compatible avec un solvant est finalement déterminée par des considérations cinétiques. Il faut donc évaluer la cinétique réelle des réactions possibles pour tous les constituants des électrodes et de l'électrolyte.

■ La **variation de la tension d'équilibre** avec la température  $\theta$  est liée à l'entropie suivant :

$$\frac{\Delta E_{eq}^0}{\Delta \theta} = \frac{\Delta S}{nF} \quad (7)$$

Une bonne façon d'évaluer l'entropie est la mesure de la variation du potentiel d'équilibre avec la température.

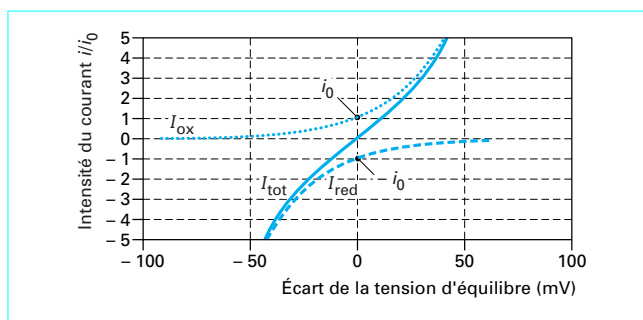


Figure 1 – Variation du courant pour une réaction électrochimique rapide

## 1.2.2 Tension de l'accumulateur hors équilibre

Lorsque l'accumulateur est parcouru par un courant, la tension s'écarte de la tension d'équilibre définie au paragraphe 1.2.1. Suivant le couple électrochimique, on observe des tensions différentes. Le tableau 1 donne les tensions nominales voisines des tensions moyennes en décharge « normale ».

On distinguera deux perturbations de la tension d'équilibre lorsque l'accumulateur est parcouru par un courant continu dans un état de charge donné ; il s'agit des écarts à la tension d'équilibre dus :

- à la réaction électrochimique :  $\Delta E_p$  ;
- à la résistance électrique (électronique et ionique) :  $\Delta E_r$ .

On obtient :

$$E = E_{eq} + \Delta E_p + \Delta E_r \quad (8)$$

### 1.2.2.1 Écart à la tension d'équilibre dû à la réaction électrochimique

La réaction électrochimique d'une jonction est en fait un équilibre d'oxydation-réduction. À l'équilibre, un courant d'oxydation  $i_0$  est strictement opposé à un courant de réduction  $-i_0$  (figure 1). Le courant  $i_0$  est appelé **courant d'échange**.

■ Quand on impose une intensité de courant  $I_{tot}$  non négligeable devant  $i_0$ , cette intensité  $I_{tot}$  et l'écart à la tension d'équilibre  $\Delta E_p$  sont liés par une **loi logarithmique** représentée sur la figure 1. La courbe  $I_{tot}$  peut être décomposée en une somme de deux branches :

- une branche anodique  $I_{ox}$  ( $I_{ox} > 0$ ) ;
- une branche cathodique  $I_{red}$  ( $I_{red} < 0$ ).

La branche anodique correspond à une réaction irréversible d'oxydation. Elle est décrite par l'**équation de Tafel** :

$$\Delta E_p = 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \lg \left( \frac{I - i_0}{i_0} \right) \quad (9)$$

$\alpha$ , appelé coefficient d'échange, est compris entre 0 et 1.

La branche cathodique suit une loi similaire mais  $\alpha$  est remplacé par  $(\alpha - 1)$ .

Pour un accumulateur, on observe la perturbation pour chacune des deux électrodes.

Tableau 1 – Tension nominale des principaux couples des accumulateurs portables

Couple	PbO <sub>2</sub> /Pb	NiOOH/Cd	NiOOH/MH	LiCoO <sub>2</sub> /LiC <sub>6</sub>
Électrolyte	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /eau	KOH/eau	KOH/eau	LiPF <sub>6</sub> /alkylcarbonate
Tension nominale (V)	2,0	1,20	1,20	3,6 ou 3,7

■ Cet effet logarithmique est **prépondérant** devant l'effet ohmique linéaire (§ 1.2.2.2) pour les **petits courants**. Il est de quelques dizaines de millivolts et provoque une réduction de la tension de l'accumulateur en décharge et une augmentation en charge (l'électrode positive est, en décharge, une cathode et l'électrode négative une anode).

### 1.2.2.2 Écart à la tension d'équilibre dû à la résistance électrique

La tension est également soumise à une perte suivant la loi d'Ohm (**loi linéaire**). Le terme résistif est la somme de toutes les résistances électroniques et ioniques :

$$\Delta E_r = -rI \quad (10)$$

$r$  étant appelée résistance interne.

■ Cet effet ohmique linéaire s'ajoute à la perturbation logarithmique (§ 1.2.2.1), et devient **prépondérant** pour les **courants plus forts**.

On mesure souvent la résistance interne en effectuant un créneau de courant  $\Delta I$  (par exemple entre les régimes de capacité  $C/2$  et  $2C$ , § 1.4) qui provoque une variation de tension  $\Delta E$ . Alors :

$$r = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (11)$$

La résistance interne, mesurée en milliohms, change bien entendu suivant la constitution des accumulateurs. Elle décroît lorsque la taille de l'accumulateur augmente.

Comme au paragraphe précédent l'effet dû à la résistance électrique est une réduction de la tension en décharge et une augmentation en charge. Il s'agit bien d'un effet pénalisant le rendement énergétique.

■ Les termes résistifs électronique et ionique évoluent différemment avec la température.

- Le **terme électronique** croît linéairement mais sa variation peut être négligée devant celle du terme ionique dans les conditions normales d'utilisation.

- Le **terme ionique** décroît au contraire quand la température augmente. Il augmente donc quand la température décroît et devient très limitant à basse température. Il peut, en outre, subir une discontinuité si l'on s'approche de la température de solidification de l'électrolyte pour les électrolytes liquides ou de la température de transition vitreuse pour les gels.

Pour une capacité donnée (§ 1.3) c'est-à-dire sans changement de la quantité totale de matières actives, l'augmentation de la surface des électrodes (et donc du séparateur) conduit à une réduction pratiquement proportionnelle du terme ionique. Les accumulateurs de haute puissance présentent ainsi des électrodes de plus grande surface que les accumulateurs des autres séries.

- Pour ne pas pénaliser le terme électronique, on est conduit à augmenter le nombre de connexions sur la longueur des électrodes et à optimiser leur section et leur nature.

Ces adaptations ne peuvent pas être réalisées en réduisant seulement le volume libre disponible à l'intérieur du boîtier. Elles conduisent généralement à remplacer une partie de la matière active par d'autres constituants (séparateur, électrolyte, supports d'électrodes) et, par conséquent, réduire la capacité. Il existe ainsi un compromis entre la puissance et l'énergie.

### 1.2.2.3 Autres écarts sur la tension

À plus forts régimes, d'autres limitations peuvent entrer en jeu.

■ Le transport des ions vers les surfaces actives des électrodes peut ne pas être assez rapide et leur concentration peut alors chuter entraînant une baisse brutale de la tension selon les lois du paragraphe 1.2.1. Ce phénomène limite davantage les batteries au

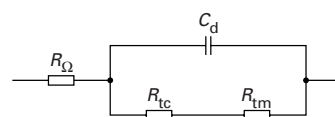


Figure 2 – Circuit équivalent de l'impédance complexe

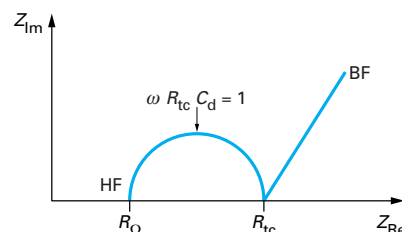


Figure 3 – Représentation de l'impédance complexe

lithium-ion que les batteries alcalines. Dans tous les cas, les basses températures font également apparaître une limitation de ce type.

■ Les conducteurs électroniques peuvent subir un échauffement très excessif et ne plus présenter une résistance constante. On peut ainsi porter au rouge les connexions d'un accumulateur complètement chargé mis en court-circuit.

Ces modes de fonctionnement sont abusifs et conduisent à une dégradation rapide des accumulateurs, l'énergie chimique est plus convertie en chaleur et moins en énergie électrique.

### 1.2.2.4 Impédance complexe

Il ne s'agit plus, comme dans les trois paragraphes précédents, du passage d'un courant continu mais du passage d'un courant alternatif dans l'accumulateur.

■ Le **circuit équivalent** est donné par la figure 2.

$R_Ω$  est la résistance ohmique, somme de la résistance électronique des différents conducteurs et de la résistance ionique de l'électrolyte ; on l'observe à haute fréquence (plus de 1 000 Hz).

$R_{tc}$  est la résistance de transfert de charge ; on l'observe aux fréquences intermédiaires et elle correspond aux réactions électrochimiques.

$Z_{tm}$  est l'impédance de transfert de masse ; on l'observe aux fréquences les plus basses (moins de 1 Hz).

$C_d$  est la capacité de double couche ; elle correspond à la création de charge à la frontière entre la matière active et l'électrolyte.

■ L'**impédance complexe** est alors représentée par un (ou plusieurs) demi-cercle(s) et une branche inclinée (figure 3).

Les différentes boucles correspondent aux réactions électrochimiques aux électrodes et, éventuellement, à la création de fines couches de passivation aux électrodes. Toutefois, l'arc de cercle est légèrement aplati. Cet effet est lié à la porosité des électrodes.

La fréquence de la résonance :

$$f = \frac{\omega}{2\pi}$$

pour :

$$R_{tc} C_d \omega = 1$$

est voisine de quelques centaines de hertz et les capacités de l'ordre du farad.

La branche inclinée n'est pas strictement linéaire.

Pour un accumulateur, l'impédance complexe ( $R_{tc}$  et  $C_d$ ) change suivant la technologie, la température, l'état de charge, le régime continu éventuellement surimposé et le vieillissement. Son exploitation est donc souvent délicate du fait de ces évolutions, mais il reste un effet de filtrage parfois mis à profit.

### 1.3 Quantité de courant

La quantité de courant est un autre terme de l'énergie électrique (§ 1.1). Elle correspond à la fourniture d'une certaine intensité de courant pendant un certain temps. Elle est couramment appelée **capacité**.

■ Les **réactions électrochimiques** à chaque jonction, fournissent les charges électriques (électrons et ions) nécessaires. L'anode est, par définition, le siège d'une réaction d'oxydation et la cathode celui d'une réduction. Dans une oxydation, le système chimique perd des électrons, alors que, dans une réduction, il en gagne. Le nombre d'électrons perdus à l'anode pendant un temps donné est égal au nombre d'électrons gagnés à la cathode.

L'électrode reliée au pôle positif est anode en charge et cathode en décharge. De même, l'électrode reliée au pôle négatif est cathode en charge et anode en décharge.

Il est indispensable que des ions traversent l'électrolyte pour transporter le courant d'une électrode à l'autre. Cation porteur de charge positive et anion porteur de charge négative doivent être mobiles indépendamment. S'ils restent groupés dans une association neutre, le courant ne passera pas dans l'électrolyte. Les ions qui ne réagissent pas aux électrodes contribuent aussi au transport du courant dans l'électrolyte.

■ La quantité de courant pouvant être restituée par un accumulateur est limitée par la quantité de **matière active** disponible. L'électrode qui peut échanger la plus faible quantité de courant (c'est-à-dire le moins d'électrons) limite le système. On est donc amené à équilibrer la quantité de matière active pour que les quantités de courant libérées par chacune des deux réactions d'oxydoréduction soient voisines. Cet équilibrage doit tenir compte des conditions initiales en charge et en décharge et aussi du comportement suivant la température et les vieillissements respectifs des deux polarités.

Suivant l'espèce chimique active, on peut calculer le rendement théorique de la réaction électrochimique. Il suffit de connaître le nombre d'électrons échangés par mole du réactif et la masse. Toutefois les **valeurs pratiques** sont assez différentes (tableaux 2 et 3).

Le **rendement faradique** est le rendement en quantité de courant (un faraday vaut 96 500 C ou 26,8 Ah).

L'**énergie** plus élevée des couples au lithium-carbone est acquise par la tension et non par le rendement faradique massique.

À titre de comparaison, le lithium-métal affiche un rendement théorique de 3 862 mAh/g. Dans ce cas, le gain d'énergie résulte à la fois de la tension et du rendement faradique.

On constate l'écart considérable entre le **rendement** théorique et même pratique d'une électrode (tableau 3) et le rendement du système (tableau 2). Le système est limité par l'électrode la plus faible et pénalisé par la somme des masses des constituants non réactifs mais indispensables (boîtier, séparateur, conducteurs électroniques et ioniques...). L'optimisation des accumulateurs de ce point de vue consiste à minimiser la quantité de matière inactive et à libérer ainsi du volume pour davantage de matières actives sans cesser d'assurer les fonctions nécessaires pour les autres constituants inactifs électrochimiquement : étanchéité, robustesse mécanique, isolement électronique des polarités, conductivité, sécurité, aptitude ou recyclage des matériaux...

Lorsque l'on gagne sur le rendement d'une seule électrode, le gain au niveau du système est ainsi divisé par environ 2 par le simple fait d'avoir à équilibrer l'autre électrode.

■ La **quantité de courant** que peut restituer un accumulateur dépend des conditions. Elle est liée à la plus ou moins grande disponibilité de la matière active selon l'utilisation et le vieillissement de l'accumulateur. Cet aspect sera abordé lors de la description des différentes technologies d'accumulateurs.

La quantité de courant est mesurée en intégrant le courant entre les états de pleine charge et de décharge maximale.

Dans les tests de contrôle, on pratique généralement des décharges à intensité de courant constante. Dans ce cas, la quantité de courant est :

$$Q = I t \quad (12)$$

où  $I$  est le courant en ampères ou milliampères et  $t$  le temps en heures pour une capacité  $C$  en ampères-heures (Ah) ou en milliampères-heures (mAh).

Le coulomb n'est pas une unité utilisée par les fabricants d'accumulateurs. L'ampère-heure vaut 3 600 coulombs.

**Tableau 2 – Rendements faradiques et énergies pratiques de différents accumulateurs portables**

Couple .....	PbO <sub>2</sub> /Pb	NiOOH/Cd	NiOOH/MH	LiCoO <sub>2</sub> /LiC <sub>6</sub>
Rendement faradique pratique ..... (mAh/g <sub>accumulateur</sub> )	7 à 20	30 à 50	45 à 60	25 à 40
Tension ..... (V)	2,0	1,2	1,2	3,6
Énergie pratique ..... (Wh/kg <sub>accumulateur</sub> )	15 à 40	40 à 60	60 à 90	90 à 140

**Tableau 3 – Rendements faradiques de différentes matières actives positives pour accumulateurs portables**

Cathode .....	PbO <sub>2</sub>	NiOOH	LiCoO <sub>2</sub>
Masse molaire ..... (g)	241	93	100
Nombre d'électrons théorique/pratique .....	2/1,4	1/0,95	1/0,55
Rendement faradique théorique/pratique ..... (mAh/g <sub>matière active</sub> )	222/150	289/270	268/155



Dans les normes CEI applicables aux différents types d'accumulateurs (par exemple CEI 60285 pour les accumulateurs Ni Cd), on définit la capacité d'un accumulateur pour une décharge complète en 5 h. La capacité est notée  $C_5$  (rarement) ou  $C$  (généralement).

## 1.4 Notations usuelles des régimes de fonctionnement

On note habituellement le régime de fonctionnement en multiple ou sous-multiple de la capacité exprimée par  $C$ .

Le régime de fonctionnement, par abus de langage, est ainsi exprimé pour une décharge en 5 h par :

$$0,2C \text{ ou } \frac{C}{5} A$$

Il s'agit d'un courant exprimé en A (ou mA) de même valeur que la capacité exprimée en Ah (ou mAh).

En fait, le régime de fonctionnement est souvent exprimé  $0,2 C$  ou  $\frac{C}{5}$  sans faire figurer A. Cette notation permet de représenter, sur une même figure, les courbes caractéristiques de la tension en fonction du temps pour différents régimes de décharge d'une famille homogène d'accumulateurs.

Il ne faut pas confondre  $C$  (rarement notée  $C_n$ ) la capacité définie en une décharge de  $n$  heures exprimée en Ah (ou mAh) et  $C/m$  le régime constant de décharge en  $m$  heures exprimé en A (ou mA). C'est plus le contexte que la notation formelle qui permet d'identifier de quelle grandeur on parle.

Ainsi, pour un accumulateur de capacité  $C$  égale à 1 Ah, un régime de  $C$  correspond à 1 A.

## 1.5 Conservation de la charge et autodécharge

Un accumulateur stocké ne conserve pas 100 % de son état de charge.

Quand il est laissé au repos, il perd progressivement une partie de la capacité chargée. La part réversible de cette perte est appelée **autodécharge**. Elle dépend souvent de réactions secondaires et, pour un couple donné, peut varier de façon importante suivant la technologie.

Les réactions d'autodécharge sont activées par la température et doublent leur vitesse quand la température augmente de 10 à 20 °C. Elles peuvent correspondre :

- à l'instabilité de l'électrolyte au contact des matières actives ; on a vu que la stabilité électrochimique n'était en général pas réalisée pour les couples usuels (§ 1.2.2.3) ;
- à des espèces chimiques qui font la navette entre les deux polarités ; l'électrode positive oxyde la navette et l'électrode négative la réduit ;
- enfin, à la résistance d'isolement électronique du séparateur ; cet isolement peut considérablement chuter si une métallisation se produit en vieillissement.

## 1.6 Effet mémoire

L'effet mémoire est une réduction de la performance observée lors d'une utilisation occasionnelle plus exigeante que l'utilisation demandée auparavant de façon répétitive. Par exemple, une batte-

rie effectue habituellement des décharges de 60 % de sa capacité et l'on demande une décharge complète.

La matière active, qui n'a pas travaillé depuis longtemps et que l'on veut solliciter, peut se trouver dans un état différent et ne pas fonctionner à la tension attendue. Suivant la technologie des accumulateurs, on peut observer des effets mémoires différents (§ 2.3.2.7.1).

L'effet mémoire est effacé par une décharge complète à régime lent. Il est préférable d'effectuer, au préalable, une charge complète (et même prolongée à régime lent) pour que les accumulateurs de la batterie soient dans le même état de charge.

Une cause fréquente d'autonomie réduite est le déséquilibre de l'état de charge des accumulateurs constituant la batterie, surtout dans le cas de stockage entre les utilisations et de charge rapide, et non l'effet mémoire.

## 1.7 Puissance électrique

La puissance électrique est le produit :

$$P = EI \quad (13)$$

Pour un état de charge donné, l'expression de la tension selon la loi d'Ohm décrit bien le système dans la zone de fonctionnement normal.

En posant :

$$E' = E_{eq} + \Delta E_p$$

et en combinant cette équation aux relations (8) et (10), on obtient :

$$P = E'I - rI^2 \quad (14)$$

Cette puissance atteint théoriquement son maximum pour :

$$I = \frac{E'}{2r} \quad (15)$$

et, pour ce courant,  $E$  vaut  $\frac{E'}{2}$ .

La **puissance maximale** serait donc obtenue pour une décharge où la tension vaut environ la moitié de la tension à vide.

En fait, un tel régime peut excéder le régime maximal supporté par les connexions internes et  $r$  augmente sensiblement. On n'est pas dans des conditions normales d'utilisation.

**Exemple** : pour un accumulateur Ni Cd de haute puissance et de capacité  $C = 1,3 \text{ Ah}$  ;  $E' = 1,2 \text{ V}$  et  $r = 5 \text{ m}\Omega$ , l'équation (15) donne :

$$I_{pmax} = 120 \text{ A}$$

À ce régime, les connexions sont portées au rouge et le courant ne dépasse pas 100 A.

La durée de vie de l'accumulateur est affectée par de telles conditions. La correction de la polarisation  $\Delta E_p$  due à la cinétique électrochimique [relation (9)] est négligeable dans le cas des accumulateurs alcalins à une température suffisamment élevée.

Dans les cas où la cinétique électrochimique limite le phénomène, la tension chute brutalement (« puits » de tension). La puissance électrique restituée est alors sensiblement plus faible que prévue ci-dessus. On observe ce phénomène en particulier à basse température.

Le régime de puissance maximale est le régime maximal que l'on pourrait envisager pour un accumulateur. Si on dépasse ce régime, l'énergie est en majeure partie transformée en chaleur. Mais, on l'a vu (§ 1.2.2.3), il est déconseillé d'atteindre ce régime même pour des pointes de décharge brèves, car cela conduit à un

rendement énergétique médiocre et à un fort échauffement provoquant le vieillissement rapide de l'accumulateur.

Si l'on **décharge** l'accumulateur à **tension nulle**, c'est-à-dire en le mettant en court-circuit, la puissance électrique délivrée à l'extérieur est nulle. L'énergie électrique est en fait transformée en chaleur dans l'accumulateur. L'échauffement peut dépasser 200 °C pour les accumulateurs les plus énergétiques. Le courant est environ le double du courant de puissance maximale.

Outre la destruction de l'accumulateur, les risques de brûlures, de surpression et de rejet de vapeurs corrosives brûlantes sont réels. Des **dispositifs de sécurité** existent généralement au niveau de la batterie ou même, dans certains cas, des accumulateurs, pour interrompre le circuit en cas de courants trop élevés.

Il ne faut pas réaliser ce genre de décharges qui sont destructrices pour les accumulateurs et présentent de réels risques de sécurité.

## 1.8 Différents couples d'accumulateurs portables

Les principaux couples utilisés en accumulateurs portables sont :

- le nickel-cadmium (§ 2) ;
- le nickel-métal hydrure (§ 3) ;
- le lithium-ion à électrolyte liquide ou sa variante à électrolyte polymère (§ 4) ;
- le plomb étanche (§ 5).

## 1.9 Pack batterie

■ Les accumulateurs sont très souvent assemblés en batterie où ils sont en **montage série**.

Les tensions s'ajoutent et peuvent être ajustées près de la valeur requise pour obtenir l'énergie désirée sans régimes trop élevés. La capacité est, par contre, limitée par l'accumulateur le plus faible ; il faut utiliser des accumulateurs homogènes.

La figure 4 montre des exemples de packs batterie pour des accumulateurs cylindriques.

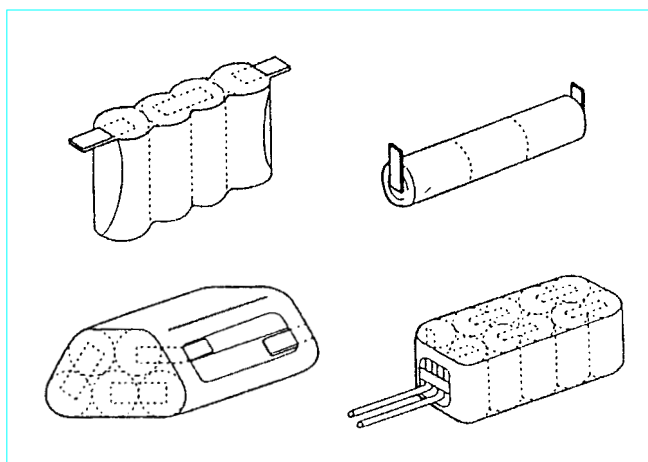


Figure 4 – Exemples de packs batterie

■ Les assemblages en **montage parallèle** sont plus limités.

Dans ce montage, la tension est inchangée aux bornes et les capacités s'ajoutent, mais il peut naître des déséquilibres entre les branches. Il est préférable de limiter le nombre de branches en parallèle à 2 ou 3.

Pour obtenir la capacité requise, il est préférable d'utiliser des accumulateurs de plus forte capacité plutôt que de les associer en parallèle.

## 1.10 Sécurité

Les règles d'utilisation et les limitations sont indiquées par les fabricants et doivent être observées scrupuleusement.

L'énergie et la puissance d'un accumulateur sont largement suffisantes pour occasionner des dommages aux biens ou aux personnes. Il ne faut pas uniquement tenir compte de l'énergie électrique emmagasinée, mais aussi de la pression et de la nature des gaz qui peuvent s'être accumulés dans le boîtier. Des procédures officielles de tests en utilisation normale ou abusive existent. Elles sont appliquées par les fabricants.

De manière générale, sans restreindre en rien les autres recommandations des fabricants ni être exhaustif, on doit prendre les **précautions** suivantes :

- ne pas placer la batterie près d'une source de chaleur ;
- ne pas confiner les accumulateurs dans un boîtier ou dans une enceinte complètement étanche ; un dégagement de gaz est toujours possible ;
- ne pas souder à l'étain des fils directement sur un accumulateur ; il faut utiliser une connexion soudée électriquement par point, puis rapporter le fil sur cette connexion ;
- ne pas démonter les accumulateurs ; l'électrolyte est corrosif ; certaines matières actives exposées à l'air peuvent s'enflammer ;
- ne pas court-circuiter les batteries ; l'échauffement peut provoquer des brûlures et/ou détruire la batterie ;
- ne pas jeter au feu une batterie ou un accumulateur.

## 2. Accumulateurs au nickel-cadmium : Ni Cd

### 2.1 Généralités

Ces accumulateurs, dans leur version portable, sont apparus dans les années 1950 après la découverte, par Neumann en Europe, du fonctionnement en mode étanche sur le principe de la recombinaison de l'oxygène (§ 2.3.1.2). Ce **mode de fonctionnement** a été appliqué avec des électrodes frittées, inventées par Schlecht et Ackermann en Allemagne avant la Seconde Guerre mondiale. Ils ont d'abord été développés en Europe et aux États-Unis, puis au Japon, qui est devenu le principal producteur mondial, et enfin dans le Sud-Est asiatique, où d'importants moyens de production ont aussi été mis en place.

■ Ils ont connu un fort développement avec des **utilisations** variées concernant les nombreux domaines où une source d'énergie électrique portable est requise soit en cyclage où les cycles de charges et de décharges se succèdent, soit en secours où l'accumulateur est maintenu chargé la plupart du temps et ne fournit que quelques décharges occasionnelles.

Ils restent de nos jours les mieux adaptés dans les applications qui demandent une **forte puissance** (outils portables par exemple) ou une **température** relativement **élevée** (blocs autonomes d'éclairage de sécurité). Ils restent compétitifs avec d'autres couples pour





Figure 5 – Accumulateurs Ni Cd cylindriques et boutons

de nombreuses autres applications : téléphones sans fils, modèles réduits, rasoirs...

Ils sont **robustes** et présentent une **excellente durée** pour des conditions moins contraignantes que d’autres couples. Ils acceptent de longues **durées de stockage** et sont aptes à l’utilisation dans une plus large plage de température que les autres accumulateurs portables. Certains modèles supportent aussi des modes de charge très rapide (15 min).

Ils sont progressivement remplacés par des accumulateurs au nickel-métal hydrure (§ 3) ou au lithium (§ 4) dans les applications qui demandent une forte énergie volumique ou massive : téléphonie GSM, ordinateur portable, caméscope...

■ Ils sont généralement de **forme cylindrique** (figure 5) avec une hauteur plus grande que le diamètre. Dans le cas où le cylindre présente un diamètre supérieur à la hauteur, on parle de boutons.

Il existe aussi des accumulateurs de forme **parallélépipédique**. Dans ce cas, l’épaisseur est faible de façon à présenter un encombrement réduit comparé aux formats cylindriques de même énergie. L’énergie massique est légèrement pénalisée par un boîtier aux parois plus épaisses et de plus grande surface pour le même volume interne. À énergie identique, ces accumulateurs sont plus chers du fait de la plus grande complexité de l’assemblage du faisceau d’électrodes et du boîtier. Ce type d’accumulateur est maintenant plus répandu en nickel-métal hydrure et en lithium-ion.

2.2 Normalisation internationale applicable

On trouvera dans le fascicule [Doc. E 2 140] *Pour en savoir plus*, les principales normes applicables aux accumulateurs Ni Cd portables.

2.2.1 Nomenclature et dimensions

La norme CEI 60285 définit la nomenclature et les dimensions des accumulateurs cylindriques (tableau 4). Toutefois, elle est moins utilisée que la norme ANSI C 18-2, ou même la norme CEI 86 des piles pour les formats où cette dernière est applicable.

Un accumulateur AA, selon la norme ANSI C 18-2 est désigné KR 15/51 selon la norme CEI 60285. Les deux nombres représentent le **diamètre** et la **hauteur**, exprimés en millimètres.

Le tableau 4 n’est pas exhaustif. Il existe d’autres diamètres et d’autres hauteurs qui ne coïncident pas nécessairement avec les formats des piles. Suivant les fabricants, de légères différences dans les dimensions sont observées pour la même désignation. Les valeurs du tableau 4 sont données à titre indicatif et il faut se reporter aux catalogues et notices de chaque fabricant pour ne pas se heurter à des problèmes d’encombrement si les dimensions doivent être définies au plus juste. D’autre part, le diamètre maximal de la pile R20 est 34,2 et non 33.

■ La forme et le dépassement du **plot positif** sont également souvent différents entre les piles et les accumulateurs. La norme CEI 86 définit le diamètre et la hauteur du plot positif. La norme CEI 60285 ne les définit que pour les formats correspondant aux piles. Les dimensions du plot des accumulateurs sont souvent adaptées pour souder des connexions permettant le passage de courants élevés et pour optimiser le volume des batteries. Une grande partie des accumulateurs est en effet montée en batteries non démontables où les connexions sont soudées.

■ Pour la norme ANSI, une fraction peut précéder les lettres du format. Il s’agit d’un **facteur multiplicateur** (arrondi) sur la hauteur.

■ **Exemple** : le 4/5A est un format de même diamètre que le format A, mais de hauteur 42 ou 43 mm.

■ Les **accumulateurs boutons** sont définis par la norme CEI 509.

Tableau 4 – Exemple de nomenclatures, dimensions et énergies des accumulateurs portables au Ni Cd						
Désignation	CEI 60285	KR 11/45 ou KR 03	KR 15/51 ou KR 6	KR 17/50	KR 23/43	KR 33/62
	ANSI C 18-2 [USA et Japon] (pile)	AAA	AA	A	SC (ou Cs)	D
	CEI 86 (pile)	R03	R6			R20
Hauteur maximale..... (mm)		44,5	50,5	50	43	61,5
Diamètre maximal..... (mm)		10,5	14,5	17	23	33
Capacité..... (Ah)		0,25	1	1,6	2	5,5
Énergie	..... (Wh)	0,30	1,25	2	2,4	6,6
	..... (Wh/kg)	28	57	61	42	46
	○ ..... (Wh/L)	81	150	166	140	131
	□ ..... (Wh/L)	64	118	131	110	103
○ Volume du cylindre. □ Volume du parallélépipède dans lequel est inscrit le cylindre (assemblage en batterie avec des accumulateurs côte à côte).						

## 2.2.2 Capacité et énergie

Les capacités indiquées dans le tableau 4, correspondent à des séries de forte énergie quand elles existent. Sinon, il s'agit de séries standards de moindre énergie. L'écart peut être important.

**Exemple** : un AA standard peut être défini à 0,6 Ah soit une énergie de 0,75 Wh au lieu de 1 Ah soit 1,25 Wh pour les séries de plus haute énergie.

La capacité **CEI** est définie pour des régimes de décharge en 5 h et une tension d'arrêt de 1,0 V. Par ailleurs, la norme **ANSI** définit la capacité en 1 h.

Les capacités disponibles varient entre quelques dizaines de milliampères-heures et 10 Ah.

Pour un régime de C/5, la tension à mi-décharge est voisine de 1,25 V, à température normale.

## 2.3 Description de l'accumulateur Ni Cd

### 2.3.1 Constitution

L'**accumulateur Ni Cd** est constitué par :

— une électrode positive constituée par le couple :

hydroxyde de nickel/oxyhydroxyde de nickel ;

— une électrode négative constituée par le couple :

hydroxyde de cadmium/cadmium-métal ;

— un séparateur en matériau non tissé de polyamide ou de polyoléfine placé entre les électrodes ; il les isole électriquement, mais permet le passage des ions, de l'eau et de l'oxygène ;

— un électrolyte alcalin, solution aqueuse concentrée (de l'ordre de 6 à 8 M, M molarité : nombre de moles par litre) de potasse (KOH) ou de soude (NaOH) additionnée ou non de lithine (LiOH), imprégné dans les trois constituants précédents ;

— un boîtier étanche bipolaire, muni d'une soupape de sécurité réversible pour les accumulateurs cylindriques ou parallélépipédiques et irréversible pour les boutons (§ 2.3.2.3) ; la soupape de sécurité réversible est du côté de la polarité positive.

### 2.3.2 Réactions électrochimiques

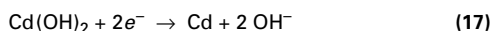
#### 2.3.2.1 Charge et décharge des matières actives

■ Les réactions de **charge** sont :

— pour l'électrode positive :



— pour l'électrode négative :



— avec un bilan :



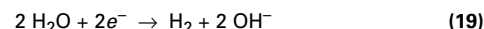
■ En **décharge**, ce sont les réactions inverses qui sont mises en œuvre.

■ Ce **bilan** fait apparaître un électrolyte presque invariant. La quantité d'ions est globalement conservée et on observe seulement une dilution modérée en charge.

La création d'eau est de 0,67 mL/Ah pour un volume d'électrolyte qui dépasse 2 mL/Ah.

#### 2.3.2.2 Fin de charge

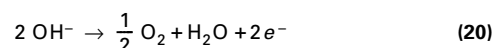
■ L'**électrode positive** limite la capacité en charge par conception. Il est en effet nécessaire que l'électrode négative présente un excédent de capacité de façon à ne pas provoquer de dégagement d'hydrogène. Il faut éviter la réaction :



La vitesse de disparition de l'hydrogène sur l'électrode positive (oxydation) est en effet beaucoup plus lente que celle de l'oxygène sur l'électrode négative (réduction). Dans le cas où l'excédent négatif est insuffisant en charge, la pression interne d'hydrogène s'élève rapidement et la fuite est inévitable si l'on n'interrompt pas ce dégagement gazeux.

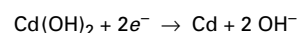
L'accumulateur est donc constitué pour favoriser, en fin de charge, la création d'oxygène, son transfert à travers le séparateur vers l'électrode négative et sa réduction en eau. Cette réaction est appelée **recombinaison**.

Vers la fin de charge sur l'électrode positive, l'électrolyte s'oxyde suivant :

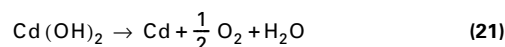


■ Sur l'**électrode négative** doit se produire, en fait, une **réduction** qui est :

— soit la charge du cadmium [relation (17)] :

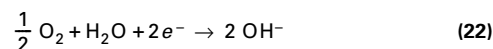


avec un bilan :



limitée par la disponibilité de l'hydroxyde de cadmium et la montée en pression d'oxygène ;

— soit la réaction de l'oxygène sur l'électrode négative qui est exactement l'inverse de la réaction d'oxydation sur l'électrode positive :



#### 2.3.2.3 Sécurité en charge

Dans le cas des réactions (20) et (22), le courant traverse l'accumulateur sans aucune conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

L'énergie électrique est intégralement transformée en chaleur, ce qui n'était pas le cas pendant la réaction de charge des matières actives ou ce qui n'est pas non plus le cas pour un accumulateur ouvert qui décompose l'eau par électrolyse. Le dégagement de chaleur peut alors provoquer une élévation de température conduisant à la dégradation de l'accumulateur et à des risques de brûlure si l'environnement ne permet pas de dissiper l'énergie ou si la charge n'est pas interrompue.

Au cas où une anomalie dans la réalisation du principe de fonctionnement en surcharge conduirait à une montée en pression anormale, les accumulateurs sont équipés d'une **soupape de sécurité** (réversible, sauf pour les boutons). Cette soupape est définie pour maintenir une pression interne compatible avec l'intégrité du boîtier. Elle doit donc s'ouvrir quand on atteint une limite supérieure et assurer un débit gazeux suffisant en relation avec le régime de charge adopté. Un accumulateur portable ne doit toutefois pas fonctionner dans ces conditions qui l'assèchent et déséquilibrent ses deux polarités (§ 2.3.2.4).

Les dispositifs de sécurité doivent être adaptés à la taille de l'accumulateur. Les énergies et puissances mises en jeu sont suffisantes pour présenter des risques vis-à-vis des biens ou des personnes.

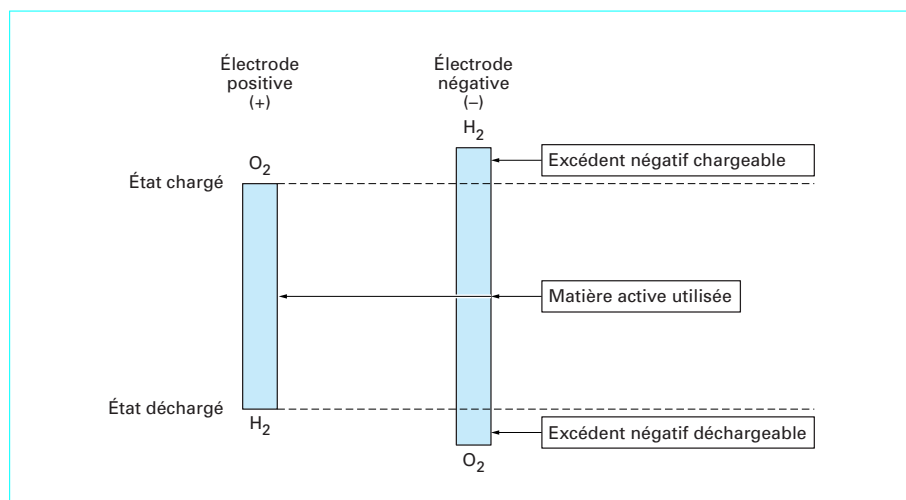


Figure 6 – Équilibre des polarités

#### 2.3.2.4 Équilibrage des capacités des électrodes

L'électrode positive limite aussi la décharge. Les accumulateurs au nickel-cadmium sont conçus à l'état neuf de telle façon que l'électrode positive soit déchargée avant l'électrode négative.

Quand l'accumulateur est fermé et fonctionne normalement, c'est-à-dire de façon étanche, les états de charge de l'électrode positive et de l'électrode négative sont couplés.

L'état d'équilibrage de charge des deux polarités est schématisé sur la figure 6.

#### 2.3.2.5 Décharge profonde

Il ne faut pas forcer la décharge au-delà de la décharge complète sinon l'hydrogène se dégage sur l'électrode positive (figure 6). La tension de l'accumulateur devient alors négative. L'hydrogène peut provoquer une surpression qui déclenche la soupape de sécurité.

Aussi, dans une **batterie**, les accumulateurs doivent être homogènes sous peine de prolonger la décharge jusqu'au dégagement d'hydrogène pour les accumulateurs les plus faibles en capacité. C'est la raison pour laquelle il ne faut pas assembler des accumulateurs usagés et des accumulateurs neufs dans une même batterie. Il est également recommandé d'ajouter des dispositifs de contrôle de tension, en certains points, pour les batteries qui comptent un nombre important d'accumulateurs (de l'ordre de 10, mais il faut se conformer aux recommandations des constructeurs), permettant de réagir en cas de déséquilibre.

Dans le **cas de boutons** à masse comprimée qui ne possèdent pas de soupapes réversibles, certains fabricants introduisent toutefois, dans l'électrode positive une **masse** dite **antipolaire**, constituée d'hydroxyde de cadmium qui se réduit en cadmium-métal et permet d'éviter le dégagement d'hydrogène et le déclenchement de la soupape irréversible. En introduisant une quantité suffisante de cette masse antipolaire, l'accumulateur peut fonctionner en recombinaison inverse de l'oxygène. Cette adaptation présente l'inconvénient de diminuer l'énergie volumique disponible du fait du volume occupé par la masse antipolaire, pour compenser un défaut de dispersion ou d'utilisation des accumulateurs.

#### 2.3.2.6 Électrode positive

##### 2.3.2.6.1 Description du fonctionnement

L'hydroxyde de nickel constituant la matière active positive, présente un rendement théorique de 289 mAh/g (base 1 F/mol). Ce

dernier est pratiquement atteint pour les modèles les plus performants (tableau 3).

Pendant la charge, l'hydroxyde de nickel libère un proton qui réagit avec l'ion hydroxyle présent dans l'électrolyte pour donner de l'eau (§ 2.3.2.1). L'hydroxyde de nickel fonctionne par désinsertion de protons en charge et insertion en décharge dans la structure hexagonale à feuillets de la matière active. Il y a toutefois une variation dimensionnelle qui conduit à un fractionnement, en particulier lors de la première charge.

En fait, l'hydroxyde de nickel ne fonctionne pas entre les valences 2 et 3, mais plutôt entre les valences 2,15 et 3,15. Ces valeurs sont données à titre indicatif, car elles dépendent de la technologie utilisée et des conditions de charge et de décharge.

■ Le **comportement aux valences supérieures** est intimement lié à la compétition entre la charge de la matière active et l'oxydation de l'électrolyte en oxygène.

- Le **rendement** de charge de l'hydroxyde de nickel présente un optimum pour un régime qui dépend de la technologie. À très faible ou très fort régime, le rendement baisse. De plus, pour fonctionner correctement, la matière active positive a besoin d'être modérément surchargée.

- En parallèle à l'effet du régime, lorsque la température s'accroît, la réaction de **dégagement d'oxygène** est favorisée au détriment de la **charge** de la matière active. Au-delà d'une certaine température, la charge devient impossible mais l'effet est réversible, et, après retour à la température normale, on peut charger la matière active sans problème particulier.

- Certains traitements sont réalisés pour accroître l'écart de potentiel entre la réaction de l'hydroxyde de nickel et le dégagement de l'oxygène et favoriser ainsi la **chargeabilité** :

- traitement de cadmiage qui augmente la surtension d'oxygène ;
- cobalt en substitution du nickel dans l'hydroxyde qui abaisse sa tension d'équilibre.

La nature de l'électrolyte permet également de modifier la chargeabilité : la soude et la lithine sont favorables pour les plus hautes températures en comparaison de la potasse qui est meilleure à basse température.

- L'hydroxyde de nickel peut aussi présenter un **gonflement** par insertion d'eau à l'état chargé (oxyhydroxyde), appelé quelquefois **effet mémoire** (§ 1.6) de l'électrode positive. La matière active peut évoluer de la forme normale  $\beta$  vers la forme  $\gamma$  (dilatée selon l'axe  $c$ ) qui présente une tension d'équilibre légèrement plus basse (donc plus stable) avec une perte maximale de 0,06 V. Quand on effectue

une charge après une décharge complète, on rétablit la forme  $\beta$  de toute la matière active.

Le gonflement peut être évité par un dopage au cadmium, au zinc ou au cobalt, substitué au nickel en solution solide dans le réseau.

Les valences supérieures à 3 de l'oxyhydroxyde  $\beta$  sont peu stables surtout à chaud. L'oxyhydroxyde de nickel au lieu d'évoluer vers la forme  $\gamma$  peut se réduire au contact de l'électrolyte et l'oxyder en libérant de l'oxygène. C'est la raison pour laquelle l'autodécharge est élevée juste après une charge complète. Après une perte assez rapide de l'ordre de 10 %, l'autodécharge se stabilise à une valeur beaucoup plus raisonnable.

■ Le **comportement aux valences inférieures** est lié à la conductivité de l'hydroxyde de nickel qui chute au point de bloquer la décharge. La limite inférieure dépend en fait de la constitution de la matière active, du réseau conducteur de l'électrode et des conditions d'utilisation ; elle atteint 2,15 pour des hydroxydes correctement cristallisés disposés dans un bon réseau conducteur et pour un régime de décharge en 5 h.

Certains traitements sont réalisés pour accroître la conduction à l'état déchargé. Il s'agit essentiellement de traitement au cobalt, soit en surface, soit en substitution du nickel dans l'hydroxyde.

Il n'a pas été possible d'augmenter la plage de fonctionnement de valences de l'hydroxyde de nickel, au moins sans pénaliser sensiblement la densité de la matière active ou la tension d'équilibre. Le bilan énergétique volumique s'est alors révélé défavorable.

### 2.3.2.6.2 Technologie

Il existe trois technologies principales pour l'électrode positive : la technologie frittée, la technologie mousse et la technologie boutons.

#### ■ Technologie frittée

C'est la plus ancienne. Dans une structure poreuse en nickel-métal obtenue par un frittage à haute température sur un support en feuilard mince d'acier perforé et nickelé, on imprègne, généralement par **voie chimique**, de l'hydroxyde de nickel. L'imprégnation est effectuée par cycles successifs comprenant une immersion dans une solution de nitrate de nickel en milieu acide, des séchages, une conversion en hydroxyde de nickel par la soude et un lavage.

Il existe aussi un procédé d'imprégnation **électrochimique** dont la matière active présente un bon rendement massique. Toutefois, il n'est pas possible d'atteindre le même remplissage volumique. Un complément par voie chimique peut être nécessaire pour obtenir une énergie volumique suffisante.

Les étapes successives de ces procédés et une corrosion partielle du nickel fritté en milieu acide conduisent à une plus grande dispersion de capacité des accumulateurs que les technologies mousse ou masse comprimée.

- L'électrode frittée présente quelques **inconvénients**.

Le principal est une énergie volumique et massique pénalisée par une quantité importante de matières inertes. La matière active occupe environ seulement 35 % du volume de l'électrode.

Un second est une autodécharge assez forte. L'autodécharge est liée à la teneur résiduelle en nitrates. Ces derniers proviennent des sels utilisés pour l'imprégnation. Ces nitrates sont solubles et constituent une navette nitrate/nitrite qui décharge les électrodes.

- Par contre, ses **qualités** sont remarquables.

La robustesse de l'électrode positive frittée est excellente. Elle peut réaliser des milliers de cycles et subir un temps de stockage long. Elle n'est pas en fait un facteur limitant la durée de vie de l'accumulateur. Le support en nickel-métal ne se corrode pas en milieu alcalin. Il se recouvre d'une couche superficielle d'oxyde qui le préserve sans nuire à la conduction électronique.

L'électrode frittée présente aussi une forte puissance liée à d'excellentes conductivités électronique et ionique. Les électrodes sont également relativement fines pour favoriser l'échange des ions. Leur épaisseur est généralement comprise entre 0,5 et 0,7 mm. La relativement faible conductivité de l'hydroxyde de nickel est compensée par une faible taille des particules, une grande proximité au support en nickel fritté, un dopage au cobalt à la fois en solution solide dans l'hydroxyde, mais aussi parfois en surface.

Enfin, on sait connecter l'électrode positive frittée par une soudure sur la tranche permettant de collecter le courant tout le long de l'électrode. Cela limite la résistance interne et est utilisé pour les applications de plus forte puissance et les accumulateurs les plus gros.

#### ■ Technologie mousse

Cette technologie a été commercialisée par Matsushita à la fin des années 1980 pour les accumulateurs de forte énergie volumique et massique. La matière active est toujours l'hydroxyde de nickel, mais sa mise en œuvre permet d'augmenter sensiblement le volume relatif de matière active qui peut ainsi dépasser 60 % en réduisant celui des autres constituants.

La structure du support est une mousse de nickel obtenue par métallisation d'une mousse de polyuréthane désoperculée. La taille des pores avant compression est de l'ordre de 400 à 500  $\mu\text{m}$ . La mousse organique est éliminée par pyrolyse après le dépôt de nickel.

- Un hydroxyde de nickel spécial sphérique et de forte densité assure un **meilleur remplissage** de la structure poreuse. Le réseau conducteur additionnel entre la matière active et le support mousse est établi par des composés du cobalt qui assurent une bonne percolation des électrons.

Ces accumulateurs ont permis d'apporter un **gain de 30 % en énergie** par rapport aux accumulateurs à électrode positive frittée. L'optimisation a été prolongée de telle façon que le gain, par rapport aux séries standards initiales, dépasse 100 % dans certains cas. Toutefois, certaines de ces améliorations pourraient être appliquées aux séries standards : par exemple l'utilisation d'un boîtier à épaisseur latérale plus mince.

Le procédé d'enduction de l'électrode positive mousse est plus simple et engendre moins de dispersion et de rejets que le procédé d'imprégnation de l'électrode frittée. Elle renferme également moins d'azote préjudiciable à la conservation de la charge.

- L'électrode mousse présente toutefois aussi certaines **limitations**.

Sa conductivité est moins bonne que celle de l'électrode frittée.

Il est également plus difficile de réaliser une soudure sur la tranche de l'électrode de façon à collecter le courant sur toute la longueur de l'électrode. Cette dernière est très généralement connectée par une languette au couvercle du boîtier et est ainsi davantage utilisée dans les petits accumulateurs où ce mode de connection ne pénalise pas trop la résistance interne et la hauteur utile de l'électrode.

Le réseau conducteur additionnel à base de composés du cobalt peut aussi présenter une instabilité, en particulier lors de stockage à l'état déchargé. Les dernières générations d'électrode positive mousse ont vu s'améliorer le comportement en stockage à l'état déchargé.

Enfin, la matière active est moins bien maintenue dans la structure que dans le cas de l'électrode frittée. La durabilité de cette technologie est ainsi moins bonne qu'en technologie frittée. Elle nécessite un bon maintien mécanique de l'électrode.

Une technologie « **fibres** » a aussi été développée. Elle présente beaucoup d'analogie avec la structure mousse, mais est notablement moins utilisée.



### ■ Technologie masse comprimée

Il s'agit d'électrodes plus épaisses, destinées à des applications où la décharge est lente. La matière active et son conducteur sont insérés dans une grille de nickel à maille fine.

On évite la présence de composés qui dégradent la conservation de charge.

Cette électrode est destinée à réaliser des charges lentes et des décharges très lentes. C'est le cas du secours de mémoire. Elle n'est adaptée ni pour des charges ou des décharges rapides, ni pour un grand nombre de cycles.

Il s'agit de **secours de mémoires** électroniques, qu'elles soient d'ordinateurs, de calculatrices, d'« organisateurs », d'automates, d'horloges, etc. Il s'agit d'une application avec de tout petits régimes de décharge pendant une longue durée. Les générateurs utilisés doivent présenter une très faible autodécharge.

#### 2.3.2.7 Électrode négative

L'électrode négative doit, bien entendu, être le siège de la réaction électrochimique hydroxyde de cadmium/cadmium-métal, mais aussi assurer la réaction de recombinaison de l'oxygène.

##### 2.3.2.7.1 Description du fonctionnement

■ Le **rendement théorique** de l'électrode est 366 mAh/g rapporté à l'hydroxyde de cadmium et 477 mAh/g rapporté au cadmium-métal. Le rendement **pratique** est sensiblement inférieur du fait du double excédent en charge et en décharge dont la somme dépasse 50 % de la capacité utile dans le meilleur cas.

■ La **matière active** de l'électrode négative fonctionne sur deux phases solides distinctes. L'une des phases est l'hydroxyde de cadmium correspondant à l'état déchargé et l'autre est le cadmium-métal correspondant à l'état chargé. Le passage d'une phase à l'autre s'effectue par dissolution-précipitation : l'intermédiaire est l'ion bicadmite  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en solution dans l'électrolyte.

La matière active change donc de site à chaque charge et décharge. Les lois de la **crystallisation** sont déterminantes pour le fonctionnement de cette électrode. Les espèces excédentaires en charge (hydroxyde) et en décharge (métal) servent aussi de germes de cristallisation évitant ainsi une modification trop rapide de la géométrie de l'électrode préjudiciable à la durée de vie ou une trop grande croissance de la taille des particules préjudiciable à la disponibilité (régimes rapides).

Les **régimes de charge** élevés (par exemple en 1 h à 20 °C) limitent le grossissement du cadmium-métal et les décharges lentes font disparaître les gros grains. La stabilité de la capacité de l'électrode négative au cadmium est favorisée par la charge rapide et la décharge lente.

Des **additifs** évitant le grossissement du cadmium sont utilisés :

— le nickel finement réparti dans la matière active est un additif actif, mais il doit être utilisé en quantité réduite pour ne pas impliquer la formation d'un alliage avec le cadmium-métal qui fait perdre environ 0,2 V ; la formation de cet alliage est favorisée par la température ; il s'agit d'effet mémoire (§ 1.6) ;

— certaines molécules comme l'alcool polyvinylique ou les dérivés cellulotiques permettent aussi de limiter le grossissement du cadmium.

Lorsque l'on effectue des **décharges** partielles répétitives, la fraction du cadmium qui ne se décharge pas devient moins disponible pour une éventuelle décharge profonde ultérieure, surtout si le régime est élevé. Il en résulte une tension de décharge plus basse pour la fraction de capacité déchargée occasionnellement. Dans ce cas, la baisse de tension dépend du régime. Il s'agit aussi d'effet mémoire.

L'hydroxyde de cadmium peut quant à lui recristalliser et grossir en stockage prolongé ou en décharge très lente. Une température élevée accroît le phénomène. C'est l'aptitude à la charge de la matière active qui est alors affectée ; on risque la fuite par montée en pression d'hydrogène. Il est ainsi déconseillé de réaliser une charge rapide après un stockage prolongé.

■ Le processus de dissolution-précipitation peut aussi conduire à la **métallisation du séparateur** par le cadmium. Cette dernière n'est pas réversible et conduit à une autodécharge élevée voire à un court-circuit. Le nombre de cycles effectués ainsi que leur profondeur et la température sont des paramètres influents de la métallisation.

Des charges pulsées, avec des temps de relaxation assez longs entre pics ou pire une légère décharge, conduisent à un grand nombre de cycles provoquant une dégradation anormalement rapide par métallisation. Cet effet peut être observé même si la quantité de courant mise en jeu à chaque impulsion paraît faible. Les modes de charge pulsée où le temps est suffisant pour la mise en œuvre de la réaction électrochimique (§ 1.2.2.4) peuvent ainsi avoir des effets catastrophiques sur la durée de vie de l'accumulateur Ni Cd.

Un cyclage thermique prolongé, par exemple lors du stockage dans un local non régulé en température, peut aussi conduire à une métallisation par dissolution-recristallisation de l'hydroxyde de cadmium par gradient thermique.

■ Comme l'hydroxyde de nickel, l'hydroxyde de cadmium n'est pas conducteur et doit être intimement associé à une structure conductrice. Le cadmium-métal peut assurer cette fonction. La conductivité de l'électrode décroît en décharge du fait de la transformation du métal en hydroxyde (§ 2.3.2.4). C'est une raison des raisons pour introduire un excédent de cadmium-métal (excédent en décharge) dans les électrodes négatives.

La solubilité du cadmium baisse avec la température. Les performances à très basse température sont limitées par ce phénomène. On observe toutefois des performances notables à -20 °C. Le Ni Cd peut même fonctionner jusqu'à -40 °C si l'on n'est pas trop exigeant sur la puissance. Cette électrode est donc meilleure que bien d'autres à froid : elle est, en particulier, meilleure que le plomb, l'hydrure ou le lithium-carbone (électrode négative du lithium-ion).

##### 2.3.2.7.2 Recombinaison de l'oxygène

La réduction de l'oxygène gazeux est réalisée sur l'électrode négative (§ 2.3.2.2). Le séparateur doit favoriser son transfert et ainsi le volume poreux de l'accumulateur n'est pas entièrement rempli d'électrolyte.

La **réaction de réduction** s'effectue sur les zones conductrices de l'électrode. Elle est plus rapide quand les trois phases (solide, liquide et gazeuse) sont en présence. Les mouillabilités relatives des compartiments positif, séparateur et négatif doivent ainsi être adaptées et stables.

La recombinaison augmente avec la température et la pression interne. La présence de nickel ou de carbone, en particulier sur la surface, catalyse également la réaction.

Cette réaction est déterminante pour les conditions de **charge**. Elle définit un régime maximal qui correspond à la limite cinétique de la réaction de recombinaison de l'oxygène sur l'électrode négative pour une pression compatible avec le fonctionnement de façon étanche et la sécurité. La fin de charge constitue un moment sensible pour les questions de sécurité.

La **pression interne** peut atteindre plusieurs bars. On peut toutefois classiquement charger en 3 h les accumulateurs à la température ambiante et jusqu'à environ 0 °C. La charge en 1 h est devenue courante pour des températures de 0 à 40 °C. On peut également charger à plus basse température, mais plus lentement.

Certains modèles sont adaptés pour une **charge plus rapide**. Si l'on veut charger vite, on ne devra pas prolonger la surcharge. Des

dispositifs de détection de la fin de charge ont été développés. Les plus performants autorisent une charge pratiquement complète en 15 min, mais des dispositifs de contrôle fiables sont alors indispensables pour éviter absolument la surcharge à très fort régime (4 à 5 C).

### 2.3.2.7.3 Technologie

Trois technologies sont répandues : la technologie frittée, la technologie plastifiée et la technologie masse comprimée.

#### ■ Technologie frittée

Elle est très comparable à celle de l'électrode positive (§ 2.3.2.6.2). Le sel de nickel est remplacé par le même sel de cadmium lors de l'imprégnation.

L'électrode frittée négative est également robuste et permet les régimes d'utilisation les plus élevés. Même si le cadmium peut progressivement investir le séparateur, le processus est lent, car le réseau conducteur de nickel forme un squelette fixe.

Le nickel fritté est aussi favorable pour la recombinaison de l'oxygène. Ce type d'électrode peut accepter des régimes de charge en 15 min.

Il a aussi la particularité d'abaisser la tension de dégagement de l'hydrogène. La limite maximale de tension de dégagement d'hydrogène est plus basse avec cette technologie. Elle est voisine de 1,6 V.

L'électrode peut souffrir d'une perte partielle d'aptitude à la décharge par grossissement du cadmium-métal en cyclage ou par effet mémoire (§ 2.3.2.7.1).

Elle présente aussi un taux de nitrate résiduel qui conduit à une autodécharge à température ambiante voisine de 30 % par mois. Certains procédés de nettoyages supplémentaires et l'utilisation d'un séparateur spécial peuvent améliorer la situation.

#### ■ Technologie plastifiée

Elle consiste à l'enduction d'un feuillard perforé nickelé par une pâte à base d'oxyde de cadmium, de conducteur, de liant, d'épaississant, de diviseur du cadmium, de fibres et d'additif limitant l'hydratation pendant le procédé.

Le conducteur est principalement le cadmium-métal introduit par voie chimique ou électrochimique.

En comparaison avec l'électrode frittée, l'électrode plastifiée présente davantage d'excédent en décharge et elle est moins sensible au grossissement du cadmium.

Pour améliorer la conductivité et la recombinaison de l'oxygène, il existe des revêtements de surface contenant du carbone ou même un dépôt de nickel-métal.

La tension de dégagement d'hydrogène sur le cadmium est plus élevée que sur le nickel. Elle est voisine de 1,75 V. La tension maximale de sécurité pour éviter le dégagement d'hydrogène dépend donc de la technologie employée.

L'électrode plastifiée est plus économique que l'électrode frittée et présente une meilleure énergie volumique et une moindre dispersion tant que le régime d'utilisation n'est pas trop élevé. Revêtue d'un dépôt de nickel, elle rivalise avec les meilleures électrodes frittées pour les applications de charge et de décharge très rapides : 5 C et au-delà.

#### ■ Technologie masse comprimée

Elle est comparable à celle décrite pour l'électrode positive de même technologie en face de laquelle elle est utilisée (§ 2.3.2.6.2).

## 2.3.3 Assemblage de l'accumulateur

### 2.3.3.1 Accumulateur cylindrique

Les électrodes de forme rectangulaire sont découpées au format requis. Une électrode positive et une négative sont spiralées avec

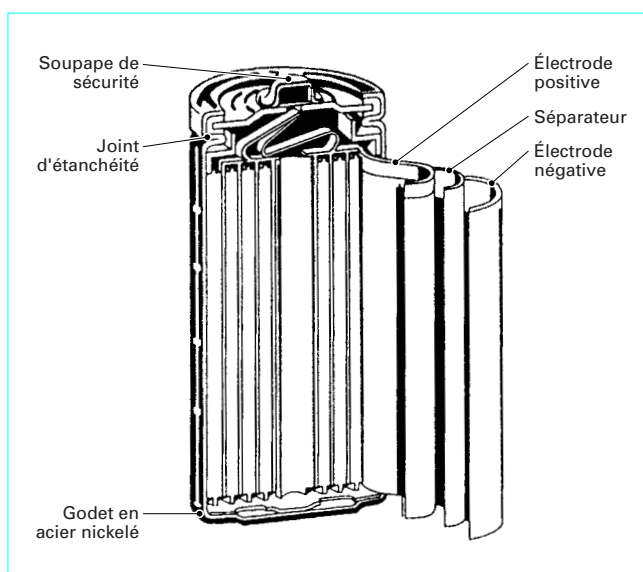


Figure 7 – Vue en coupe d'un accumulateur cylindrique à connexions soudées sur tranche

le séparateur pour former un cylindre appelé **bobineau**. La distance entre les électrodes est maintenue par le séparateur à des valeurs de l'ordre de 120 à 180  $\mu\text{m}$ . La gamme de montage est adaptée au type de connexions : languette ou soudure sur tranche (figure 7).

Le bobineau ainsi équipé de ses connexions est introduit dans un godet en acier nickelé. La connexion positive est soudée au couvercle également en acier nickelé. L'électrode négative est reliée au godet par contact ou soudage. Le volume de la dose d'électrolyte introduite est calculé pour constituer une fraction légèrement inférieure à 100 % du volume poreux total. L'ordre de grandeur est 2 à 3 mL/Ah. Enfin, le godet est serti sur le couvercle équipé d'une soupape de sécurité réversible. Un joint en polyamide ou en polysulfone entre le godet et le couvercle assure l'étanchéité du boîtier et l'isolement électronique des polarités. L'accumulateur est généralement formé électriquement, ce qui permet de transformer les matières actives dans leur état de fonctionnement normal et d'assurer un contrôle.

### 2.3.3.2 Accumulateur bouton

À la différence de l'accumulateur cylindrique, cet accumulateur n'est pas équipé de soupape de sécurité réversible, mais une des deux coupelles est généralement équipée d'une soupape irréversible qui s'ouvre en cas de surpression interne. Dans ce cas, l'accumulateur est détruit.

Pour éviter le dégagement d'hydrogène en décharge profonde, certains constructeurs ajoutent une masse antipolaire dans l'électrode positive (§ 2.3.2.4) et (§ 2.3.2.5).

Il existe deux technologies : masse comprimée ou frittée.

■ Les boutons à **masse comprimée** sont constitués par deux électrodes en forme de disque séparées par un séparateur également en forme de disque (figure 8). Un ressort de maintien est souvent ajouté.

Le faisceau équipé du ressort et l'électrolyte sont introduits dans un boîtier constitué de deux coupelles qui sont serties sur un joint d'étanchéité isolant.

De par leur constitution, ils sont réservés aux applications où les régimes sont lents : par exemple le secours de mémoire.



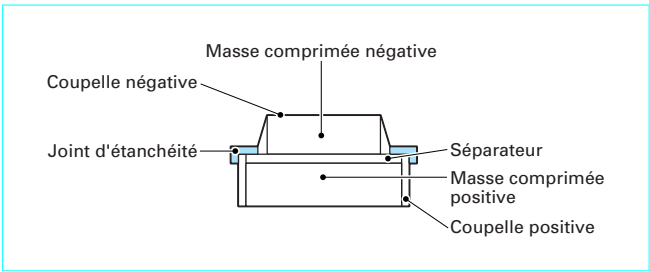


Figure 8 – Vue en coupe d'un accumulateur bouton

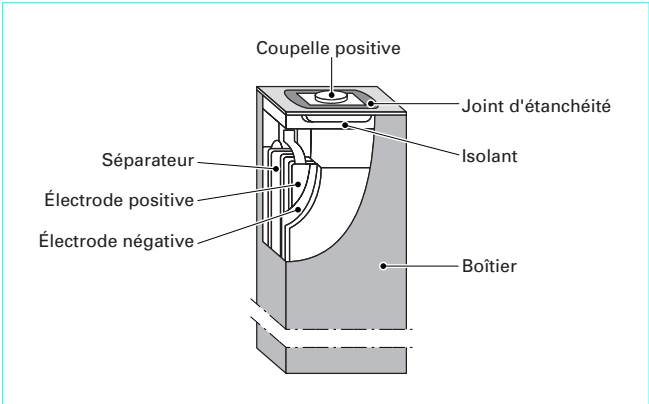


Figure 9 – Coupe d'un accumulateur parallélépipédique

■ Les boutons à **électrodes frittées** sont constitués par un assemblage de plusieurs électrodes positives et négatives en vis-à-vis. Ils peuvent admettre des régimes plus rapides que les éléments à masse comprimée.

2.3.3.3 Accumulateurs parallélépipédiques (improprement appelés prismatiques)

Ils existent en technologies frittée et mousse pour l'électrode positive et frittée pour l'électrode négative.

L'assemblage est réalisé par empilages successifs d'électrodes négatives et positives intercalées de séparateurs (figure 9).

Le faisceau ainsi constitué ressemble à celui des batteries parallélépipédiques de plus grandes dimensions. Il est introduit dans un boîtier fermé par un couvercle soudé. Le corps du boîtier est relié à la polarité négative. Une partie du couvercle, incluant le plot central et la soupape réversible de sécurité, constitue la polarité positive.

2.4 Caractéristiques

2.4.1 Généralités

■ La **tension d'équilibre** à température ambiante, à l'état 50 % chargé, est voisine de 1,30 V. Elle change légèrement suivant les additifs de la matière active et la composition de l'électrolyte.

Elle est affectée d'un coefficient de température voisin de -0,5 mV/K, et qui varie de -0,7 à -0,2 mV/K suivant l'état de charge. Ce coefficient de température ne s'applique pas aux réactions concernant l'oxygène (cas de la surcharge) ; le coefficient est alors de l'ordre de -1,8 mV/K.

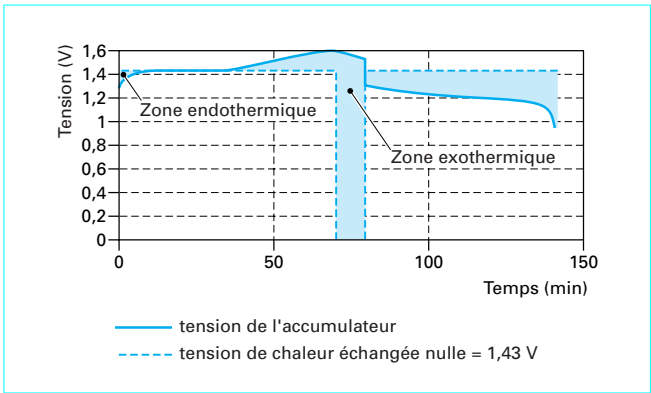


Figure 10 – Échange de chaleur en charge et décharge d'un accumulateur Ni Cd

Tableau 5 – Températures d'utilisation du Ni Cd		
Température	minimale (°C)	maximale (°C)
de stockage	- 30	50 (1)
de charge	0	45 (1)
de décharge	- 20	60

(1) Il existe des séries « haute température » qui peuvent supporter des températures plus élevées.

La **tension nominale** est définie à 1,2 V.

■ Les **énergies** massique et volumique varient environ de 30 à 60 Wh/kg et de 80 à 160 Wh/L (hors correction □, cf. § 2.2.1).

L'électrode positive présente une **capacité** surfacique de l'ordre de 25 à 45 mAh/cm<sup>2</sup> (électrodes frittée ou mousse).

■ Les **températures d'utilisation** données par les fabricants sont généralement celles du tableau 5.

■ La **tension de chaleur nulle** est 1,43 V.

Quand on **charge les matières actives**, la réaction électrochimique des matières actives est donc endothermique quand la tension en charge est inférieure à 1,43 V ou en décharge supérieure à 1,43 V (ce dernier cas n'est pas physiquement possible) (figure 10). Par contre, lorsqu'il n'y a plus d'hydroxyde de nickel à charger, l'accumulateur fonctionne avec la recombinaison de l'oxygène. La tension de chaleur nulle passe de 1,43 V à 0 V. Le flux de chaleur est multiplié par 10 environ. Les effets liés à ce phénomène thermique sont utilisés pour détecter la fin de charge.

La capacité thermique massique est voisine de 840 J/(kg · K).

2.4.2 Charge

2.4.2.1 Comportement en charge

Les évolutions de la tension, de la pression et de la température sont représentées sur la figure 11, en fonction du temps de charge pour un accumulateur dans un milieu relativement confiné.

La **tension** augmente en début de charge et en fin de charge.

La **pression** est très basse au début puis augmente avant la charge complète et enfin se stabilise en surcharge.

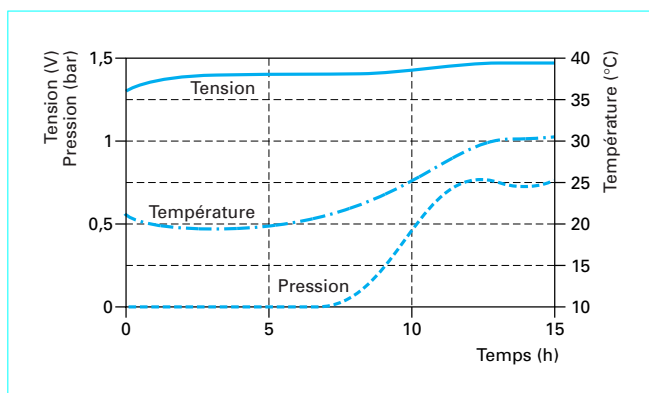


Figure 11 – Accumulateur Ni Cd : charge à C/10 à température ambiante

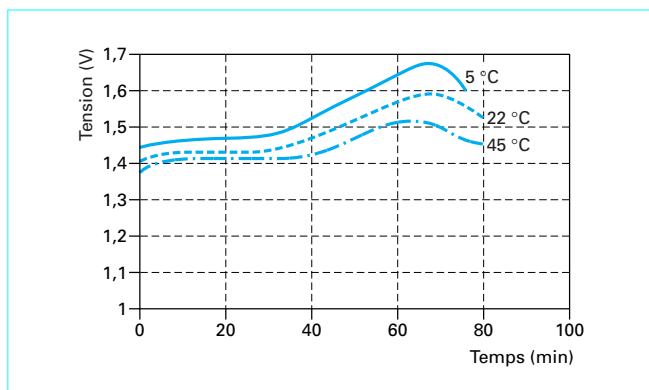


Figure 12 – Accumulateur Ni Cd : Charge à C pendant 80 min

La **température** décroît légèrement en début de charge puis augmente vers la fin de charge pour se stabiliser suivant l'échange thermique avec l'environnement.

#### 2.4.2.2 Effet de la température sur la charge

L'évolution de la tension suivant la température est représentée sur la figure 12.

La tension dépend du régime et de la température et aussi de la technologie de l'électrode négative. En fin de charge, elle est plus basse avec la technologie frittée ; viennent ensuite la technologie plastifiée avec revêtement et enfin la technologie plastifiée sans revêtement qui, normalement, n'est pas adaptée à la charge en 1 h.

La baisse de tension en fin de charge indique la réaction de recombinaison de l'oxygène. Elle est liée à l'effet thermique de cette réaction où toute l'énergie électrique  $UI t$  est transformée en chaleur.

Quand la tension s'élève anormalement au-dessus d'une certaine limite, un dégagement d'hydrogène fait monter la pression interne (§ 2.3.2.4) et (§ 2.3.2.5). L'électrode négative manque de capacité excédentaire chargeable.

#### 2.4.2.3 Modes de charge

La charge constitue une étape critique et l'on se rapportera scrupuleusement aux indications des fabricants. Certaines gam-

mes d'accumulateurs ne supportent pas les charges trop rapides et présentent des risques de sécurité si les régimes sont trop élevés.

Les distinctions ci-après sont fournies à titre indicatif.

#### ■ Charge permanente

Il s'agit d'une charge continue à courant constant. Le régime souvent recommandé est compris entre C/15 et C/20 pour des températures comprises entre 0 et 45 °C.

#### ■ Charge standard

Il s'agit de charge lente sans contrôle particulier typiquement à C/10. Une durée de l'ordre de 15 h (une nuit) permet d'obtenir une charge complète.

Il est ainsi recommandé de ne pas maintenir la charge trop longtemps, même si prolongée occasionnellement elle n'affectera pas la durée de vie.

Ce mode de charge est applicable pour un domaine de température compris entre 0 et 45 °C.

#### ■ Charge accélérée

Il s'agit de charge en 3 à 7 h. Le régime est voisin de C/3 à C/5. Une minuterie coupe souvent la charge. La plage de température est voisine de la charge standard.

#### ■ Charge rapide

Il s'agit de charge entre 0,5 et 2 h, typiquement en 1 h. Le régime est voisin de C/2 à 2 C. Le rendement de charge est amélioré mais il est nécessaire de contrôler la fin de charge pour ne pas subir un échauffement trop important.

Les figures 11 et 12 permettent d'imaginer les modes de détection de la fin de charge : minuterie, signal de tension ou de température. La pression n'est pas utilisée pour la détection de fin de charge.

La minuterie est utilisée en sécurité mais elle ne suffit pas, car on peut mettre en charge une batterie non complètement déchargée.

Ce mode de charge est déconseillé sur une batterie longtemps stockée. Les accumulateurs de la batterie doivent également être homogènes.

Le plus souvent le courant de charge est constant, les signaux de **coupure** étant le signal de tension ou le signal de température.

#### ● Signal de tension

On utilise souvent une détection  $\Delta V$  de -1 % ou mieux de -0,5 % qui est la baisse de tension en fin de charge. Toutefois, on peut avoir un signal en début de charge pour des accumulateurs stockés longtemps. Une minuterie neutralise l'exploitation du signal de tension pendant une courte période initiale de l'ordre de 1 à 5 % de la capacité.

On peut aussi utiliser la dérivée première de la tension par rapport au temps avec une coupure au pic de tension ( $\Delta V/\Delta t = 0$ ), mais ce mode de coupure est sensible aux parasites et le risque d'une coupure prématurée est réel.

On peut enfin détecter  $\Delta(\Delta V)/\Delta t^2 = 0$  qui est la dérivée seconde du courant par rapport au temps. La condition détecte le point d'inflexion avant le pic de tension. Cette évaluation nécessite alors un bon filtrage des parasites. De plus, la coupure de la charge est prématurée et il faut compléter par une charge plus lente de l'ordre de 10 à 20 % de la capacité.

#### ● Signal de température

Il faut, dans ce cas, insérer une sonde thermique dans la batterie.

On utilise une limite supérieure de température (par exemple 45 °C). Le régime est de préférence abaissé pour que la charge dure de 1 à 2 h pour les accumulateurs de moins de 2 Ah et 3 h pour les accumulateurs de plus forte capacité. Ce mode de coupure conduit à surcharger de façon inadaptée à basse température.

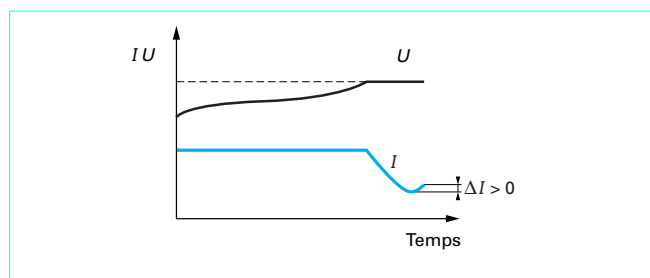


Figure 13 – Charge de l'accumulateur Ni Cd à tension constante avec coupure  $\Delta I$

On utilise plutôt un signal de variation de température par rapport au temps  $\Delta T/\Delta t$  compris entre 0,5 et 1 °C/min), mais cette valeur dépend de la constitution du système batterie/chargeur et doit être ajustée. Ce mode de coupure est bien adapté, mais il est plus compliqué et spécifique de la configuration que la coupure  $\Delta V$ .

On peut utiliser des modes de charge redondants parmi les modes cités.

Dans le cas de charge lente, les signaux de coupure que l'on vient de donner sont trop faibles pour être exploités. Il faut des régimes rapides ou au moins accélérés pour que les phénomènes mis en jeu puissent fournir un signal assez franc.

Les modes de charges que l'on a décrits ne sont pas limitatifs, mais sont les plus fréquents. Les modèles plus petits acceptent, pour une même technologie, des régimes de charge plus rapides.

On ajoute aussi des **sécurités** pour ne pas déclencher de charges rapides, hors d'une plage de température (par exemple hors de + 5 à + 40 °C), et ne pas dépasser une limite supérieure de tension pour éviter le dégagement d'hydrogène, par exemple 1,7 V pour une technologie négative plastifiée sans nickel déposé.

■ Dédit de cette dernière remarque, on peut ainsi citer un mode de charge **I, U avec coupure  $\Delta I > 0$** .

Ce mode consiste à commencer la charge à courant constant : par exemple 2C jusqu'à ce que la tension atteigne une limite supérieure. Après quoi, la charge est prolongée à tension constante. Le courant commence par décroître puis croît. La charge est arrêtée quand la condition  $\Delta I > 0$  est réalisée (figure 13).

La limite supérieure de tension dépend de la technologie de l'électrode négative. Par contre, il permet de charger rapidement une batterie sans dégagement d'hydrogène.

#### ■ Charge ultrarapide

Il s'agit de charges qui peuvent s'effectuer entre 15 et 30 min. Le régime de charge atteint donc des valeurs de 4 C voire 5 C.

Des **précautions particulières** doivent être prises pour ne pas voir la pression interne ou la température trop augmenter. Des sécurités redondantes sont donc mises en œuvre.

Les **chargeurs** sont sophistiqués et utilisent les signaux de tension et de température et leurs variations suivant un protocole complexe.

Les batteries sont également conçues spécialement ; l'homogénéité thermique doit être bonne et les accumulateurs peu dispersés en capacité et autodécharge ; les accumulateurs doivent aussi posséder une excellente aptitude à la recombinaison de l'oxygène.

Ce mode de charge se rencontre pour les batteries d'outillage, en particulier pour les équipements professionnels.

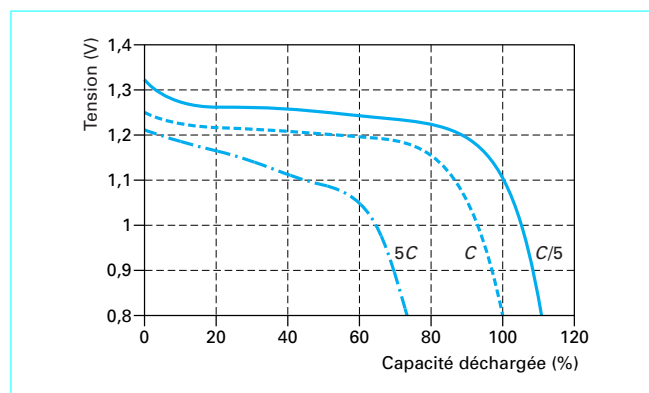


Figure 14 – Accumulateur Ni Cd : influence du régime de décharge à température ambiante

Une **charge d'entretien** est nécessaire occasionnellement après les différents modes de charge surchargeant peu les batteries (charges rapide ou ultrarapide). Il apparaît en effet, des déséquilibres d'état de charge entre les accumulateurs d'une même batterie. Il est préférable de rétablir un état de charge homogène par l'état 100 % chargé. Un courant de C/10 à C/30 pendant quelques heures est ainsi conseillé.

Après une longue période de stockage, il est aussi conseillé de ne pas charger trop rapidement.

Certains utilisateurs déclenchent plusieurs charges rapides successives (sans décharge intermédiaire). Cette pratique réduit un déséquilibre éventuel. Elle ne doit cependant ni être appliquée à la sortie d'une longue période de stockage, ni à une température proche de la limite inférieure préconisée par le fabricant pour la charge, ni dépasser deux déclenchements de charge successifs, car elle présente des risques pour la pression interne et la température. La batterie vieillira vite dans le cas où elle est fréquemment appliquée.

## 2.4.3 Décharge

### 2.4.3.1 Décharge en fonction du régime

La tension en capacité déchargée pour plusieurs régimes est représentée sur la figure 14. La tension à mi-décharge s'abaisse légèrement avec le régime.

La quantité de courant déchargée diminue avec le régime de fonctionnement quand il augmente au-delà de 0,5 C.

### 2.4.3.2 Décharge en fonction de la température

La tension en décharge pour une décharge à C/5 est représentée pour diverses températures sur la figure 15.

Il n'y a pas de différence entre 45 et 22 °C dans la mesure où la charge a été conduite à température ambiante.

À froid, on observe une baisse de la tension et de la capacité, mais, à - 20 °C, les performances restent notables.

La figure 16 représente la capacité disponible suivant le régime et la température pour des séries standards. Il existe une température optimale voisine de la température ambiante.

Pour les séries fonctionnant à chaud, l'optimum est décalé vers les températures plus hautes de 5 à 10 °C.

Pour les séries « hautes puissances », la perte de capacité pour les régimes plus élevés est moindre.

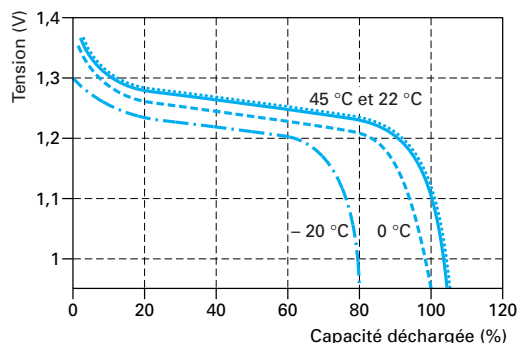


Figure 15 – Accumulateur Ni Cd : décharges à C/5 à différentes températures après charge de 16 h à C/10 et à 22 °C

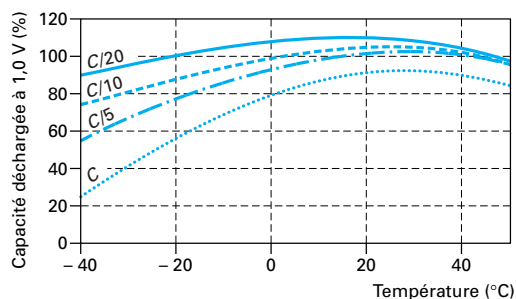


Figure 16 – Accumulateur Ni Cd : capacités disponibles pour différents régimes et températures après charge 15 h à C/10 à température normale

#### 2.4.3.3 Effet à faible et à fort régimes

La figure 17 représente l'autonomie pour un domaine plus étendu. De façon à représenter un plus grand domaine, une courbe log-log a été tracée. L'allure du graphe est linéaire pour la partie centrale et s'incurve vers le bas pour les deux extrémités :

- à **régime moyen**, la capacité déchargée est sensiblement constante ;
- à **régime faible** (inférieur à C/100), l'autodécharge ne peut plus être négligée ; pour les régimes encore plus faibles, c'est l'auto-décharge qui va être le facteur déterminant de l'autonomie ;
- à **régime élevé** (supérieur à C), le rendement en décharge décroît et la capacité restituée est inférieure.

#### 2.4.4 Résistance interne et décharges en pointe

##### 2.4.4.1 Résistance interne

La résistance interne, mesurée par le rapport de la variation de tension à la variation du courant lors de créniaux de courant, est faible. Elle doit être comprise entre 5 et 15 mΩ · Ah.

Les variations proviennent de la technologie utilisée : longueur des électrodes, type de connexion, type de séparateur, électrolyte...

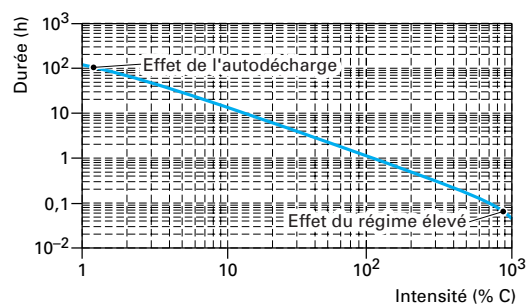


Figure 17 – Accumulateur Ni Cd : autonomie à 22 °C en fonction du régime de décharge

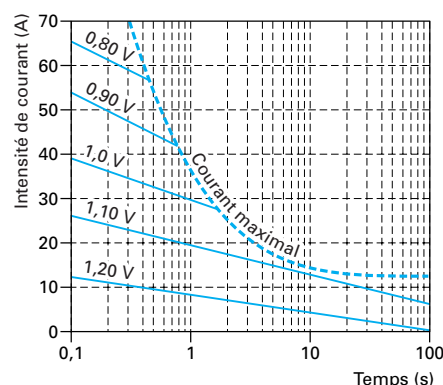


Figure 18 – Tension minimale lors de pointes de décharge à forts régimes de fonctionnement

##### 2.4.4.2 Impédance complexe

Plus la capacité augmente et plus l'impédance décroît pour une technologie homogène.

##### 2.4.4.3 Décharges en pointes

La figure 18 représente la tension minimale lors de pointes de décharge d'intensité de courant et de durée fixées, pour un accumulateur de 1,2 Ah de série standard.

Les segments obliques indiquent la tension minimale pour une pointe de décharge. La courbe en tireté cyan définit la zone de fonctionnement. À droite de la courbe, l'échauffement est trop important et détériore la batterie.

Pour de courtes pointes, le courant peut atteindre des valeurs considérables. La qualité des connexions doit être adaptée en conséquence.

Il ne faut pas utiliser un accumulateur pour des décharges où la tension est inférieure à 0,8 V.

La puissance électrique disponible n'augmente pratiquement plus ou même décroît. La majeure partie de l'énergie est dissipée en chaleur.

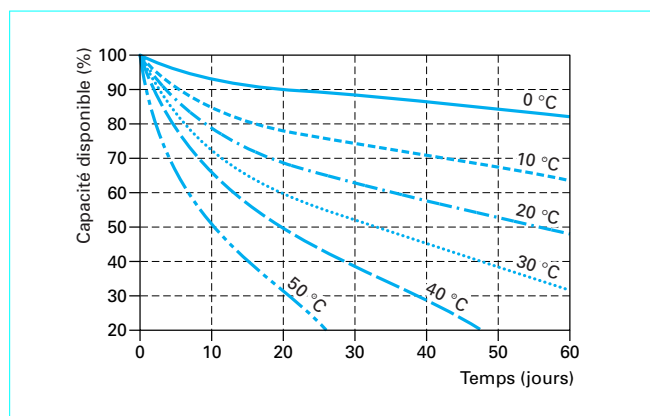


Figure 19 – Accumulateur Ni Cd : capacité en fonction du temps à différentes températures

## 2.4.5 Autodécharge

La figure 19 représente l'autodécharge pour un accumulateur standard en fonction du temps et de la température. On observe ainsi une perte de 50 % en 2 mois à température normale.

L'autodécharge dépend toutefois sensiblement de la technologie de l'accumulateur :

- la technologie **frittée** est celle qui présente la moins bonne conservation de charge ;
- la technologie avec électrode négative **plastifiée** et un séparateur adéquat peut présenter une autodécharge trois fois plus faible que la technologie frittée ;
- la technologie **masse comprimée** pour le secours de mémoire peut perdre 10 % le premier mois puis seulement 10 % tous les trimestres également à température normale.

L'autodécharge peut ainsi varier de façon importante pour une même technologie suivant les traitements effectués par les fabricants. Il convient donc de se reporter aux indications de ces derniers.

La **perte** est, en très grande partie, **réversible**. Si l'on recharge, l'accumulateur fournit à nouveau sa capacité.

## 2.4.6 Durée de vie en cyclage

Le terme « **cyclage** » (en anglais « *cycling* ») est utilisé couramment dans la profession. Il signifie que l'on utilise l'accumulateur en charges et décharges successives et nombreuses (au moins quelques centaines de cycles charge-décharge, par opposition à d'autres applications où il reste presque toujours à l'état chargé (démarrage, secours, tampon...)).

À température normale, la durée de vie dépend du nombre de cycles et de la profondeur de décharge.

Un accumulateur en Ni Cd doit réaliser entre 500 et 1 000 cycles quand la profondeur de décharge est 100 % à chaque cycle. Ces durées sont multipliées par 10 si la profondeur de décharge est 25 % à chaque cycle.

Le plus souvent, la défaillance de fin de vie est progressive et se manifeste par une détérioration de la conservation de la charge liée à la métallisation du séparateur par le cadmium.

On peut également observer des problèmes d'augmentation d'impédance liés à un assèchement, surtout si les régimes de charge ont été élevés à température basse ou si la batterie a fonc-

tionné avec des accumulateurs déséquilibrés en état de charge. Les fuites peuvent être uniquement gazeuses ou parfois liquides.

## 2.4.7 Durée de vie en surcharge permanente

La durée de vie en surcharge permanente dépend de la quantité de courant chargée et de la température.

À 45 °C, les séries destinées au fonctionnement à plus haute température peuvent accepter une surcharge équivalente à 3 000 fois leur capacité. Cela permet d'assurer 4 ans de service.

Quand la température est normale, ils peuvent accepter près du double.

## 2.4.8 Propriétés mécaniques

L'accumulateur Ni Cd est très robuste mécaniquement.

Pour des vibrations à basse fréquence (5 à 200 Hz), il peut supporter 30 g. À plus hautes fréquences 10 g.

Il supporte aussi les chocs : 75 g pendant 11 ms selon la norme MIL-STD 810 C, méthode 516.2.

La fragilité mécanique du pack batterie est souvent inférieure à celle de l'accumulateur.

## 2.4.9 Stockage

Les fabricants préconisent des conditions de stockage définissant les températures maximales et minimales, l'humidité et la durée. Les accumulateurs Ni Cd supportent des conditions de stockage peu contraignantes.

Après un stockage prolongé (plus d'un an à température ambiante sauf indication contraire du fabricant), il est conseillé d'effectuer, si possible, une charge qui ne soit pas trop rapide et de réaliser quelques cycles pour atteindre la pleine capacité.

# 2.5 Différentes familles d'accumulateurs Ni Cd

Les fabricants proposent plusieurs familles spécialement optimisées suivant l'application. On distingue ainsi les familles :

- standard ;
- énergie ;
- puissance ;
- charge rapide ;
- haute température ;
- secours de mémoire.

En comparaison de la série standard, les distinctions suivantes peuvent être faites.

## 2.5.1 Énergie

Ces accumulateurs sont optimisés pour l'énergie massique et volumique. La quantité de matière active est augmentée le plus possible. Le boîtier est aussi optimisé. On trouve, également, dans ces séries des boîtiers parallélépipédiques.

Les **applications** sont : téléphone portable, caméscope, bureau-tique, jouets, instruments médicaux ou scientifiques...

## 2.5.2 Puissance

Ces accumulateurs sont optimisés pour une grande disponibilité de la matière active et une faible résistance interne.

Tableau 6 – Gamme de Ni Cd recommandée suivant l'utilisation

Famille	Standard	Énergie	Puissance	Charge rapide	Haute température	Secours mémoire
Domestique	X	X		X		
Téléphonie	X	X		X		
Bureautique	X	X	X	X		
Outillage			X	X		
Médical	X	X		X		
Photo	X	X	X	X		
Hobby	X	X	X	X		
<b>Sécurité</b>					X	
<b>Secours</b>					X	X

Ils sont souvent aptes à la charge ultrarapide.

Les **applications** sont : perceuse, visseuse, modélisme...

### 2.5.3 Charge rapide

On peut distinguer la charge rapide en 1 h et la charge ultrarapide en 15 min.

La charge en 1 h est devenue courante pour les accumulateurs de haute énergie et de haute puissance. Ce type de charge se généralise pour toutes les applications de cyclage.

Les accumulateurs pour charge ultrarapide sont optimisés pour la recombinaison de l'oxygène. Ce sont généralement des accumulateurs haute puissance (§ 2.5.2).

### 2.5.4 Haute température

Ces accumulateurs ont des composants optimisés pour les hautes températures (séparateur polyoléfine, boîtier avec un joint spécial et électrolyte à base de soude et de lithine), présentant un meilleur rendement d'utilisation en charge et décharge assez lentes et une longue durée en charge permanente.

Ce sont généralement des accumulateurs **utilisés en secours** dans les alarmes ou les blocs d'éclairage de sécurité. Ils ne sont pas destinés à réaliser un grand nombre de cycles.

### 2.5.5 Secours de mémoire

Ces accumulateurs présentent une conservation de charge optimisée. Ils sont généralement haute température. Par contre, les régimes de charge et de décharge sont très lents. On trouve les boutons dans ces séries, mais, aussi et surtout, des piles (primaires non rechargeables) au lithium-métal.

### 2.5.6 Matrice d'utilisation

Le tableau 6 présente la gamme d'accumulateurs au Ni Cd. Les accumulateurs fonctionnant en cyclage sont en police normale ; ceux fonctionnant en charge permanente sont en italique gras.

## 2.6 Environnement et santé

Le couple nickel-cadmium dans l'application portable est l'objet d'une directive européenne pour restreindre son utilisation. La directive européenne 91/157 exige la collecte et recommande le recyclage des accumulateurs Ni Cd (en fait, elle concerne les accumulateurs contenant plus de 0,25 % de cadmium. Le plomb et le mercure sont également concernés).

Le **marquage des accumulateurs** visés par la directive 91/157 est fixé par la directive européenne 93/86.

La **réglementation française** prévoit des dispositions pour l'obligation de la collecte de tous les accumulateurs usagés (à partir du 16 mai 1999) et incite à leur valorisation (cf. décret 97-517 relatif à la nomenclature des déchets dangereux, qui adresse les piles sèches au mercure et les accumulateurs au plomb et au nickel-cadmium et décret 99-374 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à leur élimination).

Le **cadmium** présente un effet pathologique sur les reins. Des analyses d'urine ou de sang (taux de  $\beta$ 2globuline) mettent en évidence l'intoxication. Pourtant le cycle de recyclage du cadmium dans l'application batterie est possible de façon relativement simple : il suffit de chauffer l'accumulateur à la température de distillation du cadmium qui est de 800 °C à la pression atmosphérique.

Les maillons faibles de cette chaîne sont la collecte des batteries usagées et le prix du cadmium recyclé.

Un **sigle recyclage** selon la norme CEI 61429 (figure 20) indique que ce produit doit être retourné, par exemple au point de vente, et ne pas être jeté avec les déchets courants.



Figure 20 – Sigle de recyclage



## 2.7 Conclusion

Les accumulateurs au nickel-cadmium portables sont-ils une « espèce en voie de disparition » ou bien demeurent-ils une source d'énergie fiable et économique et non égalée pour certaines applications ayant des contraintes de puissance ou de température ?

Bien utilisés, ils peuvent rendre un bon service pendant de nombreuses années.

Leur principal problème est le risque de contamination de l'environnement et le maillon faible est la mise en place d'une collecte efficace.

## 3. Accumulateurs au nickel-métal hydrure : Ni MH

### 3.1 Généralités

Ces accumulateurs dans leur version portable, ont été commercialisés, au tout début des années 1990, au Japon et ensuite en Europe, en Asie du Sud-Est et aux États-Unis. Le Japon est toutefois resté le leader incontesté avec plusieurs fabricants majeurs. Le développement s'est effectué sur une longue période, qui a duré plus de 20 ans, après les travaux initiaux aux États-Unis (stockage de l'hydrogène) et en Hollande (application aux accumulateurs). Ils constituent un prolongement des accumulateurs au nickel-cadmium ; un grand nombre de leurs caractéristiques sont très voisines, ce qui permet d'assurer une assez bonne interchangeabilité.

■ Deux familles d'alliages ont été développés  $AB_5$  et  $AB_x$  avec  $x$  voisin de 2 :

— la famille  $AB_5$  est constituée par des alliages où A est un mélange de terres rares (mischmetal), généralement lanthane, cérium, praséodyme et néodyme, et B un mélange de métaux de transition nickel, cobalt, manganèse et aluminium ;

— la famille  $AB_x$  est constituée de titane, zirconium, vanadium, fer, nickel.

Même si le rendement initial des  $AB_5$  est plus faible (300 contre 400 mAh/g), ils se sont imposés du fait de leurs meilleures activation et stabilité. Avec les alliages  $AB_5$ , l'énergie volumique est 20 à 30 % plus élevée que pour le nickel-cadmium. Le gain en énergie massique est plus faible.

Comme le lithium-ion, le Ni MH fonctionne avec deux électrodes à insertion. Il ne s'opère pas de dissolution-précipitation comme dans les cas du cadmium ou du plomb.

C'est une technologie récente et on peut espérer la mise au point d'alliages de plus forte capacité.

■ Ces accumulateurs se sont imposés dans les applications qui demandent plus d'énergie volumique (caméscope, ordinateur portable, téléphone cellulaire, vélos assistés électriquement...). Ils apparaissent dans l'application « outillage ».

Dans les applications où le régime de fonctionnement est assez lent et l'énergie massique importante, il est remplacé par le lithium-ion (§ 4.1). C'est, en particulier, le cas des ordinateurs portables.

■ Les accumulateurs au nickel-métal hydrure sont généralement de forme cylindrique, mais peuvent être aussi parallélépipédiques (figure 21).

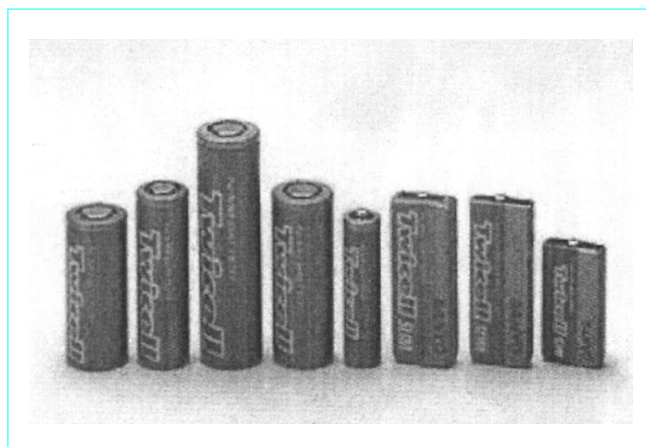


Figure 21 – Accumulateurs Ni MH cylindriques et parallélépipédiques

### 3.2 Normalisation internationale applicable

La norme CEI 61436 (cf. [Doc. E 2 140]) est spécifique du Ni MH. Elle traite des éléments individuels rechargeables au nickel-métal hydrure.

#### 3.2.1 Dimensions

Les dimensions et la désignation des formats sont celles des éléments nickel-cadmium portables (tableau 4).

On trouve, en particulier, les formats cylindriques AAA, AA, 4/3A, plus récemment SC et prismatiques de 6 ou 8 mm d'épaisseur, de largeur voisine de 17 mm et de hauteur comprise entre 35 et 67 mm.

#### 3.2.2 Énergies maximales moyennes

Le tableau 7, donnant les énergies maximales moyennes pour les accumulateurs Ni MH portables, n'est pas exhaustif et est donné à titre indicatif.

L'énergie de l'accumulateur 4/3 A est optimisée pour une application « ordinateur portable », avec des charges et des décharges en 3 h ou plus. Sur le marché, c'est la plus forte énergie volumique disponible et elle est comparable à celle du lithium-ion.

L'accumulateur SC est optimisé pour la puissance (applications « outillage »).

Les capacités disponibles varient entre 0,5 et 3 Ah.

### 3.3 Description de l'accumulateur Ni MH

#### 3.3.1 Constitution

L'accumulateur Ni MH est constitué par :

- une électrode positive constituée par le couple :  
hydroxyde de nickel/oxyhydroxyde de nickel ;
- une électrode négative constituée par le couple :  
alliage/alliage hydruré ;

Tableau 7 – Exemple de dimensions et énergies pour quelques formats d'accumulateurs portables Ni MH

Désignation	ANSI, C18-2, [USA et Japon] (pile)	AAA	AA	A	4/3A	SC (ou Cs)
	CEI 86 (pile)	R03	R6			
Hauteur maximale..... (mm)		44,5	50,5	50	67	43
Diamètre maximal..... (mm)		10,5	14,5	17	17	23
Masse..... (g)		12	26	45	57	56
Capacité..... (Ah)		0,65	1,4	2,7	4	3
Énergie	..... (Wh)	0,81	1,8	3,4	5	3,8
	..... (Wh/kg)	68	67	75	90	67
	○ ..... (Wh/L)	211	210	281	330	210
	□ ..... (Wh/L)	166	165	220	260	165

○ Volume du cylindre.

□ Volume du parallélépipède dans lequel est inscrit le cylindre (assemblage en batterie avec des accumulateurs côte à côte).

— un séparateur en matériau non tissé de polyoléfine placé entre les électrodes ; il les isole électriquement, mais permet le passage des ions, de l'eau et de l'oxygène ;

— un électrolyte alcalin, solution aqueuse concentrée (de l'ordre de 6 à 8 M) de potasse (KOH) additionnée ou non de lithine (LiOH), imprégné dans les trois constituants précédents ;

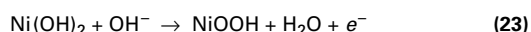
— un boîtier étanche bipolaire, muni d'une soupape de sécurité réversible pour les accumulateurs cylindriques ou parallélépipédiques ; la soupape de sécurité réversible est du côté de la polarité positive.

### 3.3.2 Réactions électrochimiques

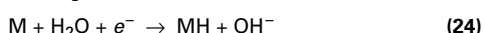
#### 3.3.2.1 Charge et décharge des matières actives

■ Les réactions de **charge** sont :

— pour l'électrode positive (identique au Ni Cd) :



— pour l'électrode négative :



— avec un bilan :



■ En **décharge**, ce sont les réactions inverses qui sont mises en œuvre.

■ Ce **bilan** fait apparaître un électrolyte strictement invariant. La réaction électrochimique est l'échange d'un proton  $\text{H}^+$  entre les deux électrodes. Il s'agit donc d'un accumulateur à insertion d'hydrogène. Toutefois, le proton n'est pas transféré en tant que tel dans l'électrolyte, mais par le biais de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{OH}^-$ .

#### 3.3.2.2 Fin de charge

L'électrode positive limite la capacité en charge. C'est le même principe que pour l'accumulateur Ni Cd (§ 2.3.2.2), pour fonctionner en fin de charge sur la recombinaison de l'oxygène. Il y a cependant présence d'une fraction d'hydrogène liée à la pression d'absorption de l'alliage.

#### 3.3.2.3 Sécurité en charge

Les mêmes règles que pour l'accumulateur au Ni Cd s'appliquent (§ 2.3.2.3). Le couple Ni MH est toutefois plus énergétique et la réaction de charge est exothermique dès le début. Pour des conditions similaires, l'échauffement est donc plus important, mais, en fait, les conditions de charge sont souvent modifiées pour limiter l'échauffement grâce à un mode de coupure approprié.

#### 3.3.2.4 Décharge profonde

Comme pour l'accumulateur Ni Cd, l'électrode positive limite normalement la décharge (§ 2.3.2.4). Toutefois, l'hydrogène qui se dégage en inversion sur l'électrode positive est rapidement absorbé par l'électrode négative qui se trouve dans un état fortement déchargé. L'accumulateur Ni MH supporte donc l'inversion sans monter en pression d'hydrogène. Il n'est pas conseillé de pratiquer cette inversion où toute l'énergie électrique est transformée en chaleur et où le réseau conducteur de l'électrode positive est dégradé, car il s'agit de la technologie mousse (§ 2.3.2.6.2).

#### 3.3.2.5 Électrode positive

##### 3.3.2.5.1 Description du fonctionnement

On se reportera au paragraphe (§ 2.3.2.6.1). La seule différence est l'absence de dopage par le cadmium. On utilise le dopage au zinc et au cobalt.

##### 3.3.2.5.2 Technologie

Une technologie principale s'est imposée pour l'électrode positive : la technologie mousse, décrite dans le paragraphe (§ 2.3.2.6.2), du fait de sa plus forte énergie volumique.

La variante technologie « fibres » peut aussi exister.

#### 3.3.2.6 Électrode négative

Comme pour celle de l'accumulateur Ni Cd (§ 2.3.2.7), l'électrode négative doit, bien entendu, être le siège de la réaction électrochimique alliage/alliage hydruré, mais aussi assurer la réaction de recombinaison de l'oxygène.

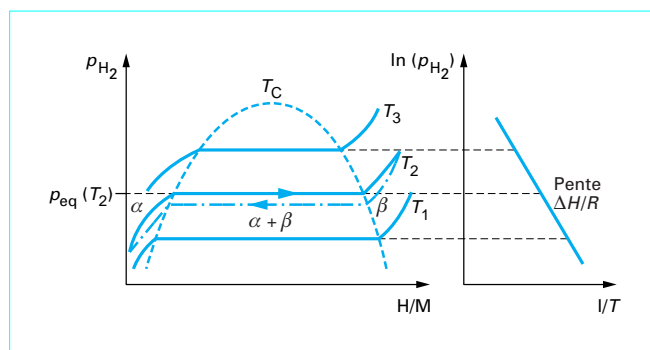


Figure 22 – Isothermes d'absorption d'hydrogène

### 3.3.2.6.1 Description du fonctionnement

■ Le **rendement théorique** des alliages  $AB_5$  est voisin de 370 mAh/g et correspond à l'échange d'hydrogène entre  $AB_5$  et  $AB_5H_6$ . Le rendement **pratique** de l'alliage est, en fait, de l'ordre de 290 à 320 mAh/g.

Toutefois, le rendement effectif dans l'accumulateur est sensiblement inférieur du fait d'un double excédent en charge et en décharge.

La densité de l'alliage est voisine de 8. C'est surtout le rendement volumique qui est amélioré par rapport à l'hydroxyde de cadmium.

Il est remarquable que la quantité d'hydrogène par unité de volume dans l'alliage  $AB_5$  égale à  $0,55 \cdot 10^{23}$  H/mL, soit 8 fois plus élevée que pour l'hydrogène gazeux à 150 bar et près de 50 % plus élevée que pour l'hydrogène liquide à  $-253^\circ\text{C}$ .

■ Les **alliages hydrurables** présentent des courbes isothermes de pression  $p_{H_2}$  d'absorption d'hydrogène en fonction de  $H/M$ , fraction d'hydrogène dans l'alliage M (figure 22). En dessous d'une température critique  $T_C$ , ils présentent trois zones :

- une branche phase  $\alpha$  ;
- un plateau phases  $\alpha + \beta$  ;
- une branche phase  $\beta$ .

La désorption se produit à une pression légèrement plus faible que l'absorption.

● La zone du plateau fournit une **tension stable** (d'après la relation (2)) :

$$\Delta G_{\beta \rightarrow \alpha} = \Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} - T \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} = RT \ln(p_{H_2}) \quad (26)$$

d'où :

$$\ln(p_{H_2}) = \frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} - \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R} \quad (27)$$

$\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$  voisin de  $-110$  J/K par mole de  $H_2$ , est relativement indépendant du type d'alliage ; par contre,  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$  peut différer sensiblement d'un alliage à l'autre. L'entropie correspond au passage de l'état désordonné gazeux à l'état ordonné hydrure.

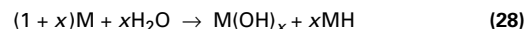
On déduit des relations (1) et (26) la loi de variation de la tension de l'électrode avec la pression de plateau de l'alliage. Quand les pressions de plateau de deux alliages diffèrent d'une décade, la tension d'équilibre diffère de 30 mV.

Les alliages  $AB_5$  ont été optimisés pour une pression de plateau comprise entre 0,3 et 1 bar à  $40^\circ\text{C}$ .

En fait, les métaux de transition Mn, Al et Co sont substitués à Ni pour ajuster la pression de plateau pour les deux premiers et la résistance à la corrosion pour les deux derniers. L'homogénéité et

la stœchiométrie de l'alliage interviennent également pour ces deux dernières propriétés.

● Le problème principal de l'alliage est la **corrosion**. Parmi les métaux de l'alliage, seuls le nickel et le cobalt sont assez nobles pour être protégés. La corrosion est décrite par un bilan suivant l'équation :



où  $x$  représente la valence moyenne des produits de corrosion et est légèrement supérieur à 1. La corrosion voit sa vitesse tripler tous les  $20^\circ\text{C}$  environ et se développe sur la surface de l'alliage. Elle est aggravée par la fracturation de l'alliage (appelée aussi **décrépitation**) liée à la dilatation de la maille (voisine de 15 %) lors de l'insertion d'hydrogène. Le cobalt ajouté dans l'alliage permet de réaliser cette dilatation de façon plus progressive et limite ainsi sensiblement la décrépitation ; cette dernière est par contre favorable aux performances initiales.

La corrosion réduit la quantité d'alliage utile M pour stocker l'hydrogène mais aussi augmente l'excédent négatif en décharge par hydruration d'une partie de l'alliage MH. Il y a donc un double effet de réduction de l'excédent négatif.

Elle consomme également de l'eau prélevée sur l'électrolyte. L'assèchement résultant est la première cause d'augmentation de la **résistance interne**. Après une période de stabilité, celle-ci augmente de façon non linéaire. La réduction d'énergie est davantage conditionnée par la baisse de la tension que par celle de la capacité.

Les hydroxydes produits par la corrosion diminuent aussi la conduction électronique et pénalisent la cinétique d'échange de l'hydrogène.

Le mode de dégradation est progressif et peut donc être détecté avant la détérioration complète. Avant de se manifester, les performances sont remarquablement stables.

Des traitements de surface de l'alliage sont proposés pour limiter certains effets secondaires liés à la corrosion, mais sans corriger de façon définitive, au moins actuellement, le problème de la corrosion.

### 3.3.2.6.2 Recombinaison de l'oxygène

Le comportement est similaire à celui de l'électrode négative de l'accumulateur Ni Cd (§ 2.3.2.7.2).

### 3.3.2.6.3 Technologie

La technologie plastifiée s'est imposée. On trouve parfois la technologie mousse (§ 2.3.2.6.2), mais son coût la pénalise sensiblement.

La **technologie plastifiée** consiste à l'enduction d'un feuilard perforé nickelé par une pâte à base d'alliage, de conducteur, de liant, d'épaississant, d'additif anticorrosion et de fibres.

Pour améliorer la conductivité et la recombinaison de l'oxygène, il existe des revêtements de surface contenant du carbone ou du PTFE.

La tension de dégagement d'hydrogène est voisine de 1,60 V.

## 3.3.3 Assemblage de l'accumulateur

### 3.3.3.1 Accumulateur cylindrique

Le montage est similaire à celui de l'accumulateur au NiCd (§ 2.3.3.1). Les mêmes lignes de montage peuvent être utilisées.

### 3.3.3.2 Accumulateur prismatique

Le montage est similaire à celui de l'accumulateur au NiCd (§ 2.3.3.3). Les mêmes lignes de montage peuvent être utilisées.

## 3.4 Caractéristiques

### 3.4.1 Généralités

■ La **tension d'équilibre** à température ambiante, à l'état 50 % chargé, est voisine de 1,27 V. Elle change légèrement suivant la composition de l'électrode positive, la pression de plateau de l'alliage et la composition de l'électrolyte.

Elle est affectée d'un coefficient de température voisin de  $+0,1 \text{ mV/K}$ . Il varie de  $-0,6$  à  $+0,8 \text{ mV/K}$  suivant l'état de charge. Ce coefficient de température ne s'applique pas aux réactions concernant l'oxygène ; le coefficient est alors de l'ordre de  $-1,8 \text{ mV/K}$ .

La **tension nominale** est définie à 1,2 V et est ainsi identique au Ni Cd (§ 2.4.1).

■ Les **énergies** massique et volumique varient dans une zone de 65 à 90 Wh/kg et de 210 à 350 Wh/L (hors correction □ ; cf. § 3.2.2).

L'électrode positive présente une **capacité** surfacique de l'ordre de 35 à 45 mAh/cm<sup>2</sup>.

■ Le tableau 8 indique les **températures d'utilisation** généralement annoncées par les fabricants.

**Tableau 8 – Températures d'utilisation du Ni MH**

Température	minimale (°C)	maximale (°C)
de stockage	- 30	40
de charge	0	40
de décharge	- 20	50

■ La **tension** pour laquelle la réaction du couple ne dégage **pas de chaleur** est 1,28 V.

Quand on **charge les matières actives**, la réaction électrochimique des matières actives est donc exothermique, car la tension en charge est très rapidement supérieure à cette valeur (figure 23). En décharge, l'échauffement est moindre ce qui est défavorable pour les températures basses.

Cette situation est différente de celle de l'accumulateur NiCd et introduit des variantes dans les modes de coupure de la charge rapide.

La capacité thermique massique est voisine de  $630 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ .

### 3.4.2 Charge

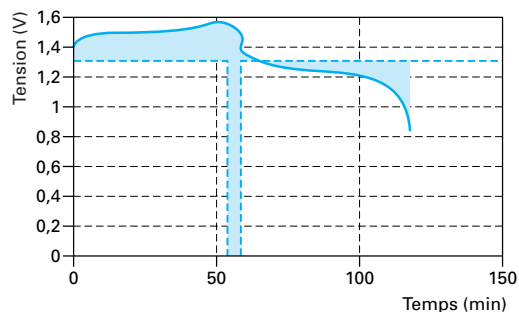
En fait, l'accumulateur NiMH présente de nombreuses similitudes avec celui au NiCd (§ 2.4.2). Les principales différences sont une moindre élévation de tension en fin de charge et des modes de charge qui évitent l'échauffement pour bénéficier d'une meilleure durée de vie. Il est préférable d'utiliser des chargeurs spécifiques au NiMH.

#### 3.4.2.1 Comportement en charge

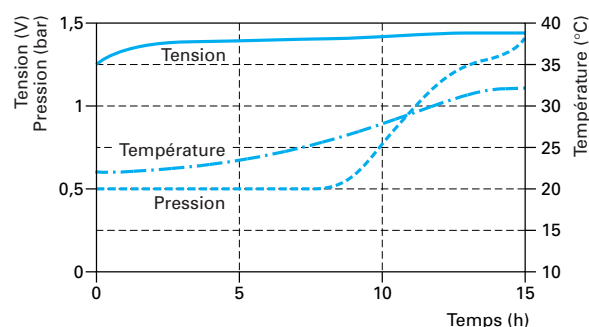
Les évolutions de la tension, de la pression et de la température sont représentées sur la figure 24 en fonction du temps de charge.

La **tension** augmente en début de charge et peu en fin de charge.

La **pression** est basse au début puis augmente légèrement avant la charge complète et enfin se stabilise en surcharge.



**Figure 23 – Échange de chaleur en charge et décharge d'un accumulateur Ni MH**



**Figure 24 – Accumulateur Ni MH : charge à C/10 à température ambiante**

La **température** croît légèrement en début de charge puis un peu plus rapidement vers la fin de charge pour se stabiliser suivant l'échange thermique avec l'environnement.

#### 3.4.2.2 Effet de la température sur la charge rapide

La variation de la tension avec la température est comparable à celle de l'accumulateur NiCd.

#### 3.4.2.3 Modes de charge

Comme pour l'accumulateur NiCd, la charge constitue une étape critique et l'on se rapportera scrupuleusement aux indications des fabricants.

Les différents modes de charge ci-après sont donnés à titre indicatif.

##### ■ Charge permanente

Il s'agit d'une charge continue à courant constant. Il n'est pas conseillé de pratiquer ce mode de charge en NiMH, car il favorise la corrosion de l'alliage.

### ■ Charge standard

Il s'agit de charge lente sans contrôle particulier typiquement à  $C/10$ . Une durée de l'ordre de 15 h (une nuit) permet d'obtenir une charge complète.

Il est ainsi recommandé de ne pas maintenir la charge plus que la durée nécessaire, même si prolongée occasionnellement elle n'affectera pas la durée de vie.

Ce mode de charge est applicable pour un domaine de température compris entre environ 0 et 40 °C.

### ■ Charge rapide

Il s'agit de charge entre 1 et 2 h, typiquement en 1 h. C'est le mode de charge le plus pratiqué. Le régime est de l'ordre de  $C/2$  à  $C$ . Le rendement de charge est amélioré mais il est nécessaire de contrôler la fin de charge pour ne pas subir un échauffement trop important.

Le mode de **coupure** le plus adapté pour éviter l'échauffement, facteur clé du vieillissement, est le mode  $\Delta\theta/\Delta t$  avec une limite supérieure de 1 à 2 °C/min, à ajuster suivant la configuration du système batterie-chargeur.

Si l'on utilise le mode  $\Delta V$ , il vaut mieux un seuil de -0,5 % ; le seuil de -1 % conduit à une coupure tardive.

### ■ Charge ultrarapide

Il s'agit de charges qui peuvent s'effectuer en 30 min. Le régime de charge atteint donc des valeurs de 2  $C$  à 3  $C$ .

Comme en NiCd, des **précautions particulières** doivent être prises pour ne pas voir la pression interne ou la température trop augmenter (§ 2.4.2.3).

Ce mode de charge se rencontre pour les batteries pour l'outillage professionnel avec des algorithmes sophistiqués ajustant la valeur du courant suivant les signaux de tension et de température enregistrés.

Le **chargeur** est différent de celui de l'accumulateur Ni Cd.

Comme en Ni Cd, une **charge d'entretien** est nécessaire occasionnellement après les différents modes de charge qui surchargent peu les batteries. Il peut, en effet, apparaître des déséquilibres d'état de charge entre les accumulateurs d'une même batterie. Il est préférable de rétablir un état de charge homogène par l'état 100 % chargé. Un courant de  $C/10$  à  $C/20$  pendant quelques heures est ainsi conseillé.

## 3.4.3 Décharge

Le comportement en décharge est très comparable à celui de l'accumulateur Ni Cd (§ 2.4.3) et les courbes correspondantes décrivent le comportement général. Pour une description très précise, il faut se reporter à la documentation des fabricants.

### ■ Décharge en fonction du régime

La courbe de tension en fonction du régime est comparable à celle de l'accumulateur Ni Cd (figure 14) mais le palier est un peu moins plat.

### ■ Décharge en fonction du régime et de la température

L'accumulateur au Ni MH peut se décharger jusqu'à -20 °C au régime de  $C$  et -10 °C au régime de 4  $C$ .

C'est la décharge de l'alliage qui limite le fonctionnement à **basse température**. Il est moins apte que celui au Ni Cd à fonctionner à basse température.

À **haute température**, les performances instantanées sont limitées par l'électrode positive et sont donc similaires à l'accumulateur au Ni Cd (§ 2.4.3.3).

Par contre, l'effet sur le vieillissement est cumulatif et irréversible.

### ■ Effet à faible et à fort régimes

Le comportement est similaire à celui de l'accumulateur Ni Cd (§ 2.4.3.4).

## 3.4.4 Résistance interne et décharges en pointe

### ■ Résistance interne

La résistance interne initiale est voisine de celle de l'accumulateur au nickel-cadmium quoique légèrement plus élevée à technologie identique.

La principale différence est sa moins bonne stabilité en vieillissement. Après un plateau assez stable, la résistance interne augmente et conduit à la défaillance.

### ■ Impédance complexe

Le comportement est comparable à l'accumulateur Ni Cd (§ 2.4.4.2).

### ■ Décharges en pointes

Le comportement est comparable à celui de l'accumulateur Ni Cd (§ 2.4.4.3).

La puissance est légèrement inférieure à celle du nickel-cadmium.

## 3.4.5 Autodécharge

L'autodécharge a été un souci des premières générations d'accumulateur NiMH avec un mécanisme présentant des points communs avec celui au nickel-cadmium.

Des **générations améliorées** ont vu le jour avec des séparateurs spéciaux en polyoléfine, greffés de façon à bloquer la navette des composés azotés, cause principale de l'autodécharge. Pour ces générations, on observe une perte de 15 à 20 % le premier mois à température normale, puis une stabilisation vers 10 % par mois ensuite.

Comme pour l'accumulateur au NiCd, la capacité disponible après stockage décroît avec la température (§ 2.4.5). La pente initiale plus forte provient de l'instabilité de la matière active positive.

La **perte** est, en très grande partie, **réversible**. Après recharge, dans des conditions normales, l'accumulateur fournit à nouveau sa capacité.

## 3.4.6 Durée de vie en cyclage

À température normale, la durée de vie dépend beaucoup des maximums de température pendant le *cyclage* (§ 2.4.6) généralement atteints en fin de charge.

Un accumulateur au Ni MH doit réaliser entre 400 et 700 cycles quand la profondeur de décharge est 100 % à chaque cycle et la température maintenue en dessous de 45 °C.

La défaillance de fin de vie est progressive et se manifeste par une augmentation de la résistance interne.

## 3.4.7 Durée de vie en surcharge permanente

La durée de vie en surcharge permanente dépend de la quantité de courant chargée et de la température.

Les accumulateurs Ni MH ne sont pas adaptés pour cette application si la température dépasse 35 °C.



### 3.4.8 Propriétés mécaniques

Elles sont identiques à celles de l'accumulateur Ni Cd (§ 2.4.8).

### 3.4.9 Stockage

Les fabricants préconisent des conditions de stockage définissant les températures maximale et minimale, l'humidité et la durée. Les accumulateurs NiMH admettent des conditions de stockage un peu plus contraignantes que ceux au NiCd du fait de la réaction de corrosion de l'alliage à température élevée. Pour un stockage prolongé, il est conseillé de ne pas dépasser 35 °C sauf indication contraire du fabricant.

Après un stockage prolongé (plus d'un an à température ambiante sauf indication contraire du fabricant), il est conseillé d'effectuer quelques cycles pour atteindre la pleine capacité.

## 3.5 Différentes familles d'accumulateurs Ni MH

Les fabricants proposent deux familles spécialement optimisées pour certaines applications. On distingue ainsi les familles :

- haute énergie ;
- haute puissance.

### 3.5.1 Haute énergie

C'est le domaine dans lequel les accumulateurs Ni MH se sont développés.

La quantité de matière active est augmentée le plus possible. Le boîtier est aussi optimisé. On trouve dans ces séries des boîtiers cylindriques et parallélipipédiques.

Les **applications** sont : téléphone portable, caméscope, bureau-tique, jouets, instruments médicaux ou scientifiques...

### 3.5.2 Haute puissance

Ces accumulateurs sont apparus en 1998.

La résistance interne est minimisée.

Ces accumulateurs sont aptes à la charge en 30 min avec un chargeur spécial, mais les charges en 15 min paraissent encore inaccessibles.

Les **applications** sont : perceuse, visseuse ; modélisme...

## 3.6 Environnement et santé

Le couple Ni MH ne renferme pas de métaux toxiques. L'accumulateur Ni MH n'entre pas dans le cadre de la directive européenne 91/157 dans la mesure où il ne contient ni cadmium (0,025 % en masse), ni mercure (25 mg ou 0,025 % en masse), ni plomb (0,4 % en masse), ce qui est normalement leur cas. Les terres rares ne présentent pas de toxicité reconnue.

Par contre, ils sont soumis en France au décret 99-374 concernant la collecte des accumulateurs usagés (§ 2.6).

Un sigle recyclage selon la norme CEI 61429 indique que ce produit doit être retourné, par exemple au point de vente, et ne pas être jeté avec les déchets courants (§ 2.6).

Le recyclage des terres rares est possible mais est plus compliqué que celui du cadmium.

## 3.7 Conclusion

Les accumulateurs au nickel-métal hydrure portables se sont développés dans le prolongement des gammes haute énergie du nickel-cadmium. Ils ont progressé en particulier dans l'application téléphonie parallèlement et plus rapidement que le lithium-ion. Ils apparaissent dans des applications de puissance.

Ils sont moins bien adaptés aux températures extrêmes et à la charge permanente (secours) que le nickel-cadmium.

Outre leur énergie volumique améliorée, ils présentent l'avantage de performances stables pendant une durée notable, puis d'une défaillance progressive par augmentation de la résistance interne.

## 4. Accumulateurs au lithium

### 4.1 Généralités

Les accumulateurs rechargeables au lithium ont fait l'objet de développement au début des années 1970. Le lithium est le métal léger le plus favorable dans la classification périodique pour constituer un accumulateur de fortes énergies massique et volumique. Toutefois, il réagit violemment avec l'eau et nécessite donc l'emploi d'électrolytes organiques appropriés (§ 4.2.4.4).

■ En accumulateur, l'utilisation d'électrode négative en lithium-métal a pour le moment échoué sur l'écueil de la formation de dendrites perforant le séparateur et du rendement électrochimique médiocre aux régimes usuels.

Le lithium-métal a toutefois été utilisé allié à l'aluminium et à d'autres additifs métalliques (Sn, Bi, In) dans des accumulateurs  $V_2O_5/Li$  ou  $MnO_2/Li$  avec une tension voisine de l'ordre de 3 V, pour des applications du type secours de mémoire où le régime est très faible et le nombre total de cycles très réduit. Il demeure ainsi bien adapté en format bouton pour cette application.

■ Le principe d'utiliser le lithium en insertion dans une structure hôte a donc été envisagé de façon à contourner les problèmes du lithium-métal. Des oxydes ou des chalcogénures de métaux ont été proposés, mais c'est avec l'insertion du lithium dans une structure hôte en carbone que Sony a commercialisé, depuis le début des années 1990, un accumulateur de tension voisine de 3,6 V pour des applications vidéo et téléphonie et l'a baptisé « **lithium-ion** ».

L'électrode positive est également une structure d'insertion du lithium en oxyde de cobalt lithié. Le couple est ainsi  $LiCoO_2/C$ .

D'autres composés d'insertion du lithium ont été proposés pour l'électrode positive, en particulier  $LiMn_2O_4$ , qui est utilisé par certains fabricants, ou  $LiNiO_2$  dopé, qui semble bientôt pouvoir être utilisé. Ces deux derniers matériaux sont souvent modifiés par des additions d'aluminium, cobalt ou manganèse car ils ne sont pas aussi stables en utilisation que l'oxyde de cobalt lithié. Le cobalt est un métal pénalisé par son coût.

■ Ces batteries de hautes énergies volumique, mais aussi et surtout massique, se sont largement répandues dans les ordinateurs portables et, dans une moindre mesure, dans les téléphones portables où ils sont aujourd'hui en concurrence avec les accumulateurs au Ni MH. Toutefois au Japon, les batteries lithium-ion ont aussi remplacé celles au Ni MH dans les téléphones portables.

■ À la fin des années 1990, apparaissent des accumulateurs où l'électrolyte est une phase solide plus ou moins gélifiée. Ils sont appelés « **lithium-ion polymère** ».



4.2 Lithium-ion à électrolyte liquide

4.2.1 Dimensions

Les accumulateurs lithium-ion existent en formats cylindrique, parallélépipédique et oblong. Il faut se reporter aux notices de fabricants pour obtenir leurs dimensions et leurs tolérances précises. Le format oblong se caractérise par le fait d’avoir des faces latérales dont deux sont planes et deux cylindriques. La section est ainsi composée d’un rectangle prolongé sur les petits côtés par deux demi-cercles dont le diamètre est égal au petit côté du rectangle.

- À titre indicatif, on trouve :
- en format **cylindrique**, les diamètres 14 (AA), 17 (A) et un diamètre légèrement plus gros 18 ; les hauteurs varient entre 50 et 67 mm ;
  - en format **parallélépipédique**, des épaisseurs entre 6 et 14 mm, des largeurs de 30 à 40 mm et des hauteurs de 48 à 63 mm ;
  - en format **oblong**, des accumulateurs, d’épaisseur entre 7 et 18 mm, de largeur de 40 à 60 mm et de hauteur 50 à 65 mm.

4.2.2 Énergie et capacité

L’énergie massique est comprise entre 90 et 140 Wh/kg et l’énergie volumique 200 à 330 Wh/L (hors correction □, cf. (§ 4.2.3)).

Les capacités disponibles sont comprises entre quelques centaines de milliampères-heures et 5 Ah.

Les tensions nominales sont définies à 3,6 ou 3,7 V suivant la composition des matières actives.

4.2.3 Dénomination

L’accumulateur lithium-ion est souvent défini par ses dimensions. Un document CEI 61960 est en préparation.

■ Les accumulateurs **cylindriques** sont dénommés par leur diamètre en millimètres suivi de leur hauteur en mm × 10.

■ **Exemple** : 18650 est l’accumulateur de diamètre 18 mm et de hauteur 65,0 mm.

■ Les accumulateurs **parallélépipédiques et oblongs** sont dénommés par trois nombres de deux chiffres indiquant leurs dimensions en millimètres.

■ **Exemple** : 176065 est l’accumulateur d’épaisseur 17, largeur 60 et hauteur 65 mm.

- Trois lettres peuvent précéder ces chiffres :
- la première est « I » pour le lithium-ion ou « L » pour le lithium-métal ;
  - la seconde est le type d’oxyde positif : « C » pour cobalt, « N » pour nickel et « M » pour manganèse ;
  - la troisième est la forme de la batterie : « R » pour cylindrique et « P » pour parallélépipédique ou oblong.

Enfin, un premier nombre peut indiquer le nombre d’accumulateurs dans le pack batterie.

■ **Exemple** : 2 ICR 18650, désigne un pack batterie de deux accumulateurs lithium-ion cylindrique dont l’électrode positive est en oxyde de cobalt, de diamètre 18 mm et de hauteur 65 mm.

Souvent, on trouvera « lithium-ion 18650 ».

Le tableau 9 donne les énergies pour les accumulateurs portables Li-ion :

— le 144350 est oblong (encombrement de 3 AA côte à côte) ; l’énergie ○ n’a pas été donnée ;

Tableau 9 – Exemple d’énergies pour des accumulateurs portables Li-ion

Format		14500	144350	17670	18650	143448
ANSI C 18-2 [USA-Japon] (pile)		AA	≈ 3 AA	≈ 4/3 A		
Capacité ..... (Ah)		0,6	2	1,3	1,5	1,7
Énergie	..... (Wh)	2,2	7,4	4,8	5,5	6,1
	..... (Wh/kg)	120	110	120	130	110
	○ .... (Wh/L)	260		315	330	
	□ .... (Wh/L)	210	245	250	260	265

○ Volume du cylindre.  
□ Volume du parallélépipède dans lequel est inscrit le cylindre (assemblage en batterie avec des accumulateurs côte à côte).

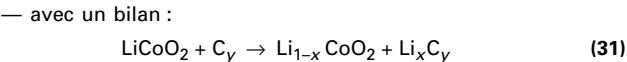
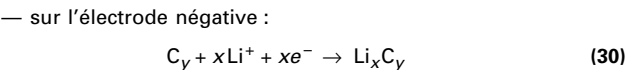
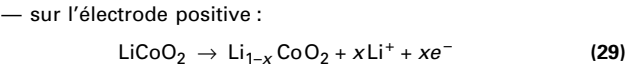
— le 18650 présente l’une des plus fortes énergies volumiques disponibles ; elle est comparable à celle du métal hydrure de format voisin.

Le lithium-ion présente la meilleure énergie massique parmi les accumulateurs portables.

4.2.4 Description de l’accumulateur Li-ion

4.2.4.1 Réactions électrochimiques

■ En charge, ces réactions sont :



x varie environ entre 0 et 0,5 et y/x correspond à des composés Li C<sub>n</sub> avec n = 24, 18, 12 et 6.

■ En décharge, ce sont les réactions inverses qui se produisent.

■ Il y a transfert de Li<sup>+</sup> entre les électrodes avec insertion ou désinsertion suivant la charge et la décharge. On trouve le terme de « *rocking chair mechanism* ». C’est aussi celui du NiMH mais dans ce cas c’est H<sup>+</sup> qui est transféré (§ 3.3.2.1).

En fait, x varie suivant la tension maximale en charge. Au-delà d’une certaine limite supérieure, le système devient instable. Ce critère détermine la tension maximale retenue pour être en conformité avec la réversibilité et les tests abusifs (§ 4.2.8.1). En pratique, la tension est 4,1 ou 4,2 V dans le cas de l’électrode positive au cobalt.

Les accumulateurs Li-ion ne fonctionnent pas en fin de charge sur le principe de la recombinaison de l’oxygène ou d’une autre espèce, mais sur celui de la limitation de l’état de charge par la tension.

#### 4.2.4.2 Électrode positive

L'oxyde de cobalt lithié présente un **rendement** pratique en décharge voisin de 140 à 155 mAh/g variant avec la tension de charge (4,1 ou 4,2 V) ; cela correspond à environ 0,5 à 0,55 atome de lithium échangé par mole de  $\text{LiCoO}_2$ .

■ L'insertion et la désinsertion du lithium modifient peu le **volume** global de l'**oxyde de cobalt**. La variation de volume est inférieure à 2 %. La répulsion entre les atomes d'oxygène fait plus que compenser la réduction du volume de matière lors de la désinsertion du lithium.

Si la charge est poursuivie jusqu'à des valences plus élevées, l'oxyde change de structure et perd en réversibilité. Si l'on poursuit encore au-delà, il devient instable et se décompose avec dégagement d'oxygène. Cette décomposition peut aussi être déclenchée par une température élevée (supérieure à 200 °C) dépendant de la structure de l'oxyde.

■ L'électrolyte peut également devenir instable au contact de l'électrode positive trop chargée ou de l'électrode négative à température élevée ( $\approx 100$  °C). Il se décompose avec dégagement de gaz.

En décharge, on n'atteint pas exactement  $\text{LiCoO}_2$  mais  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{CoO}_2$  ( $\varepsilon$  est voisin de 0,02).

L'épaisseur des électrodes est faible (de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ ) de façon à compenser la plus faible conductivité de l'électrolyte et le transport de l'ion-lithium.

■ Le **support** de l'électrode positive est, très généralement, en aluminium sous forme de feuillard mince (20  $\mu\text{m}$ ), éventuellement perforé. L'aluminium se passive, ce qui lui permet de résister à la corrosion au potentiel de l'électrode positive. La couche de passivation est assez conductrice électriquement pour ne pas perturber le fonctionnement.

Un **liant** polymère et un conducteur additionnel sont les autres constituants minoritaires de la formule de la matière enduite sur le support.

#### 4.2.4.3 Électrode négative

■ Le carbone existe sous de nombreuses **variétés**. Sony a commencé avec un coke puis a utilisé un carbone vitreux et propose aussi maintenant du graphite.

Les carbones **vitreux** (*hard carbone*) présentent un fort rendement massique (jusqu'à 450 mAh/g), mais aussi des inconvénients : tension d'équilibre plus faible et assez peu stable et aussi plus forte capacité irréversible.

■ D'autres fabricants ont utilisé des carbones **graphitisés**, en particulier des mésocarbons en microbilles (MCMB) ou des fibres (MCF/MPCF, MP mésophase). Leur rendement électrochimique est plus faible (370 à 270 mAh/g), mais leur réversibilité est meilleure.

Les carbones à caractère graphitique présentent une tension plus élevée et plus stable, moins de capacité irréversible et une meilleure aptitude à la décharge rapide.

L'insertion du lithium entre les plans du graphite provoque une dilatation de l'ordre de 10 % du volume selon l'axe perpendiculaire aux plans.

● Enfin, l'aptitude à être compacté à faible porosité est un critère important pour le choix de la variété de carbone.

■ L'électrode négative peut présenter plusieurs **types d'irréversibilité**.

● Une première irréversibilité est liée à la **formation** (lors de la première charge toujours effectuée par le fabricant dans le cas du lithium-ion) d'une **couche de passivation** par réduction par le lithium d'une partie des solvants de l'électrolyte au contact de l'électrode négative. Cette couche préserve contre l'exfoliation et la poursuite de la réduction de l'électrolyte. Elle se forme lors de la première charge et présente l'inconvénient d'être accompagnée

d'un dégagement gazeux qui complique le processus de fermeture du boîtier.

● Une deuxième irréversibilité est l'**exfoliation des plans du carbone** par l'insertion du solvant avec le lithium. Il s'agit de l'insertion de certains solvants de l'électrolyte en même temps que le lithium entre les plans d'atomes de carbone (hybridation des orbitales du carbone :  $\text{sp}_2$ ), conduisant à l'éclatement de la structure de carbone et à la dégradation de l'électrolyte par réduction. Le choix de l'électrolyte est ainsi conditionné par le type de carbone de l'électrode négative. Le carbonate de propylène présente, par exemple, une mauvaise compatibilité avec le graphite.

● Une troisième irréversibilité est le **dépôt de lithium-métal à la surface du carbone**. Il y a par conception, un léger excédent de capacité d'insertion dans le carbone de l'électrode négative, mais, si la charge est effectuée trop rapidement ou à trop basse température ou si la tension de charge est trop élevée, le lithium-métal peut se déposer. Le lithium-métal est seulement partiellement irréversible, sa surface forme une nouvelle couche de passivation indéchirable. Le dépôt de lithium-métal aussi conduit à la croissance de dendrites à travers le séparateur si le défaut d'excédent de capacité d'insertion dans le carbone est plus important.

● Une quatrième irréversibilité est le **dépôt de lithium-métal à l'intérieur de la porosité des grains de carbone**. Ce lithium est davantage réversible que le lithium déposé en surface. Il n'est toutefois pas aussi disponible pour les décharges rapides et la tension est affectée. C'est le cas des carbones vitreux.

■ Le **support** de l'électrode négative est, très généralement, en cuivre sous forme de feuillets minces (12 à 20  $\mu\text{m}$ ), éventuellement perforés :

- au potentiel de l'électrode négative chargée, le cuivre métallique est thermodynamiquement stable ; c'est la zone d'immunité ;
- au potentiel de l'électrode positive, le cation  $\text{Cu}^+$  est stable ; le cuivre se dissout.

La corrosion peut apparaître quand la tension de l'électrode négative n'est pas assez réductrice. Il y a des risques à stocker un accumulateur à une tension inférieure à 2,5 V. On peut libérer le cuivre et conduire à une défaillance par court-circuit.

Un **liant** polymère est également utilisé pour maintenir la cohésion de la matière enduite sur le support.

#### 4.2.4.4 Séparateur et électrolyte

■ Le **séparateur** du lithium-ion est constitué d'un film microporeux en polyéthylène ou en polypropylène ou une association des deux présentant l'avantage de bloquer l'échange ionique en cas de surchauffe anormale ; le polyéthylène peut alors obturer la porosité du polypropylène qui garde à la température de fluage du premier ses caractéristiques mécaniques.

■ L'**électrolyte** est souvent constitué de solvants de la famille de carbonates d'alkyles linéaires (carbonates de méthyle ou d'éthyle par exemple) ou cycliques (carbonates d'éthylène ou de propylène). Ces solvants sont utilisés en mélanges binaires ou ternaires de façon à optimiser le domaine de conductivité sur un plus grand intervalle de température et permettre la constitution d'une couche de passivation efficace.

Le sel généralement utilisé est  $\text{LiPF}_6$  : hexafluorophosphate de lithium. Ce sel est totalement ionisé. D'autres sels sont cités mais ne sont pas ou sont très peu employés.

■ Les **critères de sélection** sont relatifs à la conductivité dans la plage de température mais aussi à la stabilité thermique, chimique et électrochimique, la toxicité, la sécurité et le coût.

La **conductivité** atteint quelques millièmes ce qui reste plus de 10 fois inférieur aux électrolytes aqueux. De plus le nombre de transport du  $\text{Li}^+$  est inférieur à 0,5, ce qui aggrave la situation pour disposer de quantité suffisante de cet ion pour son insertion dans la matière active.

Cet état de fait, conduit à adopter des surfaces d'électrodes plus importantes qu'en accumulateur à électrolyte aqueux et de plus faibles distances interélectrodes. Les séparateurs présentent une épaisseur de 20 à 30  $\mu\text{m}$ .

Certains **additifs** peuvent, d'autre part, être introduits pour la sécurité ou la qualité de la couche de passivation.

L'eau est une impureté gênante. Elle réagit avec  $\text{LiPF}_6$  dès la température ambiante pour produire  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{LiF}$ .  $\text{HF}$  est corrosif. Il peut aussi réagir avec les carbonates présents et libérer du gaz carbonique  $\text{CO}_2$ , faisant monter la pression interne.

#### 4.2.4.5 Boîtier

Le boîtier peut être en acier nickelé, en acier inoxydable ou en aluminium. Ce dernier métal présente un avantage pour minimiser la masse mais la technologie est plus délicate.

Il est généralement équipé de plusieurs dispositifs de sécurité (§ 4.2.8.1).

#### 4.2.4.6 Montage

Le principe de montage est comparable à celui des accumulateurs alcalins de géométrie équivalente. Les formats oblongs sont spiralés.

Toutefois, lors du remplissage en électrolyte, l'atmosphère et les différents constituants doivent être particulièrement secs. Il est donc nécessaire de disposer d'équipements industriels en atmosphère contrôlée sèche.

### 4.2.5 Caractéristiques générales

■ La **tension d'équilibre** à température ambiante, à l'état 50 % chargé, est voisine de 3,8 V. Elle change légèrement suivant les matières actives et les conditions de charge. Elle varie très peu avec la température. L'entropie est négligeable.

La **tension nominale** est définie à 3,6 V ou 3,7 V.

■ Les **énergies** massique et volumique varient dans une zone de 85 à 140 Wh/kg et de 200 à 330 Wh/L. (hors correction □, cf. § 4.2.3).

Une électrode (double face) présente une capacité de l'ordre de 5 à 8 mAh/cm<sup>2</sup>.

Le tableau 10 indique les températures d'utilisation annoncées par les fabricants.

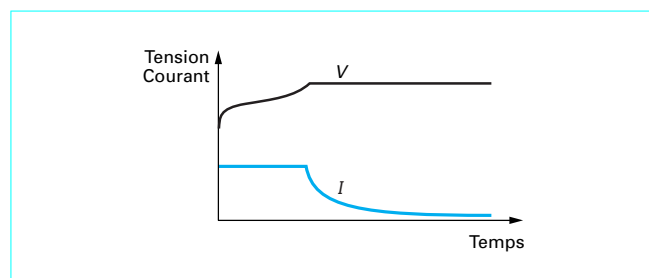
**Tableau 10 – Températures d'utilisation du Li-ion**

Température	minimale (°C)	maximale (°C)
de stockage	- 20	50 (1 mois)
de charge	0	45
de décharge	- 20	60

### 4.2.6 Charge

#### 4.2.6.1 Comportement en charge

Les accumulateurs au lithium sont chargés jusqu'à une limite supérieure de tension choisie par le constructeur pour garantir la réversibilité et la sécurité. La charge est donc effectuée avec des chargeurs spécifiques qui fonctionnent généralement avec un courant initial  $I$  constant, typiquement  $C/2$  ou  $C$ , jusqu'à ce que la tension  $V$  atteigne la limite choisie. La charge est alors prolongée à



**Figure 25 – Charge de l'accumulateur Li-ion**

tension constante pendant un certain temps ou jusqu'à ce que le courant descende en dessous d'une limite, pour obtenir la pleine capacité. Pendant cette phase, le courant est décroissant.

Les évolutions de la tension et du courant sont représentées sur la figure 25 en fonction du temps de charge.

#### 4.2.6.2 Effet de la température sur la charge

À **haute température**, la charge est limitée par la stabilité électrochimique du solvant. Le rendement de charge est bon. Une température voisine de 40 °C est optimale pour la charge.

À **basse température**, le lithium est moins mobile. La tension va s'élever plus vite et la charge sera plus longue. Si l'on « force » le courant, on risque de déposer du lithium-métal en surface du carbone, préjudiciable à la bonne réversibilité et à la sécurité.

#### 4.2.6.3 Modes de charge

La charge de lithium-ion est spécifique. Les indications des constructeurs doivent être observées scrupuleusement.

##### ■ Charge permanente

Il s'agit d'une charge continue à tension constante 4,1 ou 4,2 V dans le cas des électrodes positives au cobalt. La consommation en courant est très faible après la période de charge initiale.

##### ■ Charge standard

Il s'agit de charge lente mode  $IU$  décrite (figure 24). Il faut se conformer aux prescriptions des fabricants pour les seuils de tension.

**Exemple :** la limite de tension est comprise entre 4,0 et 4,3 V :

- généralement, 4,1 ou 4,2 V pour l'oxyde de cobalt lithié ;
- 4,3 V peut être appliquée à l'oxyde de manganèse et 4,0 V à l'oxyde de nickel.

La précision demandée sur la régulation de tension est généralement 1 % ou mieux  $10^{-2}$  V.

Si l'on augmente la tension, la capacité est plus élevée, mais la sécurité et la durée de vie sont affectées.

La durée de la charge est souvent de 2 à 5 h.

Ce mode de charge est applicable pour un domaine de température compris entre environ 0 et 50 °C. La charge à plus basse température doit être évitée.

Lors de la **charge d'une batterie** composée de plusieurs accumulateurs, on règle la tension aux bornes de chacun d'entre eux de façon à ne pas en surcharger certains plus que d'autres. Ce dispositif fonctionne aussi en décharge, pour ne pas décharger trop profondément un accumulateur. Il s'agit donc d'un dispositif électronique d'équilibrage fonctionnant par l'égalisation de la tension des accumulateurs d'une même batterie.

Il est recommandé de constituer des batteries avec des accumulateurs homogènes.

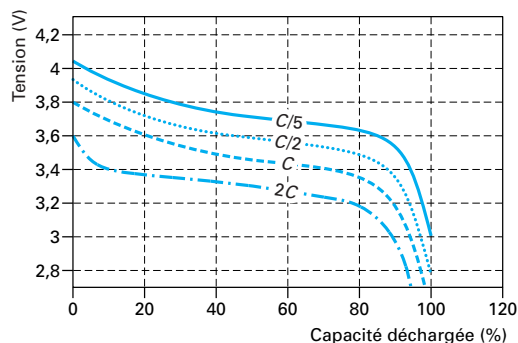


Figure 26 – Accumulateur Li-ion : courbes de décharge pour différents régimes

#### ■ Charge rapide

Il s'agit de charge en 1 h. Le régime moyen est voisin de  $C$  et peut être pulsé. La plage de température est limitée à froid.

#### ■ Charge ultrarapide

Les accumulateurs portables au lithium ne sont pas aptes à ce mode de charge en 15 min.

### 4.2.7 Performances électriques

#### 4.2.7.1 Décharge en fonction du régime

La tension au cours de la décharge présente une pente initiale puis se stabilise par la suite avant de chuter définitivement. Le cas de la figure 26 est celui de carbone présentant au moins partiellement un caractère graphitique.

Dans le cas des carbones vitreux, la pente est plus forte et le plateau moins marqué.

Quand le régime augmente, l'énergie restituée régresse d'abord davantage par la baisse de la tension que par celle de la capacité.

#### 4.2.7.2 Décharge en fonction de la température

À haute température, jusqu'à 50 °C, on ne note pas de différences notables avec la température ambiante (figure 27).

À froid, on observe une régression de la tension et de la capacité. Pour les températures, les plus basses, on peut observer un « puits » de potentiel au début de la décharge (figure 27).

Les performances à basses températures dépendent du type de carbone et des solvants de l'électrolyte. Le cas de la figure 27 correspond à celui d'électrolytes à base de carbonates. Le choix de l'électrolyte est important pour les performances à basse température.

Certains solvants (esters) permettent d'obtenir de meilleures performances à basse température.

#### 4.2.7.3 Résistance interne

La résistance interne est plus élevée que celle des accumulateurs alcalins d'énergie globale équivalente. La présence de dispositifs de sécurité pénalise aussi l'accumulateur au lithium-ion. Toutefois, il faut la mise en série de trois accumulateurs alcalins pour égaler la tension du lithium-ion.

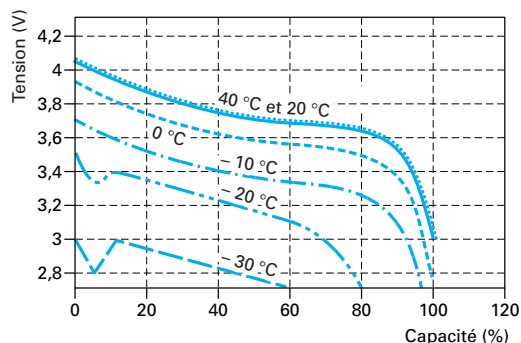


Figure 27 – Accumulateur Li-ion : courbes de décharges pour différentes températures

**Exemple** : un accumulateur de 1 Ah sans circuit de protection peut présenter une résistance interne voisine de 50 mΩ.

Les circuits de protection peuvent ajouter 70 à 100 mΩ.

Les accumulateurs lithium-ion actuellement disponibles ne sont pas les plus adaptés pour les décharges à forte puissance.

#### 4.2.7.4 Impédance complexe

Le circuit équivalent du paragraphe 1.2.2.4 vaut aussi pour les accumulateurs lithium-ion. La capacité de double couche peut varier assez fortement suivant le type de carbone utilisé.

#### 4.2.7.5 Autodécharge

L'autodécharge est généralement de 5 à 10 % le premier mois à température normale ; par contre, une part pouvant atteindre la moitié est irréversible. Les mois suivants, l'autodécharge est plus faible. C'est mieux que pour les accumulateurs alcalins.

#### 4.2.7.6 Stockage

L'accumulateur lithium-ion doit être stocké au moins partiellement chargé et en tous cas avec une tension supérieure à 2,5 V et des températures ne dépassant pas 35 °C pour les stockages prolongés. On se reportera aux indications des fabricants.

#### 4.2.7.7 Durée en cyclage

On observe souvent une perte initiale, puis un plateau pouvant être très long. La perte initiale est souvent de 10 % les 100 premiers cycles. On observe ensuite une stabilisation progressive et on peut obtenir plus de 1 000 cycles sans pertes notables si la température et les régimes restent normaux.

### 4.2.8 Sécurité et environnement

#### 4.2.8.1 Dispositifs de sécurité

■ Les batteries lithium-ion sont équipées :

— de dispositifs évitant les surpressions internes (souples souvent irréversibles), les tensions trop élevées ou trop basses (*chip* dans la batterie) ;

— de composants limitant les courants trop élevés à trop hautes températures [thermostat, PTC *Positive Temperature Coefficient* (*Polyswitch resistor*)...].

Cet environnement électronique permet, de plus, de disposer de données sur l'état de la batterie.

■ Les batteries sont conçues pour passer les **tests** abusifs selon la norme UL 1642 : tests mécaniques de vibration, écrasement, perçage ; tests électriques en surcharge, décharge forcée, court-circuit et, enfin, d'environnement basse pression, four, feu, huile chaude, immersion... ; souvent, le test de perçage au clou, selon les recommandations de la « Japan Storage Battery Association », est ajouté.

#### 4.2.8.2 Recommandations

Sans limiter en rien les prescriptions indiquées par les fabricants et qui doivent être respectées scrupuleusement, on peut formuler les recommandations suivantes pour les batteries lithium-ion :

- ne pas les exposer aux flammes ou à la chaleur excessive (four, véhicule au soleil...) ;
- ne pas les démonter ou les priver de leur circuit de protection et contrôle ;
- ne pas les mettre en court-circuit ;
- ne pas les immerger ;
- ne pas les soumettre aux chocs et aux chutes ;
- ne pas les charger sur des chargeurs non spécifiques ;
- ne pas les charger avec les polarités inversées ;
- ne pas les surcharger ou les décharger trop profondément.

#### 4.2.8.3 Transport

Les batteries lithium-ion portables sont classées parmi les matières non dangereuses par le Secrétariat des Nations unies et peuvent être transportées sans restriction par terre, mer (DOT, *US department of transportation, specification 49 CFR 173.185*) ou air (IATA, *International Air Transport Association*).

Certaines discussions sont en cours pour mettre en place des restrictions à partir d'une certaine taille de batterie.

#### 4.2.8.4 Environnement

Les accumulateurs lithium-ion ne renferment pas de métaux lourds. Ils ne présentent pas de risques particuliers pour l'environnement.

Comme pour les accumulateurs NiCd (§ 2.6) et NiMH (§ 3.6) et pour les mêmes raisons, ils n'entrent pas dans le cadre de la directive européenne 91/157 dans la mesure où ils ne contiennent ni cadmium, ni mercure, ni plomb.

Ils sont soumis en France au décret 99-374 (§ 3.6).

Un sigle **recyclage**, selon la norme CEI 61429, indique également qu'ils doivent être retournés par exemple au point de vente et ne pas être jetés avec les déchets courants.

Au démontage, toutefois le sel peut réagir avec l'eau pour donner de l'acide fluorhydrique et l'électrode négative de la lithine. Ces deux produits présentent un risque du fait de leur caractère corrosif.

Ils sont aussi constitués de matières pour la plupart inflammables.

#### 4.2.9 Conclusion

Les accumulateurs lithium-ion présentent la meilleure énergie massique du marché portable et l'écart avec le couple nickel-métal hydrure, qui vient en second, atteint 50 %. Leur énergie volumique est également la meilleure mais l'écart avec le précédent est faible.

La technologie est encore jeune et les degrés de liberté nombreux pour améliorer les performances.

L'extension vers les plus grosses batteries peut être limitée par les considérations de sécurité. La quantité d'énergie mise en jeu et

le caractère inflammable des matériaux sont plus pénalisants. Leur prix plus élevé au wattheure limite aussi leur développement.

Ils ont trouvé un développement rapide dans les ordinateurs portables et aussi en téléphonie. Leur domaine de prédilection reste les applications de haute énergie massique ou volumique pour des autonomies de l'ordre de l'heure à quelques heures.

### 4.3 Accumulateurs au lithium à électrolyte polymère

Le terme polymère se réfère à l'état physique de l'électrolyte ; les électrodes sont du type lithium-ion.

#### 4.3.1 Lithium polymère gélifié

■ Deux **familles** peuvent être distinguées.

● La première concerne les polymères **en partie gélifiés et en partie microporeux**. Le gel est formé par l'absorption par le polymère d'une partie d'électrolyte liquide également introduit dans l'accumulateur. L'autre partie de l'électrolyte liquide emplit la porosité de la membrane et des électrodes comme en lithium-ion classique. La contribution de la microporosité à la conduction est importante. C'est la famille généralement rencontrée.

● La seconde concerne les polymères **à électrolyte gélifié sans microporosité**. Le polymère est également gélifié par un liquide qu'il absorbe en totalité.

Dans les deux cas, l'électrolyte est immobilisé au moins partiellement.

Il s'agit de produits plats et la cohésion mécanique entre les électrodes est assurée par le polymère. Le **boîtier** est constitué de films flexibles, car il n'a plus à assurer le maintien en contact des électrodes et de l'électrolyte polymère. Le gain d'encombrement vis-à-vis de l'accumulateur au lithium-ion est obtenu sur le boîtier. Ce dernier doit rester étanche à l'eau et à l'oxygène pour protéger le faisceau. Cette fonction doit être assurée même si tout le liquide est immobilisé et les risques de fuites en conséquence inexistantes.

■ La **difficulté** de la technologie à électrolyte polymère provient de la **conductivité** moindre en phase solide qu'en phase liquide. L'électrolyte polymère doit donc rester de faible épaisseur et présenter le plus souvent une microporosité. Les structures gélifiées ou au moins amorphes sont indispensables pour la conduction électrique mais sont, par contre, défavorables pour les propriétés mécaniques.

Dans le cas où il n'y a pas de liquide, le polymère doit également occuper la porosité des électrodes et accepter les dilatations et contractions des matières actives lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium. Les variations dimensionnelles des matières actives lors de la charge et de la décharge ne doivent pas désolidariser l'assemblage des électrodes et de l'électrolyte polymère.

Le maintien d'un bon isolement électronique entre les deux polarités limite la réduction de l'épaisseur de l'électrolyte polymère qui reste de l'ordre de grandeur de celle des séparateurs de l'accumulateur au lithium-ion classique.

■ L'**électrolyte** gélifié peut être constitué de copolymère PVDF-HFP (polydifluorovinylidène et hexafluoropropylène). Le polymère peut absorber plus de 100 % d'électrolyte liquide, ce qui conduit à ajouter un additif pour renforcer mécaniquement la structure.

Il peut aussi être constitué d'homopolymère PVDF. Il est alors plus stable mécaniquement.

Une partie du polymère est microporeuse de façon à améliorer la conductivité.

Ces accumulateurs sont en cours d'introduction sur le **marché** pour la téléphonie ou les ordinateurs portables.



Les performances de ces produits sont voisines de celles de l'accumulateur au lithium-ion classique.

Pour le présent, le marché appelle des géométries relativement épaisses qui ne sont pas les plus favorables à la technologie.

La géométrie plane et la taille réduite permettent de satisfaire plus facilement les tests de sécurité et les dispositifs de protection : soupape, PTC (*positive temperature coefficient*)... pourraient être allégés dans le futur. Le risque de fuites d'électrolyte n'est pas totalement exclu.

### 4.3.2 Lithium polymère tout solide non gélifié

La phase solide non gélifiée est moins favorable que la phase liquide au déplacement des ions. Les structures désordonnées (amorphes) sont elles-mêmes plus favorables que les structures bien ordonnées (cristallines).

La **conductivité** à température normale est de plusieurs ordres de grandeur en dessous de la conductivité à l'état liquide. Ce manque de conductivité est compensé par l'emploi de couches très minces pour les électrodes et l'électrolyte polymère.

Le **marché** du secours de mémoire où les régimes sont très lents paraît le plus accessible à cette technologie qui se trouve cependant en concurrence avec les piles (primaires) au lithium.

### 4.3.3 Conclusion

Les accumulateurs au lithium à électrolyte polymère sont très récents. Leur technologie permet surtout d'accéder à des produits très plats de 1 à 5 mm d'épaisseur qui devraient être leur spécificité. On peut en attendre des performances voisines de celles au lithium-ion et des contraintes de sécurité moindres surtout du fait de leur géométrie.

## 5. Accumulateurs étanches au plomb

### 5.1 Généralités

Le couple inventé par G. Planté en 1859 s'est aussi développé en application portable, mais de façon relativement limitée, car les petits formats ne lui sont pas favorables.

■ Il existe dans les **applications** qui demandent une énergie assez importante sans régimes trop élevés en charge ou en décharge comme certains appareils audio.

■ On trouve des **formes** cylindriques, apparues aux États-Unis au début des années 1970, et également des formes parallélépipédiques.

### 5.2 Dimensions et énergie

■ Il s'agit des formats les plus gros que l'on rencontre dans les applications portables (par exemple, batterie de 6 V, 1,3 Ah de dimension 100 × 25 × 55 mm).

■ L'énergie est comprise entre 15 et 40 Wh/kg ou de 40 à 100 Wh/L ; on les trouve souvent en batterie de plusieurs accumulateurs dans un même boîtier dit monobloc.

## 5.3 Principe de fonctionnement

### 5.3.1 Constitution

Les réactions de charge et décharge sont les mêmes que pour les batteries au plomb classiques, avec comme en NiCd ou en NiMH, la recombinaison de l'oxygène en surcharge de façon à éviter le dégagement d'hydrogène (§ 2.3.2).

Il faut optimiser le ratio des capacités positive et négative, la section des connexions internes et du support d'électrode, la quantité d'électrolyte, la perméabilité du séparateur et la résistance mécanique du boîtier.

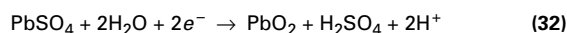
La situation est moins favorable que pour les autres couples portables pour plusieurs raisons :

- la quantité d'électrolyte nécessaire est plus importante du fait de la consommation des ions sulfates en décharge ;
- les métaux, sauf le plomb ou ses alliages qui ne présentent pas d'excellentes propriétés mécaniques, se corrodent dans le milieu et le boîtier doit être en conséquence en matière plastique tout en résistant à la pression de recombinaison ;
- enfin, il est difficile de réaliser des électrodes aussi fines que pour les autres couples.

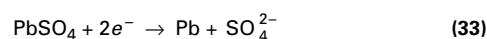
### 5.3.2 Réactions électrochimiques

■ En **charge**, les réactions sont :

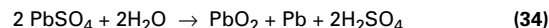
— sur l'électrode positive :



— sur l'électrode négative :



— avec un bilan :

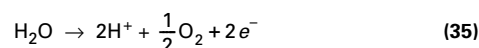


pour 2 électrons échangés.

■ En **décharge**, ce sont les réactions inverses qui sont mises en œuvre.

■ En **surcharge** :

— sur l'électrode positive, il s'agit d'oxydation de l'eau en milieu acide :



— sur l'électrode négative, la réaction inverse de réduction de l'oxygène.

### 5.3.3 Électrode positive

#### 5.3.3.1 Fonctionnement

Une légère surcharge est nécessaire pour assurer la pleine charge de l'électrode positive. Sinon, on observe un effet cumulatif de perte de rendement. Toutefois, la surcharge provoque la corrosion de la grille en plomb et il ne faut pas la prolonger inutilement.

La surcharge met en œuvre le mécanisme de recombinaison de l'oxygène.

On utilise pour l'électrode positive des alliages au plomb sans antimoine. L'antimoine de l'électrode positive peut se dissoudre et contaminer l'électrode négative. La surtension de dégagement d'hydrogène de cette dernière est abaissée et est incompatible avec un fonctionnement en mode étanche.



On utilise des alliages à l'étain et/ou au calcium. L'antimoine avait, toutefois, un rôle pour l'adhésion de la matière active positive sur la grille. L'étain permet d'obtenir un effet similaire.

Enfin, il faut éviter le stockage à l'état déchargé qui conduit à la formation d'un sulfate de plomb qui n'accepte pas la charge.

### 5.3.3.2 Technologie

Une grille en alliage de plomb obtenue par fonderie ou par expansion est empâtée par la matière active à base de sulfates basiques de plomb. Les conditions d'élaboration sont importantes pour limiter la corrosion et améliorer l'adhésion entre la grille et la matière active.

## 5.3.4 Électrode négative

### 5.3.4.1 Fonctionnement

L'électrode négative doit assurer la réaction électrochimique de décharge mais aussi la réaction de recombinaison de l'oxygène sans dégagement d'hydrogène.

Les alliages sans antimoine sont indispensables (§ 5.3.3.1).

Des additifs (dits « **expandeurs** ») pour éviter le grossissement du plomb métallique sont aussi ajoutés.

### 5.3.4.2 Technologie

Elle est comparable à celle de l'électrode positive (§ 5.3.3.2).

## 5.3.5 Séparateur et électrolyte

Des séparateurs en fibres de verre ont été développés pour retenir l'électrolyte et assurer la perméabilité de l'oxygène. L'électrolyte peut être légèrement gélifié par des additifs minéraux à base de silicates.

## 5.3.6 Montage

Le volume des matières actives doit être optimisé. À l'intérieur du boîtier, les connexions sont en plomb. Les connexions externes peuvent être en plomb ou en un autre alliage de plus grande dureté, par exemple Ni/Cu, protégé de l'électrolyte par un revêtement de plomb.

Le boîtier doit être en matière plastique et équipé d'une soupape de sécurité réversible.

Les accumulateurs cylindriques sont constitués de deux électrodes spiralées et les accumulateurs parallélépipédiques par l'assemblage de plaques planes de polarités alternées et de séparateurs.

Le principe est donc le même que pour les accumulateurs alcalins.

## 5.4 Performances

### 5.4.1 Charge

Il faut se reporter aux conditions préconisées par les fabricants. On peut toutefois indiquer que la charge est normalement assez lente. On utilise généralement un chargeur à courant initial constant limité en tension (environ 2,4 V) qui assure une charge en 6 à 8 h pour une température comprise entre 10 et 40 °C.

Avec un algorithme où le courant décroît selon un profil ajusté quand la tension atteint un seuil de tension plus élevé, on peut charger en 1 h 30 à 2 h.

### 5.4.2 Décharge

La capacité restituée diminue avec le régime. Si l'accumulateur restitue 100 % en 10 h, il restituera 60 à 80 % en 1 h.

Le fonctionnement est possible jusqu'à - 15 °C. À chaud, la performance est bonne mais le vieillissement est accéléré.

### 5.4.3 Autodécharge

La perte de capacité est d'environ 5 % par mois à 25 °C. À 40 °C, elle est de l'ordre de 15 % par mois. L'autodécharge est donc très raisonnable.

Par contre, il ne faut pas stocker à l'état déchargé. En dessous d'une tension de l'ordre de 1,7 V par accumulateur, il se forme un sulfate qui ne se charge pas.

### 5.4.4 Durée de vie en cyclage

La durée dépend beaucoup des conditions d'utilisation et du chargeur. Les performances sont stables pendant une centaine de cycles puis déclinent. Une durée de 200 à 400 cycles peut être atteinte.

### 5.4.5 Durée en charge permanente (secours)

Une tension de l'ordre de 2,275 V par élément permet d'espérer une durée de vie de 3 à 4 ans à température normale.

Il faut également se reporter aux indications des fabricants pour appliquer les conditions optimales.

## 5.5 Sécurité et environnement

Les normes UL 2054 sont utilisées pour la sécurité dans diverses configurations. Les risques principaux sont liés à la mise en court-circuit, à l'échauffement en surcharge, à la fuite de l'électrolyte (acide sulfurique).

Les obligations et recommandations pour ne pas disséminer le plomb dans la nature imposent la collecte et recommandent le recyclage du plomb (valorisation). La relative facilité à le recycler dans des batteries est un argument. Le maillon faible est la collecte des batteries usagées. Ils entrent comme les accumulateurs Ni Cd dans le cadre de la directive européenne 91/157 (§ 2.6).

## 5.6 Conclusion

Les accumulateurs au plomb ont trouvé un marché très limité parmi les accumulateurs portables. Le prix réduit des matières premières reste l'argument principal de ces batteries qui peuvent être adaptées à certaines utilisations particulières où la fréquence est de l'ordre de quelques utilisations par mois et l'autonomie demandée quelques heures.

Toutefois, ce n'est pas un couple particulièrement adapté aux plus petits formats et aux utilisations exigeantes ou au secours de mémoire. L'accumulateur au plomb n'est pas très répandu dans les applications portables.

## 6. Comparaison des différents accumulateurs portables

### 6.1 Comparaison des différents couples

Le tableau 11 indique, pour chaque couple, ses avantages et inconvénients.

Tableau 11 – Avantages et inconvénients des différents accumulateurs portables				
Propriétés	Plomb	Ni Cd	Ni MH	Li-ion
Tension nominale (V)	2,0	1,2	1,2	3,6
Énergie massique	–	+	++	+++
Énergie volumique	–	+	++	++
Stabilité de la tension en décharge	–	+++	++	+ / ++
Durée en cyclage	–	+++	++	+++
Charge rapide	–	+++	++	+
Conservation de la charge	++	– / +	– / +	++
Stockage à l'état déchargé	–	+++ / ++	++ / +	–
Décharge rapide	–	+++	++	+
Basse température	+	+++	+	+ / ++
Haute température	++	++	+	+
Sécurité	++	++	+	–
Robustesse mécanique	–	+++	+++	+
Coût	+++	++	+	–

Suivant le besoin, la batterie optimale change.

■ Le **lithium-ion** s'est développé dans les applications où l'énergie volumique et surtout massique est un argument important. C'est le cas des ordinateurs portables et de la téléphonie cellulaire au Japon. Il tire aussi argument d'une bonne conservation de la charge et d'une durée de vie pouvant dépasser 1 000 cycles. Son développement a été freiné par les conditions de charges spécifiques, le prix et les questions de sécurité. Les deux derniers critères pénalisent davantage les plus grosses batteries.

Une question pourrait se poser pour le lithium dans le cas où la tension demandée pour l'alimentation des composants descendrait à 2 V. La baisse de la tension est favorable à la miniaturisation des circuits logiques, mais défavorable aux circuits de puissance.

■ Le **Ni MH** occupe un créneau notable où l'énergie volumique et le prix sont des arguments importants. Sa durée de vie doit dépasser 500 cycles à condition de ne pas être exposé à des températures élevées.

On rencontre le NiMH en particulier en téléphonie cellulaire, hors Japon.

■ Le **Ni Cd** reste en position largement dominante dans les applications où la forte puissance et la température basse ou élevée sont des arguments importants. Sa durée de vie peut atteindre 700 à 1 000 cycles pour les séries adaptées au cyclage.

On rencontre le NiCd en particulier dans les outillages électroportatifs, le modélisme, l'éclairage de sécurité.

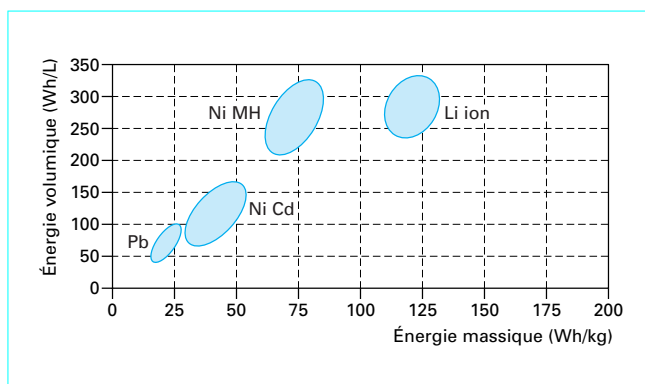


Figure 28 – Énergies massiques et volumiques des accumulateurs portables

Le NiCd est menacé par une extension des directives de bannissement du cadmium dans le domaine des accumulateurs (pour le moment en dehors du domaine d'application du bannissement). L'efficacité de la collecte et de la valorisation des accumulateurs usagés aura une incidence sur les décisions qui seront arrêtées dans ce domaine.

■ Le **plomb** se rencontre dans les applications où les autonomies sont assez longues, le nombre de cycles relativement limité et le prix bas. La conservation de charge est aussi un argument mais il faut le maintenir à l'état chargé.

On peut trouver le plomb dans certains systèmes audio. Il se trouve dans une situation voisine du Ni Cd en ce qui concerne l'environnement.

### 6.2 Énergies volumiques et massiques

L'énergie est souvent le premier critère de sélection des batteries (figure 28). Elle est optimisée pour le volume minimal ou pour la masse minimale. Les deux notions doivent être distinguées, car elles ne varient pas nécessairement de concert.

■ L'**énergie volumique** est souvent la plus recherchée. Cependant, il faut tenir compte de la forme des accumulateurs cylindrique ou parallélépipédique et de la perte de volume qui en résulte lors de l'assemblage en batterie. L'écart entre le carré et son cercle inscrit est 21 %.

Les considérations de volume total sont insuffisantes. L'épaisseur est aussi un critère déterminant pour l'insertion dans les logements étroits.

Les accumulateurs NiMH et Li-ion peuvent être comparés en énergie volumique. Toutefois, le boîtier du couple NiMH doit admettre une pression interne, ce qui limite la définition de produits plats. Le Li-ion du fait de l'absence de pression interne en fonctionnement normal, permet d'y accéder en particulier avec sa variante polymère qui autorise des boîtiers plats. Les accumulateurs NiMH ont acquis une position forte en téléphonie hors Japon, du fait d'une énergie volumique optimale à moindre prix que ceux du lithium-ion.

■ L'**énergie massique** est un critère déterminant pour les batteries portables les plus grosses, comme dans le cas des ordinateurs. Elle correspond à la masse minimale pour une énergie donnée. Le couple lithium-ion présente un avantage sensible de l'ordre de 50 % et s'est imposé dans les ordinateurs.

### 6.3 Répartition des différents types d'accumulateurs

En nombre d'accumulateurs, la part des accumulateurs **NiCd** est encore supérieure à la moitié mais décroît.

La part des accumulateurs **NiMH** est voisine du tiers en volume, elle a crû notablement (de plus de 10 % par an) et plus modérément en chiffre d'affaires par l'effet de la baisse des prix de vente.

La part des accumulateurs **lithium-ion** est voisine de 15 % et croît maintenant plus rapidement que celle des accumulateurs NiMH en volume et en chiffre d'affaires.

Les prévisions faites par les Japonais, leaders incontestés des batteries portables, sont :

- une diminution du volume et du chiffre d'affaires en NiCd ;
- une diminution du volume et du chiffre d'affaires en NiMH ; les prévisions se sont révélées pessimistes par le passé ; la décroissance en volume du NiMH est annoncée depuis des années mais la croissance en volume observée a souvent dépassé 10 % ;

— une forte croissance du volume et une stabilisation du chiffre d'affaires en lithium-ion ; les prévisions en volume se sont révélées un peu optimistes par le passé. La prise de part de marché notable de la variante polymère est prévue pour 2003 ; la sensibilité du marché au prix de vente peut être défavorable à la croissance en lithium-ion.

La part des **autres couples** est faible.

L'apparition d'autres technologies de remplacement paraît peu probable à l'horizon 5 ans. Les accumulateurs présentant de plus fortes énergies volumiques fonctionnent soit à température élevée, soit à des régimes lents comme le couple zinc-air. Des variantes plus ou moins innovantes peuvent apparaître en lithium.

#### Remerciements

Je tiens à exprimer mes remerciements aux collègues de travail qui m'ont permis de rédiger cet article soit en partageant des connaissances, soit en apportant des compléments ou soit en exprimant des critiques et, en particulier, je tiens à citer : R. Bonnatte, A. de Guibert, Ph. Blanchard, C. Chanson, J.M. Cocciatelli, J.M. Dauchier, B. Knosp, P. Leblanc, X. Andrieu, Ph. Biensan, J.M. Bodet, F. Bodin, C. Jehoulet, L. Moreau.

# Accumulateurs portables

## Bibliographie

*Handbook of batteries and fuel cells*. 2<sup>e</sup> éd., Linden McGraw Hill (1994).

*Maintenance free batteries : lead acid, nickel-cadmium, nickel-metal hybride*. A handbook of battery technology, 2nd edition, D. Berndt, J. Wiley and sons (1997).

Commercial literature and data book of battery manufacturers.

### Batteries alcalines

FALK (S.U.) et SALKIND (A.). – *Alkaline Storage Batteries*. John Wiley, New York (1969).

### Batteries au plomb (acide)

PLANTE (G.). – *Compt. Rend. Acad. Sci*, 50, 640 (1860).

VINAL (G.). – *Storage Batteries*. 4th edition, John Wiley, New York (1955).

BODE (H.). – *Lead Acid Batteries*. 4th edition, John Wiley, New York (1977).

### Batteries au lithium

*Lithium batteries*; ed. Jean-Paul GABANO, Academic Press (1983).

WAKIHARA (M.) et YAMAMOTO (O.). – *Lithium-ion batteries Fundamentals and performances*. Wiley-VCH (1998).

LINFORD (R.G.). – *Electrochemical science and technology of polymers*. Elsevier applied science (vol. 1, 1987 - vol. 2, 1990).

SONG (J.Y.), WANG (Y.Y.) et WANG (C.C.). – *Review of gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries*; *Journal of Power Sources* 77, 183-197 (1999).

BROUSSELY (M.), BIENSAN (P.) et SIMON (B.). – *Lithium insertion into host materials : the key of success for Li-ion batteries*; *Electrochim. Acta* 45 (1-2), 3-22 (1999).

## Normalisation

### Association française de normalisation (Afnor)

<http://www.afnor.fr>  
NF EN 61150 7-1994 Accumulateurs alcalins batteries monobloc d'éléments boutons rechargeables étanches au nickel-cadmium.

### Commission électrotechnique internationale (CEI)

<http://www.iec.ch>  
CEI 61434 9-1996 Accumulateurs alcalins et autres accumulateurs à électrolyte non acide. Guide pour l'expression des courants dans les normes d'accumulateurs alcalins.  
CEI 61429 12-1995 Marquage des accumulateurs avec le symbole international de recyclage ISO 7000-1135.

CEI 60086-1	11-2000	Piles électriques. 1 <sup>re</sup> partie : Généralités.
CEI 60086-2	10-2001	Piles électriques. 2 <sup>e</sup> partie : Spécifications physiques et électriques.
CEI 61960	12-2003	Accumulateurs alcalins et autres accumulateurs à électrolyte non acide. Éléments et batteries d'accumulateurs au lithium pour applications portables.

### Underwriters Laboratories (UL)

<http://www.ul.com>  
UL 1642 4-1995 Standard for lithium batteries.  
UL 2054 10-2004 Standard for Household and Commercial Batteries.

## Réglementation

### Environnement

Directive 91/157/CEE du Conseil relative aux piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses.

Loi 75-633 du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux.

Décret 99-374, du 12 mai 1999 modifié par le décret 99-1171 du 29 décembre 1999, relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à leur élimination.

Décret 2002-540 relatif à la classification des déchets.

Arrêté 2002-12-30 relatif au stockage des déchets dangereux.

## Organismes liés à la collecte et au recyclage

### ■ Structures associatives

#### European Battery Recycling Association (EBRA)

<http://www.ebrarecycling.org>

#### Battery Recycling International

<http://www.batterycouncil.org>

#### Syndicat français des recycleurs de piles et d'accumulateurs (SFRAP)

### ■ Quelques sociétés de collecte et de recyclage

#### Screlec

<http://www.screlec.fr>

#### SARP Industries Onyx

<http://www.sarpindustries.fr>

#### Duclos Environnement

<http://duclos-sa.com>

#### Citron

<http://www.citron.ch>

#### Snam

<http://www.snam.com>

#### Recupyl

<http://www.recupyl.com>

ACCUMULATEURS PORTABLES

---

**Metaleurop**<http://www.metaleurop.fr>**Belgium Batteries (Bebat)**<http://www.bebat.be>**Recupel**<http://www.recupel.be>**GRS Batterien**<http://www.grs-batterien.de>**Cobat**<http://www.cobat.it>**Stibat**<http://www.stibat.nl>**NVMP**<http://www.nvmp.nl>**Fabricants d'accumulateurs portables**

(liste non exhaustive)

**Energizer Holdings**<http://www.energizer.com>**GPI international Ltd**<http://www.gpbatteries.com.hk>**Japan Storage Battery Co Ltd**[http://www.nippondetechi.co.jp/top\\_e/e\\_top.html](http://www.nippondetechi.co.jp/top_e/e_top.html)**Leclanché**<http://www.leclanche.ch>**Matsushita Battery Industrial**<http://www.mbi.panasonic.co.jp>**Saft**<http://www.saftbatteries.com>**Sanyo**<http://www.sanyo.com>**Sony**<http://www.sony.net>**Toshiba**<http://www.toshiba.com>**Varta**<http://www.varta.com>**Yuasa**<http://www.yuasabatteries.com>



# GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre**, **leurs compléments et mises à jour**, et bénéficiez des **services inclus**.



RÉDIGÉE ET VALIDÉE  
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR  
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE  
SUR TOUS SUPPORTS  
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS  
DANS CHAQUE OFFRE

- + de 350 000 utilisateurs
- + de 10 000 articles de référence
- + de 80 offres
- 15 domaines d'expertise

- |   |   |
|---|---|
| <input type="radio"/> Automatique - Robotique         | <input type="radio"/> Innovation                    |
| <input type="radio"/> Biomédical - Pharma             | <input type="radio"/> Matériaux                     |
| <input type="radio"/> Construction et travaux publics | <input type="radio"/> Mécanique                     |
| <input type="radio"/> Électronique - Photonique       | <input type="radio"/> Mesures - Analyses            |
| <input type="radio"/> Énergies                        | <input type="radio"/> Procédés chimie - Bio - Agro  |
| <input type="radio"/> Environnement - Sécurité        | <input type="radio"/> Sciences fondamentales        |
| <input type="radio"/> Génie industriel                | <input type="radio"/> Technologies de l'information |
| <input type="radio"/> Ingénierie des transports       |   |

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,  
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

**[www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr)**

**CONTACT :** Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : [infos.clients@teching.com](mailto:infos.clients@teching.com)

# LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

## ACCÈS



### Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



### Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



### Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

## SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



### Questions aux experts\*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



### Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



### Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



### Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



### Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



### Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

\*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

## ILS NOUS FONT CONFIANCE



**www.techniques-ingenieur.fr**

**CONTACT :** Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : [infos.clients@teching.com](mailto:infos.clients@teching.com)