

Accumulateurs hautes performances de type plomb-étanche-AGM avec collecteurs de courant à base de titane et de carbone flexibles

Jérémy Lannelongue

► To cite this version:

Jérémy Lannelongue. Accumulateurs hautes performances de type plomb-étanche-AGM avec collecteurs de courant à base de titane et de carbone flexibles. Chimie théorique et/ou physique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT: 2017GREAI091. tel-01782422

HAL Id: tel-01782422 https://theses.hal.science/tel-01782422

Submitted on 2 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (2MGE)** Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par Jérémy LANNELONGUE

Thèse dirigée par Angel KIRCHEV

préparée au sein du Laboratoire de Stockage Electrochimique (INES, CEA-LITEN) dans l'École Doctorale I-MEP2 : Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Accumulateurs hautes performances de type plomb-étanche-AGM avec collecteurs de courant à base de titane et de carbone flexibles

Thèse soutenue publiquement le **01 Décembre 2017**, devant le jury composé de :

M. Pascal Venet
Professeur des Universités, Lab. AMPERE (Uni. de Lyon), Président
M. Stéphane Laruelle
Professeur des Universités, LRCS (Uni. de Picardie), Rapporteur
M. Emmanuel Rocca
Enseignant-chercheur, CP2S (Uni. de Lorraine), Rapporteur
M. Yann Bultel
Professeur des Universités, LEPMI (INP Grenoble), Examinateur
M. Laurent Torcheux
Chef de groupe, EDF lab Écuelles, Examinateur
M. Angel Kirchev
Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble, Directeur de thèse
M. Mikael Cugnet
Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble, Invité



Remerciements.

Quelques secondes après avoir obtenu mon premier diplôme post-bac, je me rappelle m'être demandé si j'étais capable d'aller plus loin. Cette question m'obsède depuis lors et trotte dans mon esprit pendant la rédaction de ces lignes. Ces dernières années, j'ai compris une chose : qu'importe la motivation, les compétences ou l'implication, on fonce dans le mur sans direction et garde-fous. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'on n'est pas le plus talentueux des thésards. J'ai eu la chance d'avoir été entouré par de nombreuses personnes que j'aimerais remercier ici.

En premier lieu je tiens à remercier Angel Kirchev et Mikael Cugnet qui ont proposé ce sujet de thèse, un projet ambitieux au regard de la technologie considérée. Il faut bien reconnaître que dans le monde de la recherche, le plomb est bien moins attrayant que ses cousins. Je suis très reconnaissant qu'ils m'aient choisi pour le concrétiser. D'une part parce qu'ils incarnent parfaitement l'encadrement idéal avec leur rigueur scientifique, leurs compétences indéniables et leur personnalité aussi différentes qu'enrichissantes, et d'autre part parce que ce sujet était stimulant à tout point de vue. Pour être franc, j'ai aussi apprécié la possibilité de montrer à ceux qui pensent « qu'il ne reste plus rien à faire dans le plomb » qu'ils se trompent. Comme disait Coluche : «Ce n'est pas parce qu'ils sont nombreux à avoir tort qu'ils ont raison ». Tout au long de la thèse ils m'ont guidé et soutenu, Mikael pour la partie modélisation et le traitement des données expérimentales, Angel pour la partie expérimentale. Pour beaucoup partager un bureau avec son directeur de thèse et son encadrant serait une hantise, mais c'est sans doute leur présence au quotidien qui m'a fait tenir dans les moments difficiles. Des mots ne suffisent pas à exprimer mon respect et ma reconnaissance.

Je souhaite aussi remercier l'ADEME et le CEA-LITEN pour le financement de cette thèse. Une phrase pour remercier sincèrement Stéphane Biscaglia d'avoir accepté d'être ingénieur référent l'ADEME, pour sa présence et ses conseils précieux. L'INES, et plus particulièrement Arnaud Delaille pour son accueil et sa bienveillance. J'en profite pour remercier chaleureusement le S3E, et tout le LSEC qui m'a accueilli à bras ouvert.

J'ai aussi eu l'occasion pendant mes travaux de recherches de côtoyer certaines personnes que je veux remercier pour leur compétence et leur disponibilité. Sebastien Duménil, qui a sacrifié une partie de son acuité visuelle pendant nos sessions MEB interminables, Nicolas Guillet pour son regard critique toujours constructif et sa volonté de transmettre ses connaissances qui semblent insondables (même si je le suspecte d'avoir espéré ma reconnaissance sous forme de cannelés), Catherine, Lionel et Baptiste pour leur aide ponctuelle dans la partie expérimentale.

J'en profite pour remercier tous ceux que je ne peux pas malheureusement citer mais que je remercie chaleureusement pour les discussions et les moments de partages. Pour finir une pensée pour tous les pique-assiettes, dont je n'ai pas retenu le nom, passés par notre bureau. Certainement la reconnaissance de nos talents de pâtissiers.

D'un côté plus personnel, je veux remercier mes parents, pas seulement pour ma conception, mais aussi pour leur soutien et leurs principes, qui m'ont imprégné et fait de moi l'homme que je suis aujourd'hui. Je suis également reconnaissant de ne pas avoir hérité du sens de l'humour de mon père. Carine, pour son aide bien supérieure à celle qu'on peut attendre d'une grande sœur et qu'elle m'apporte au quotidien. Floriane, pour avoir fait de moi un homme complet, sa gentillesse et sa foi inébranlable en l'humanité. Maïté, pour me supporter depuis 15 ans, les années ne changeront jamais nos liens. Alex, Geoffrey et toute la clique pour leur folie dont je ne me lasserai jamais. Je ne bois jamais un verre de rhum sans penser à eux. Un mot pour ceux avec qui j'ai passé d'excellents moments : Guillaume, Fred, Clément, Vincent et Stan the man. Ils gagnent à être connus.

Enfin, un mot pour remercier le jury d'avoir accepté mon invitation.

Table des matières.

Liste des al	préviations	1
Introductio	n générale	3
CHAPITR	E 1 : Etude bibliographique	5
I. Gén	éralités sur l'accumulateur au plomb	5
I.1. I	Historique	5
I.2. (Cellule, accumulateur et batterie	6
I.3. 1	Principe de base d'électrochimie	7
II. Cara	ctéristiques électrochimiques	9
II.1.	Potentiel standard.	9
II.2.	Capacité	10
II.3.	Energie.	10
II.4.	Puissance.	11
III. Fo	nctionnement de l'accumulateur plomb-acide.	12
III.1.	Décharge	12
III.2.	Charge	16
III.3.	Autodécharge.	20
IV. La	batterie plomb-acide à recombinaison de gaz, ou VRLA	22
IV.1.	L'accumulateur au plomb aujourd'hui	22
IV.2.	Batterie VRLA : place dans la famille des batteries au plomb et principe.	24
IV.3.	Deux types de batteries VRLA	
IV.4.	Limitations actuelles des VRLA.	
V. Etat	de l'art de l'accumulateur au plomb innovant.	29
V.1.	Ajout d'étain dans les grilles positives	
V.2.	Géométrie des collecteurs de courant	
V.3.	Collecteurs de courant alternatifs.	
V.4.	Additifs de matière active	
V.5.	Exemple de technologie innovante : la batterie BOLDER TMF	
VI. Po	sitionnement des travaux doctoraux	41
VII. Ré	férences du chapitre	42

CHAPITRE 2 : Fabrication des cellules	47
I. Mise au point des électrodes.	47
I.1. Choix des matériaux et traitements de surface	47
I.2. Empâtage	65
II. Assemblage des cellules 2 V.	73
II.1. Montage des connectiques.	73
II.2. Assemblage du système AGM et imbibition	74
II.3. Formation et protocole expérimental.	75
III. Conclusion	76
IV. Références du chapitre	77
CHAPITRE 3 : Etude des cellules témoins.	81
I. Formation.	81
II. Gestion de la charge/décharge	83
III. Fonctionnement à différents régimes.	85
IV. Utilisation de la matière active.	89
IV.1. Définition.	
IV.2. Utilisation maximale	90
V. Identification des modes de dégradation.	92
V.1. Compression de la matière active négative.	92
V.2. Vieillissement de la matière active positive	94
V.3. Passivation du collecteur positif	96
VI. Conclusions et perspectives	98
VII. Références du chapitre	100
CHAPITRE 4 : Etude d'électrodes négatives plomb-carbone	103
I. Catégories de cellules plomb-carbone	103
II. Composition des matières actives et formation des cellules	104
III. Gestion de la charge/décharge des cellules utilisant des pâtes de carbone à l'é négative.	lectrode
IV. Fonctionnement des cellules « carbone » à différent régimes	109
V. Fonctionnement des cellules « plomb-carbone ».	112
VI. Voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance d'une électrode carbone.	plomb-
VII. Cyclage en état de charge partiel à haut régime de cellules plomb-carbone	118

Table des matières

VIII. Bilan de l'étude et perspectives.	
IX. Références du chapitre	
CHAPITRE 5 : Optimisation de l'électrode négative plomb-carbone	
I. Objectif et gamme de ratios testés	
II. Impact de la fraction de carbone sur la formation et le rodage	
II.1. Formation.	
II.2. Rodage	
III. Fraction de carbone et utilisation de la matière active	
III.1. Utilisation maximale	
III.2. Rétention de la capacité et évolution en fonction du régime d	de décharge132
IV. Impact de l'épaisseur.	
V. Cyclabilité de la fraction optimale de carbone en cyclage profond.	
V.1. Electrode avec une épaisseur optimale	
V.2. Origine de la dégradation prématurée des performances	
V.3. Evolution de la résistance	141
V.4. Ajustement de la quantité d'expandeur	
VI. Cyclabilité de la fraction optimale de carbone en cyclage partiel.	151
VI.1. Cyclage partiel n°1	151
VI.2. Cyclage partiel n°2.	
VII. Bilan de l'optimisation et perspectives	164
VIII. Références du chapitre	
CHAPITRE 6 : Optimisation de l'électrode positive.	
I. Objectif et paramètres testés.	167
II. Rodage	
III. Fonctionnement à différents régimes.	
IV. Cyclabilité de la MAP en cyclage profond	
V. Cyclabilité de la MAP en cyclage partiel	
V.1. Protocoles utilisés	
V.2. Résultats et analyses	
VI. Caractérisation de l'évolution de la matière active.	
VI.1. Microscopie électronique en transmission haute résolution	
VI.2. Diffraction des rayons X.	

VI.3. Spectroscopie de photoélectrons	
VII. Bilan de l'optimisation.	
VIII. Références du chapitre	
Conclusion générale.	
Perspectives	
I. Augmentation de la cyclabilité de la matière active positive	
II. Série finale et étude de l'impact de la température.	
III. Architecture bipolaire.	
IV. Modélisation.	
V. Ligne pilote.	
VI. Références	
Annexes	
I. Propriétés de l'électrolyte	
I.1. Caractéristiques	
I.2. Formulaire.	
I.3. Conductivité	
II. Caractéristiques des cellules utilisées.	

Liste des abréviations.

AGM	Absorbent Glass Matrix (Matrice Absorbante en fibre de Verre)
ATO	Antimony-doped Tin Oxide (Dioxyde d'Etain dopé à l'Antimoine)
DRX	Diffraction des rayons X
DSA	Dimensionally Stable Anode (Anode Dimensionnellement Stable)
ECS	Electrode au Calomel Saturé
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
EDC	Etat De Charge
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Spectroscopie à Dispersion d'Energie)
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide (Dioxyde d'Etain dopé au Fluor)
HR	Haute résolution
MAN	Matière Active Négative
MAP	Matière Active Positive
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
PCO	Potentiel en Circuit Ouvert
TCO	Tension en Circuit Ouvert
VRLA	Valve-Regulated Lead-Acid battery (batterie Plomb-Acide à Recombinaison de Gaz)

Introduction générale.

Depuis une dizaine d'année, le besoin de stockage d'énergie électrique hautes performances, sans danger, et peu coûteux a augmenté considérablement dans différents domaines de l'industrie, avec notamment la pénétration des énergies renouvelables dans les réseaux électriques et le développement de véhicules électriques et hybrides (avec des niveaux d'hybridation toujours plus nombreux). Les analyses et prospectives du marché actuel des batteries rechargeables à l'échelle mondiale et nationale montrent que deux technologies sont en compétition pour ces applications : les batteries plomb-acide (utilisées depuis 150 ans) et les batteries lithium-ion (utilisées depuis 20 ans).

Les batteries plomb offrent une grande sécurité de fonctionnement et une infrastructure de recyclage extrêmement performante, pour un coût d'investissement très compétitif. Cependant, les faibles performances en termes de durée de vie, densité d'énergie et acceptance de charge freinent la pénétration de cette technologie dans les nouveaux marchés tels que les réseaux connectés et l'électrification du transport. Le principal concurrent de la batterie plomb-acide est la batterie lithium-ion. Elle offre une longue durée de vie assortie d'excellentes performances et d'une bonne acceptance de charge. Toutefois, il s'agit d'une technologie encore en développement qui n'a pas la maturité du plomb, comme en témoignent l'absence d'infrastructure de recyclage efficace, les problèmes de sécurité avérés, la disponibilité de la ressource (Li) et son coût élevé qui sont autant de verrous limitant la pénétration du Li-ion dans le marché du stockage de moyenne et grande capacité connecté au réseau. Une rapide analyse de la dynamique du marché des batteries rechargeables montre que le coût est le paramètre le plus important, ce qui explique pourquoi les batteries plomb représentent 90 % de ce marché en termes de capacité de stockage. Cette situation résulte du prix particulièrement faible du principal composant de cette technologie : le plomb métallique. Sa toxicité limite pratiquement son utilisation aux batteries, industrie qui le recycle presque intégralement. Avec 80 % de la demande mondiale assurée par la filière de recyclage, rentable, des mines de Pb ferment régulièrement. Paradoxalement, cette technologie exploite un métal lourd tout en étant respectueuse de l'environnement, ce qui fait d'elle un acteur insoupçonné du développement durable, bien plus conforme aux exigences de notre société actuelle que toutes les autres technologies de batteries qui ont vu le jour après elle.

Dans ce contexte, cette thèse vise à développer une technologie plomb-acide de conception innovante reposant sur des collecteurs de courant constitués de feuille/déployé de titane (électrode positive) et de carbone flexible (électrode négative) couverts d'une couche mince de matériaux actifs. Cette technologie permettrait d'améliorer significativement les performances, la rapidité de charge et la durée de vie de l'accumulateur plomb, tout en conservant son faible coût, sa sécurité et sa pertinence environnementale. Elle est destinée à des batteries étanches (VRLA-AGM).

Le développement d'un nouveau type d'accumulateurs au plomb ayant une longue durée de vie, une haute densité énergétique, une acceptance de charge améliorée et satisfaisant les objectifs de 800-1000 cycles à une profondeur de décharge de 80 % sur des cellules d'environ 1 Ah et 70-75 Wh.kg⁻¹ à l'échelle cellule, est en parfaite adéquation avec le programme R&D 2014 N°4.2 de l'ADEME intitulé "Systèmes de production, utilisation efficace des ressources et énergies renouvelables : Technologie de production, de réseaux et de stockage de vecteurs énergétiques". En effet, l'accumulateur au plomb innovant à base de collecteurs de courant en feuille de titane et en feuille de graphite offre potentiellement de meilleures performances pour un coût d'investissement plus faible (par kWh stocké) que les batteries plomb-acide actuelles, ce qui ferait de lui un bon candidat pour de multiples applications (stockage stationnaire, transport, systèmes d'urgences) et probablement le type de stockage électrochimique le moins cher du marché.

La réalisation des cellules a été faite en suivant le programme suivant :

- Mise au point de cellules de type « sachet souple » constituées d'électrodes monofaces;
- Etude d'une série de cellules témoins.
- Optimisation du procédé de traitement de surface des collecteurs en vue d'atteindre une durée de vie maximale de la batterie;
- Optimisation des matières actives (composition, épaisseur etc.) pour atteindre une utilisation et une acceptance de charge maximales, recherchées pour les applications nécessitant de hauts régimes de fonctionnement.

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique.

I. Généralités sur l'accumulateur au plomb.

I.1. Historique.

En France, les travaux d'Antoine Becquerel sur l'électrolyse de l'acide sulfurique avec des électrodes de plomb inspirèrent son élève, Gaston Planté, qui en tira une application pratique en 1859. Il roula en spirale deux feuilles de plomb séparées par des lanières de flanelle et immergea le tout dans une solution à 10 % d'acide sulfurique. La caractéristique de cet accumulateur était sa réversibilité, c'est-à-dire que la transformation de l'énergie chimique en électricité pouvait s'inverser et rendre possible le stockage d'énergie électrique. Il observa également que la répétition de charges/décharges augmentait la capacité de stockage de la batterie. C'est l'origine de la fabrication des batteries d'accumulateurs « à plaques formées ».

Il fallut cependant attendre l'apparition en 1880 de la dynamo Gramme et la réalisation de l'accumulateur Faure à grilles et à oxyde pour que l'industrie de l'accumulateur commence à se développer. Les références [1,2] offrent un historique détaillé (Tableau 1-1 et Tableau 1-2).

Année	Auteur	Evènement
1800	Volta	- Invention de la pile électrique par empilement de rondelles métalliques Zn-Cu ou Zn-Ag séparées par une solution conductrice aqueuse
1860	Planté	 Première batterie utilisant des feuilles de plomb comme collecteurs et matières actives, immergées dans l'acide sulfurique à 10 %.
1881	Faure	- Feuilles de plomb recouvertes d'oxyde de plomb mélangé avec une solution d'acide sulfurique
1881	Sellon	- Invention de la grille à base d'alliage plomb-antimoine.
1881	Volckmar	- Plaque perforée utilisée pour apporter un support à l'oxyde.
1882	Brush	- Application mécanique de PbO sur grille de plomb.
1882	Gladstone et Tribe	- Théorie de la réaction de double sulfatation de la batterie au plomb [3].
1883	Tudor	$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$ - Mélange d'oxydes de plomb appliqué sur une grille prétraitée selon la méthode de Planté.

Tableau 1-1 : Chronologie du développement de la batterie au plomb – Partie 1.

Année	Auteur	Evènement			
1886	Lucas	- Plaque de plomb formée dans des solutions de chlorates et perchlorates.			
1890	Phillipart	- Apparition des premières électrodes tubulaires.			
1890	Woodward	- Première batterie à électrodes tubulaires.			
1935	Haring et Thomas	- Grille à base d'alliage plomb-calcium [4].			
1956	Bode et Voss	- Clarification des deux formes de PbO_2 (alpha et beta) [5].			
1957	Ruetschi et Cahan	- Confirmation des propriétés des deux formes cristallines de PbO_2 (alpha et bêta) [6].			
1968	Duisman et <i>al</i> . Beck et Wynne	- Preuve expérimentale de la théorie de la double sulfatation [7–9]			

Tableau 1-2 : Chronologie du développement de la batterie au plomb – Partie 2.

I.2. Cellule, accumulateur et batterie.

Une cellule est l'association de deux électrodes, isolées électriquement par un séparateur et plongées dans un électrolyte, qui forment un couple électrochimique (caractérisé par sa force électromotrice ou f.e.m.). Dans les batteries au plomb ce couple est (PbO₂/Pb), PbO₂ étant l'électrode positive et Pb l'électrode négative.

Le terme "accumulateur" est employé pour une cellule rechargeable, le distinguant ainsi de la pile (élément non rechargeable). Un accumulateur est donc un générateur réversible : il peut stocker de l'énergie, en convertissant l'énergie électrique en énergie chimique, puis la restituer. Dans la littérature anglo-saxonne le terme « battery » désigne indifféremment une pile ou un accumulateur.

De tension nominale d'environ 2 V, un accumulateur au plomb est rarement utilisé seul. En général, une mise en série et/ou en parallèle est effectuée pour obtenir les tensions et capacités d'utilisation désirées, ce qui constitue une ensemble d'accumulateurs, aussi appelé batterie d'accumulateur. Par exemple, la batterie de démarrage d'un véhicule thermique est annoncée "12 V" pour signifier qu'elle comprend six accumulateurs, même si sa f.e.m. réelle se situe plutôt dans l'intervalle [12,5;13 V]. Pour les systèmes de secours et les voitures modérément hybridées, un standard de batterie 48 V tend à s'imposer. I.3. Principe de base d'électrochimie.

I.1.a. <u>Réaction d'oxydoréduction</u>.

Une cellule est un système électrochimique réversible transformant l'énergie chimique en énergie électrique. Il est le siège de réactions d'oxydation et de réduction (transfert d'électrons) qui se produisent à l'interface des électrodes avec l'électrolyte :

oxydant + $ne^- \rightleftharpoons^{réduction}_{oxydation}$ réducteur (1.1)

L'électrode où a lieu l'oxydation est appelée anode, celle où a lieu la réduction la cathode. Les couples électrochimiques mis en jeu dans une cellule plomb-acide sont :

• Pour l'électrode positive :

$$PbO_{2(s)} + 2e^{-} + 3H^{+} + HSO_{4}^{-} \qquad \stackrel{l}{\approx} \qquad PbSO_{4(s)} + 2H_{2}O \qquad E^{0}(PbO_{2}/PbSO_{4}) = 1,691 V$$
 (1.2)

• Pour l'électrode négative :

$$PbSO_{4(s)} + 2e^{-} + H^{+} \rightleftharpoons_{I}^{2} Pb_{(s)} + HSO_{4}^{-} E^{0}(PbSO_{4}/Pb) = -0,3588 V$$
(1.3)

Ces deux réactions peuvent se résumer en une seule réaction globale :

$$PbO_{2(s)} + Pb + 2H^{+} + 2HSO_{4}^{-} \rightleftharpoons 2PbSO_{4(s)} + 2H_{2}O$$
(1.4)

que l'on peut réduire sous la forme :

$$PbO_{2(s)} + Pb + 2H_2SO_4 \stackrel{l}{\approx} 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O$$
 (1.5)

Le sens 1 correspondant à la décharge et le sens 2 à la recharge de la cellule.

L'équation bilan (1.5) traduit une consommation d'acide sulfurique et une production d'eau lors de la décharge de la cellule, donc une variation de la composition de l'électrolyte (cf. Annexe I). Ceci implique que l'électrolyte peut limiter la quantité d'électricité délivrée par l'accumulateur. Celle-ci est donnée par la formule :

$$C_{\rm e} = \frac{F \,[{\rm H}_2 {\rm SO}_4]}{3600} \tag{1.6}$$

dans laquelle C_e représente la capacité théorique équivalent de l'électrolyte (Ah.L⁻¹), F la constante de Faraday (C.mol⁻¹) et [H₂SO₄] la concentration en acide sulfurique (mol.L⁻¹).

I.1.b. <u>Réaction électrochimique</u>.

La loi de Nernst permet de déterminer la force électromotrice d'un accumulateur. Appliquée à la réaction (1.4), elle conduit à l'expression :

$$E = E^{0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\rm HSO_{4}} a_{\rm H^{+}}}{a_{\rm H_{2}O}}$$
(1.7)

dans laquelle *R* désigne la constante des gaz parfaits (8,3143 J.K⁻¹.mol⁻¹), a_i l'activité de l'espèce *i* présente en solution et E^0 la force électromotrice standard de l'accumulateur.



Figure 1-1 : Evolution de la tension à vide d'un accumulateur plomb-acide.

La courbe de la tension (Figure 1-1), obtenue à partir des données expérimentales de K.R. Bullock [10], illustre les résultats de ce calcul. La tension est présentée en fonction de la masse volumique (assimilable à la densité) de l'acide sulfurique. La linéarisation de cette courbe donne la formule empirique suivante :

$$E = d + 0,84 \tag{1.8}$$

Il est donc théoriquement possible de relier le potentiel de l'accumulateur en circuit ouvert à la quantité d'électricité disponible. La variation du potentiel d'une cellule en fonction de la densité/concentration de l'électrolyte durant un cycle de décharge-charge, visible dans la Figure 1-2, montre un décalage entre les deux courbes. L'approche thermodynamique seule est donc insuffisante pour décrire l'accumulateur plomb-acide.



Figure 1-2 : Evolution de la tension d'un accumulateur plomb-acide pendant un cycle de charge/décharge en fonction de la composition [11].

La variation du potentiel d'une cellule en fonction de la densité/concentration de l'électrolyte durant un cycle de décharge-charge, illustrée par la Figure 1-2, montre un décalage entre les deux courbes. L'approche thermodynamique seule est donc insuffisante pour décrire l'accumulateur plomb-acide.

II. Caractéristiques électrochimiques.

II.1. Potentiel standard.

Cette caractéristique a été abordée dans le paragraphe précédent. Les potentiels standards associés aux couples électrochimiques mis en jeu, permettent de définir une valeur de force électromotrice standard de l'accumulateur égale à :

$$E^{0} = E^{0}_{+} - E^{0}_{-} = 1,6913 + 0,3588 = 2,051 \text{ V}$$
(1.9)

II.2. Capacité.

La capacité d'une batterie est la quantité d'électricité qu'elle est capable de restituer après avoir reçu une charge complète, pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une température définies. Elle s'exprime usuellement en ampères-heures (Ah).

La capacité massique théorique, d'un matériau d'électrode, notée C_m (Ah.kg⁻¹), est donnée par la formule :

$$C_{\rm m} = \frac{1000 \ nF}{3600 \ M} \tag{1.10}$$

dans laquelle *n* représente le nombre d'électrons échangés et *M* la masse molaire du matériau $(g.mol^{-1})$. Dans le cas de l'accumulateur au plomb, la capacité massique théorique des matières actives (MA) positive et négative vaut respectivement 224 Ah.kg⁻¹ et 259 Ah.kg⁻¹.

Pour calculer la capacité massique théorique de l'accumulateur il faut naturellement tenir compte de la masse de l'électrolyte. Les formules (1.4), (1.5) et (1.10) permettent de déterminer les masses des composants nécessaires pour la production de 1 Ah :

- 4,46 g de PbO₂
- 3,86 g de Pb
- 3,66 g de H₂SO₄

soit un total de 11,98 g.Ah⁻¹, ce qui correspond à une capacité massique théorique d'environ 83,5 Ah.kg⁻¹. Cette valeur ne peut cependant être atteinte pour plusieurs raisons. Il faut prendre également en compte la masse des autres constituants de la batterie (collecteurs, séparateur(s), cuve, eau etc.) qui représente typiquement 60 % du poids total, ainsi que le rendement d'utilisation des matières actives qui excède rarement 50 % [12]. Au final la capacité massique, plus communément nommée capacité spécifique, est typiquement de l'ordre de 20 Ah.g¹.

II.3. Energie.

L'énergie spécifique W d'une batterie peut être définie en fonction de la masse ou du volume. L'énergie massique théorique de l'accumulateur au plomb (Wh.kg⁻¹) peut être calculée en multipliant la capacité massique théorique calculée précédemment par la tension standard de l'accumulateur, ou à partir de la formule suivante :

$$W = \frac{2FE^0}{M_{\rm Pb} + M_{\rm PbO_2} + 2M_{\rm H_2SO_4}}$$
(1.11)

La relation (1.11) donne ainsi une valeur de l'énergie massique théorique de 167 Wh.kg⁻¹. Là encore, la masse des autres constituants de la batterie diminuent de manière significative la valeur de l'énergie massique. En prenant en compte les autres constituants de la batterie et la faible utilisation de la matière active, on observe dans la pratique une énergie massique des batteries au plomb de 40 Wh.kg⁻¹ environ, ce qui équivaut à approximativement 100 Wh.L⁻¹.

II.4. Puissance.

Les batteries au plomb sont réputées pour être des batteries de puissance. Cependant, leur puissance dépend de facteurs tels que :

• La conductivité ionique de l'acide sulfurique ;

A l'état chargé, la concentration en acide sulfurique de l'électrolyte est environ de 5 M et à 25 °C sa conductivité est de l'ordre de 0,8 S.cm⁻¹. Sous 200 mA.cm⁻², cela représente 250 mV par centimètre d'épaisseur d'électrolyte, soit typiquement 62 mV pour 0,25 cm d'épaisseur entre 2 plaques [13]. Cette conductivité est faible par rapport à celle des matières actives.

Lors de la décharge, la consommation des ions hydrogénosulfate entraîne une diminution de leur concentration. La conductivité ionique baisse, limitant ainsi la puissance disponible, sauf si la décharge est de courte durée (démarrage). Il est à noter que ce phénomène est accentué si la température est basse (Annexe I).

Notons que le fonctionnement à forte puissance provoque la consommation rapide de l'acide sulfurique contenu à la surface des électrodes, limitant ainsi la capacité disponible. Toutefois, cette dernière peut éventuellement être augmentée en régime intermittent (alternance de phases de forte puissance et de phases de repos).

• La conductivité électronique des collecteurs de courant.

Le fonctionnement de la plaque doit être le plus homogène possible sur toute sa surface. En général, la collecte du courant s'effectue dans le coin supérieur de la plaque où est située la languette. Si les courants sont élevés, la chute ohmique dans la grille devient significative (la conductivité du plomb est environ 10 fois inférieure à celles du cuivre et de l'aluminium). La surface des grilles n'est donc pas équipotentielle, ce qui nuit à l'uniformité de la décharge. Pour y remédier, des conceptions élaborées de grille ont été étudiées [14] et sont utilisées dans les batteries de puissance.



Figure 1-3 : Comparaison des conductivités de trois types de grille (100 A) issue des travaux de [14].

Dans la littérature, la puissance massique des batteries au plomb s'évalue entre 250 et 400 W.kg⁻¹, et monte jusqu'à plus de 1 kW.kg⁻¹ pour les batteries spiralées.

III. Fonctionnement de l'accumulateur plomb-acide.

III.1. Décharge.

Durant la décharge, l'acide sulfurique réagit avec le dioxyde de plomb à l'électrode positive (qui a un comportement de cathode en décharge). Le plomb passe de l'état d'oxydation +IV à +II suivant la réaction (1.2). Il est admis qu'en décharge, la transformation de PbO₂ en PbSO₄ s'effectue suivant un mécanisme de dissolution-précipitation [15,16]. L'acide sulfurique réagit avec le plomb à l'électrode négative (qui a un comportement d'anode en décharge). Le plomb passe alors de l'état d'oxydation 0 à +II selon la réaction (1.3). Pendant la transformation de Pb en PbSO₄ la concentration des espèces hydrogénosulfate diminue à l'instar de ce qui se passe à l'électrode positive (cf. §III.1).

Il faut noter que dans la gamme de concentrations d'acide sulfurique exploitée par l'accumulateur au plomb (Figure 1-1), l'électrolyte est essentiellement dissocié en ions H^+ et HSO_4^- [17].

Les matériaux actifs positif et négatif produisent, respectivement par réduction et oxydation, des ions Pb²⁺ qui diffusent dans l'électrolyte et se combinent avec des ions sulfate à la surface des cristaux de sulfate de plomb préexistants, faisant croitre leur structure cristalline, ou forment des cristaux dans l'électrolyte. Le nombre de cristaux et leur croissance dépend du régime de décharge. Cette transformation du dioxyde de plomb et du plomb spongieux porte le nom de "double sulfatation". Théorisée en 1882 par Gladstone et Tribe, elle a été prouvée

expérimentalement en 1935 par Hamer et Hamed [18]. Cette double sulfatation s'accompagne d'une augmentation volumique de la phase solide : 92 % et 164 %, respectivement pour la transformation de PbO_2 et de Pb en $PbSO_4$ [19].

Le fonctionnement en décharge d'une cellule plomb-acide peut se schématiser de la façon simplifiée suivante :



Figure 1-4 : Espèces impliquées pendant la décharge d'une cellule plomb-acide "ouverte".

Tout au long de la décharge, les conditions de la réaction se dégradent sous l'effet combiné des processus suivants :

- L'eau produit par la décharge (0,67 g/Ah déchargé) dilue l'acide dans les pores ;
- La cristallisation du sulfate de plomb consomme des ions sulfate, faisant chuter la concentration de ce réactif dans le volume poreux des électrodes,
- Ces cristaux de sulfate, non conducteurs, font progressivement décroître, par recouvrement, la surface réactionnelle ;
- Le sulfate formé occupant un volume sensiblement plus grand que le matériau initial consommé, le volume poreux occupé par l'électrolyte tend à se restreindre, chassant ainsi l'électrolyte actif du sein des électrodes.

Face à ces trois processus qui se conjuguent pour dégrader les conditions de la décharge, un processus tente de rétablir la situation, ou plus exactement d'atténuer la dégradation : il s'agit de la diffusion, vers l'intérieur des électrodes, des ions sulfate contenus dans l'électrolyte entourant ces électrodes. Cette diffusion est lente, et plusieurs heures sont nécessaires pour revenir à l'état d'équilibre. Une conséquence directe de ces processus sera l'évolution de la capacité de l'accumulateur en fonction du régime de décharge.



Figure 1-5 : Caractéristique tension-capacité d'un accumulateur au plomb d'une capacité nominale de 100 Ah [20].

L'impact du régime de décharge d'une batterie sur sa capacité disponible est illustré à la Figure 1-5. Ce phénomène est caractérisé depuis 1897 par la loi de Peukert :

$$I^n T = k \tag{1.12}$$

où I représente l'intensité (ou le régime de décharge), T la durée d'une décharge complète de l'accumulateur, n et k deux constantes supérieures à 1. La loi de Peukert résulte d'une limitation du transport de matière (diffusion des ions hydrogénosulfate) intervenant dans le fonctionnement de la batterie au plomb. Plus le régime de décharge est grand, plus la consommation des espèces est rapide. Cela se traduit aux interfaces par une chute de la concentration, puisque la diffusion n'est pas assez rapide pour compenser la perte des réactifs. Le transport limité des espèces provoque donc une fin de décharge prématurée, dont la durée dépend du courant de décharge. Quelques auteurs prétendent toutefois que la loi de Peukert résulterait de l'existence de couches semi-conductrices dans les électrodes. Mais un travail récent [21] montre que la présence de telles couches est spéculative et ne suffit pas à vérifier la loi de Peukert.

Selon le domaine d'application, une valeur nominale de la capacité C_n est donnée par le constructeur :

- Pour les batteries de traction, la capacité nominale notée C₅ est définie selon un régime de décharge de 5 heures (C/5) ;
- Pour les batteries stationnaires, la capacité nominale notée *C*₁₀ est définie selon un régime de décharge de 10 heures (C/10) ;
- Pour les batteries de démarrage, la capacité nominale notée *C*₂₀ est définie selon un régime de décharge de 20 heures (C/20) ;

cette valeur représentant, au moins de façon approximative, la capacité de la batterie en début de vie.



Figure 1-6 : Caractéristiques capacité-régime de décharge au régime C_{20} [20].



Figure 1-7 : Caractéristiques de décharge au régime C_{20} d'une batterie de démarrage (SLI) à différentes températures [20].

Un abaissement de la température conduit également à une diminution apparente de la capacité (Figure 1-6 et Figure 1-7). A l'inverse, une augmentation de la température améliore le fonctionnement de la batterie. Cependant, au-delà de 60 °C, les performances de la batterie se dégradent. Certaines réactions secondaires (autodécharge, corrosion, etc.) deviennent alors prépondérantes et peuvent altérer durablement le fonctionnement de la batterie.

III.2. Charge.

Il est important d'observer que le comportement de la batterie au plomb en charge n'est pas le même qu'en décharge, comme l'illustre les Figure 1-2 et Figure 1-5. En charge, le phénomène prépondérant pour l'élément est la reconstitution d'acide sulfurique au sein des électrodes. La concentration d'acide croît rapidement à proximité de l'interface réactionnelle. Ce phénomène est amplifié, côté positif, par une consommation d'eau. Il en résulte un engorgement du matériau actif en une solution d'acide très concentrée, plus visqueuse et plus dense que l'électrolyte situé entre les électrodes. Cet acide concentré suinte des électrodes et glisse le long de leurs parois vers le fond du bac.

Après une décharge relativement profonde, une importante quantité d'acide sera reconstituée. Vers 90 % de recharge, l'électrolyte est "stratifié", c'est-à-dire que la partie basse des éléments contient de l'électrolyte concentré et la partie haute de l'électrolyte dilué. Arrêter la charge à ce stade aurait des conséquences désastreuses, à savoir un fonctionnement hétérogène des électrodes, menant à une fatigue rapide de leur partie inférieure.

À mesure que l'état de charge de la batterie augmente, la réaction de recharge des matériaux actifs devient plus difficile (cristaux de sulfate plus rares, donc moins accessibles) et c'est la réaction secondaire d'électrolyse de l'eau qui se substitue progressivement à la réaction de charge proprement dite. Elle se décompose en une production de dioxygène à la positive selon la réaction :

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^-$$
 (1.13)

et la production de dihydrogène à la négative selon la réaction :

$$2\mathrm{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \mathrm{H}_{2(\mathrm{g})} \tag{1.14}$$

La réaction globale de l'électrolyse de l'eau intervenant aux électrodes lors de la charge d'une cellule peut se résumer à la relation suivante :

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_{2(g)}$$
 (1.15)

Le protocole de charge à une influence certaine sur cette réaction secondaire, c'est pour cela qu'il est nécessaire de détailler de manière plus qualitative les différentes procédures de charge possibles. Ces procédures sont composées d'un, ou d'une combinaison, des modes de charge suivants :

- La charge galvanostatique (courant constant) ;
- La charge potentiostatique (tension constante).

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique



*Figure 1-8 : Caractéristique de charge galvanostatique en régime C*₂₀ d'un accumulateur au plomb de 520 Ah [20].

En charge galvanostatique, la tension aux bornes de la batterie évolue selon le profil illustré à la Figure 1-8. Cette dernière représente une charge à 26 A appliquée à un accumulateur de 520 Ah, initialement déchargé à 100 %. Ce courant peu intense (C_{20}) conduit à une durée de charge d'au moins 20 h, qui facilite l'analyse des différentes étapes de la charge. La tension croît lentement en début de charge puis de plus en plus rapidement. La pente dU.dt⁻¹ est maximale aux alentours de 2,6 V, le graphe présentant à ce niveau un point d'inflexion I, puis décroît légèrement avant de se stabiliser vers 2,75 V. Pendant la première partie de la charge (trajet OI où O désigne l'origine de la courbe de charge à 2,04 V environ), la quantité d'électricité fournie à l'accumulateur est intégralement utilisée pour oxyder PbSO₄ en PbO₂ à la plaque positive et à le réduire en Pb à la plaque négative. Au-delà de I, une proportion croissante du courant électrolyse l'eau contenue dans l'électrolyte. En B et au-delà, ne subsiste que ce dernier phénomène. La décroissance observée à l'extrémité de la courbe résulte d'un effet thermique.

Du point O au point I, le rendement de charge est proche de 100 % et la capacité disponible en I (2,40 V, 19 h) vaut environ 0,95 C_{20} . Au-delà de I, le rendement de charge se dégrade progressivement et impose une charge supplémentaire d'au moins 4 h pour atteindre la capacité déchargée au régime C_{20} . La charge complète de la batterie finit donc inévitablement par une électrolyse. Le coefficient de charge, rapport de la quantité d'électricité fournie sur celle stockée, est de l'ordre de 1,15.

Cette procédure de charge présente donc des inconvénients. Elle est longue et accélère la corrosion des grilles positives. Cela étant, l'électrolyse de l'eau provoque l'émission de bulles de gaz, permettant ainsi l'homogénéisation de l'électrolyte et s'opposant au phénomène de stratification. Bien entendu, le courant de charge peut être plus intense. Mais dans ce cas, plus le courant est intense, plus la capacité disponible à 2,40 V diminue et plus le coefficient de charge augmente.

En conclusion, pour une procédure de charge galvanostatique, plus le courant est élevé, plus la durée de la charge est courte, mais plus l'électrolyse de l'eau est importante. C'est pourquoi ce mode de charge est peu pratiqué.



Figure 1-9: Caractéristique de charge galvanostatique par paliers d'un accumulateur au plomb de 520 Ah [20].

L'alternative qui découle des observations précédentes est la charge à intensité constante par paliers. Le courant de charge initial est maintenu à une valeur élevée tant que la tension aux bornes de l'accumulateur reste inférieure à 2,40 V. Quand ce niveau est atteint, on impose au courant de charge une décroissance en échelon, ce qui provoque celle de U. Le courant est maintenu à cette nouvelle valeur jusqu'à ce que U atteigne à nouveau 2,40 V. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la valeur imposée au courant de charge soit suffisamment faible, pour que l'électrolyse de l'eau au-delà de 2,40 V soit minorée.

Cette procédure est illustrée à la Figure 1-9. On voit que le plus long palier est celui correspondant au courant le plus faible, pour une durée de charge totale de plus de 12,3 h et un facteur de charge de 1,15 qui permet de comparer les deux procédures. De ce fait, on peut conclure qu'à performance équivalente la charge galvanostatique par paliers est deux fois plus rapide que la charge à courant unique, pour une mise en œuvre à peine plus complexe.



Figure 1-10 : Caractéristique de charge potentiostatique d'un accumulateur au plomb de 520 Ah [20].

Un troisième type de charge peut s'envisager : la charge potentiostatique. Son avantage premier par rapport aux procédures citées précédemment est l'affranchissement de l'électrolyse de l'eau. Pour cela, on fixe la tension de charge à la valeur vers laquelle apparaît ce phénomène : 2,40 V. Cependant, l'application d'une telle tension à un accumulateur déchargé génère des courants particulièrement intenses, si bien que les chargeurs doivent être munis d'une limitation en courant. La charge débute donc sous courant constant, la tension, croissante, étant inférieure à 2,40 V. Quand celle-ci atteint 2,40 V, la charge se poursuit à tension constante, tandis que le courant décroît comme le montre la Figure 1-10, relative à l'accumulateur déjà étudié. Cette procédure est désignée par le symbole IU.

Malgré l'affranchissement de l'électrolyse de l'eau, et donc du besoin d'effectuer une surcharge, la durée de cette procédure est la plus longue de toutes celles présentées jusque-là avec 25 h. Certaines applications utilisent également une tension limite supérieure, qui fait gagner quelques heures mais demande une surcharge. Le deuxième inconvénient vient de son avantage : l'absence d'émission gazeuse ne permet pas une homogénéisation rapide de l'acide. Cette dernière peut néanmoins être effectuée par vibration dans le cas d'applications mobiles, les batteries de démarrage en sont un exemple.

Toutes les procédures décrites précédemment ont une durée de charge qui excède les 12 h et atteignent même les 25 h. Cette durée est inadaptée au contexte industriel avec ses séquences journalières de l'ordre de 8 h. Pour réduire cette durée, il est intéressant de combiner les procédures des charges IU et galvanostatique par paliers, cette combinaison étant désignée par le symbole IUI. On peut voir que la charge IU permet d'atteindre un facteur de charge de 95 % en 5 h, soit 0,95 C_{20} puisqu'on s'affranchit de l'électrolyse de l'eau. Rajouter une étape de charge galvanostatique à la suite de celle à tension constante, avec un courant supérieur à celui associé à la charge à tension constante (I_2 sur la Figure 1-11), va permettre de réduire la durée globale de la charge à 8 h. Le coefficient de charge associé à cette procédure est entre 1,10 et 1,20, puisque la dernière étape implique une augmentation du potentiel et donc un dégagement gazeux (ce dernier permettant l'homogénéisation plus rapide de l'acide).



Figure 1-11 : Caractéristiques comparées en tension et courants des charges IU et IUI [20].

D'autres modes de charge existent, comme la charge pulsée ou la charge à puissance constante. Ce dernier mode est intéressant car il correspond aux conditions réelles de fonctionnement des véhicules électriques et hybrides. Ces modes n'ont cependant pas été étudiés, d'une part à cause des limites techniques des bancs de cyclage utilisés et d'autre part car la charge à courant constant est proche de ce mode de charge car la tension varie relativement peu (contrairement au lithium par exemple).

III.3. Autodécharge.

Une batterie au repos, c'est-à-dire à courant nul, se décharge. Ce phénomène est appelé autodécharge. Il vient du fait que le PbO_2 et le Pb sont thermodynamiquement instables dans l'acide sulfurique [22].



Figure 1-12 : Potentiel des électrodes Pb/PbSO₄ et PbO₂/PbSO₄ à l'équilibre et pendant le dégazage.

Le potentiel d'équilibre du couple PbO₂/PbSO₄ est anodique de 0,46 V par rapport au couple O₂/H₂O ($E^0 = 1,2290$ V), et le potentiel d'équilibre du couple PbSO₄/Pb est cathodique de 0,36 V par rapport H⁺/H₂ ($E^0 = 0$ V), comme le montre la Figure 1-12 [22]. De fait, la fenêtre de la tension de décomposition de l'eau est étendue au-delà de 2 V. De l'oxygène est libéré à l'électrode positive selon la réaction

$$PbO_{2(s)} + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_{4(s)} + H_2O + \frac{1}{2}O_{2(g)} \uparrow$$
(1.16)

pendant que de l'hydrogène est libéré à la négative, même en circuit ouvert, selon la réaction

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_{4(s)} + H_{2(g)} \uparrow$$
(1.17)

Ces deux réactions mènent à l'autodécharge de la batterie¹ [23–25].

Ce phénomène empêche-t-il un accumulateur de rester à l'état chargé ? Les considérations qui suivent, où intervient la cinétique des processus, apportent à cette interrogation une réponse nuancée.



Figure 1-13 : Potentiel mixte de l'électrode positive durant l'autodécharge [20].

L'accumulateur étant en circuit ouvert, l'électrode positive est le siège des réactions (1.8) et (1.17) dont on a tracé les caractéristiques intensité-potentiel sur la Figure 1-13. D'après l'allure de ces courbes, il existe une valeur unique du potentiel, pour laquelle le courant associé à la réaction d'oxydation (1.17) est de même intensité que celui associé à la réaction de réduction (1.8). Ce potentiel E_M^0 , appelé potentiel mixte, est distinct du potentiel à courant nul, déduit pour la réaction (1.8) de l'équation de Nernst. Le potentiel de l'électrode se fixe à cette valeur E_M^0 tandis que les réactions (1.8) et (1.17) se déroulent, comme illustré sur la Figure 1-13, selon une cinétique imposée par le courant d'autodécharge. Dans ces conditions, la cinétique de décomposition de l'eau est, en fait, très lente (ou, les surtensions associées au dégagement d'oxygène, élevées), si bien que la caractéristique intensité-potentiel associée à la réaction (1.13) est beaucoup plus proche, sur un large intervalle de potentiels, de l'axe des abscisses, qu'il n'apparaît sur la Figure 1-13. En conséquence, le potentiel mixte est proche du potentiel d'équilibre associé à la réaction (1.8) et le courant résultant de l'échange d'électrons entre les deux réactions (1.8) et (1.13), très peu intense. Des conclusions semblables valent pour l'électrode négative. Il apparaît donc que la f.e.m. à vide de l'accumulateur est la différence apparaissant entre les deux potentiels mixtes, mais l'écart par rapport à la valeur calculée à partir de l'équation de Nernst peut être tenu pour négligeable, du moins généralement.

¹ De même, la Figure 1-12 illustre la problématique de l'électrolyse de l'eau en fin de charge, qui devient prépondérante quand la tension dépasse les 2,40 V. Le taux de gaz produit étant directement relié au courant absolu traversant l'électrode.

On notera enfin que le processus d'autodécharge est plus lent à l'électrode positive qu'à l'électrode négative. Le dégagement gazeux résultant de l'autodécharge est donc surtout constitué d'hydrogène. D'une façon générale, les cinétiques d'autodécharge propres à chaque électrode dépendent de la température, du volume et de la concentration de l'électrolyte, de l'âge de l'accumulateur, enfin de divers additifs, notamment dans les alliages de grilles positives et négatives [26].

IV. La batterie plomb-acide à recombinaison de gaz, ou VRLA.

Nous avons illustré précédemment le fonctionnement d'une batterie au plomb avec le cas d'une batterie ouverte. Il existe en réalité plusieurs types de batteries. Cette thèse s'intéresse plus particulièrement à la batterie étanche à recombinaison de gaz, aussi appelée batterie VRLA. Après un rapide rappel de la place des accumulateurs au plomb dans le domaine du stockage électrochimique, et une présentation des différents types de batteries au plomb, nous analyserons plus en détails cette dernière.



IV.1. L'accumulateur au plomb aujourd'hui.

Figure 1-14 : Diagramme de Ragone des différentes technologies de batterie [27] *(a) ; Evolution du marché mondial des batteries en MWh entre 1990 et 2015* [28] *(b).*

Après 150 ans d'utilisation et d'études de l'accumulateur plomb-acide, ce dernier pourrait être considéré comme une technologie presque obsolète, hormis quelques applications et marchés de niche. Il souffre en effet de performances moindres en comparaison des technologies plus récentes (Figure 1-14a). Cependant, malgré les efforts intensifs dans le but de développer des nouvelles sources de stockage électrochimiques secondaires peu coûteuses et légères, l'accumulateur au plomb n'a toujours pas été détrôné : il représente 90 % du marché mondial des batteries rechargeables en 2015 (Figure 1-14b). Il faut néanmoins reconnaitre que malgré une croissance des ventes des batteries plomb-acide, le lithium ion a depuis 20 ans la plus grande progression, et cette technologie attire la plupart des investissements. Cette tendance s'intensifiera dans les années à venir, comme le montre TESLA avec la construction de sa Giga Factory.

A l'heure actuelle, la technologie plomb-acide conserve sa position sur le marché, et ce pour trois raisons principales. Les deux premières sont bien connues : le faible coût et la sécurité intrinsèque de fonctionnement. La troisième, qui peut surprendre au premier abord, est son cycle de vie presque fermé. En effet l'avantage de cette vieille technologie est qu'elle bénéficie de nos jours d'infrastructures de récupération et de recyclage, qui transforment plus de 99 % du poids d'une batterie au plomb usagée pour en faire une nouvelle batterie [29]. S'ajoute à cela l'évolution de la législation qui limite l'utilisation du plomb presque uniquement au stockage électrochimique. Ces facteurs expliquent la fermeture des mines de plombs ces dernières décennies.

De par la multitude de données disponibles dans la littérature, il est difficile de faire un comparatif général chiffré, les données variant d'une application à l'autre (mobile, stationnaire). Le Tableau 1-3 regroupe donc sous forme symbolique un panel des avantages et inconvénients des principales technologies de stockage électrochimiques en compétition. On peut voir qu'audelà des performances énergétiques, d'autres facteurs ne sont pas négligeables quant au choix de la batterie, parmi lesquels le coût, la sécurité ou encore la durée de vie.

Elément	Pb-acide	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Fem à vide E ⁰ [V]	2,1	1,2	1,2	3,6
Energie spécifique [Wh.kg ⁻¹]	-	+	++	+++
Energie volumique [Wh.L ⁻¹]	-	+	++	++
Durée de vie [cycle]	-	+++	++	+++
Rendement [%]	++	+	++	+++
Auto-décharge	++	-/+	-/+	++
Coût	+++	++	+	-
Recyclabilité	+++	++	++	-
Effet mémoire	+	-	-	+
Décharge rapide	-	+++	++	+
Charge rapide	-	+++	++	+
Sécurité	++	++	+	-
Basse température	+	+++	+	+/++
Haute température	++	++	+	+
Tenue mécanique	-	+++	+++	+

Tableau 1-3 : Caractéristiques des différents systèmes électrochimiques [30].

IV.2. Batterie VRLA : place dans la famille des batteries au plomb et principe.

Il n'existe pas un seul type d'accumulateur au plomb, mais différentes technologies afin de mieux répondre aux spécificités des applications qui l'emploient. La batterie d'accumulateurs au plomb est notamment utilisée pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les alimentations de secours, le photovoltaïque, etc. Ces domaines sont moins regardants au niveau de l'encombrement et plus intéressés par des systèmes peu coûteux et fiables.

Il y a trois technologies d'accumulateurs plomb-acide d'utilisation courante :

- Batterie ouverte avec électrolyte liquide ;
- Batterie « sans entretien » avec électrolyte liquide en excès ;
- Batterie avec électrolyte immobilisé et soupape de régulation de pression, aussi appelé batterie à recombinaison de gaz ou encore Valve Regulated Lead Acid Battery (VRLA Battery).

Dans les batteries conventionnelles à électrolyte liquide, ce dernier est ajouté jusqu'à immerger entièrement les plaques et les rails collecteurs de courants (ou busbars). L'inconvénient de cette batterie est le besoin d'une ventilation pour disperser les gaz libérés durant la charge. La conséquence de cette ventilation est qu'elle oblige l'utilisation de la batterie à plat, toute autre position menant à une fuite probable d'acide sulfurique. D'autre part, le gaz relâché transporte une fine brume d'acide sulfurique, qui est hautement corrosive. Cette dernière entraine la corrosion des parties métalliques à proximité de la batterie. Enfin, Le suintement de l'acide sur le haut de la batterie mène à des courants de fuite, ce qui augmente l'autodécharge et augmente les risques de court-circuit. Cette batterie doit également être rechargée peu de temps après la décharge pour atténuer la sulfatation dure qui cause une perte de capacité. La vérification régulière de la densité de l'électrolyte est nécessaire, de même que l'appoint périodique en eau pour maintenir les plaques immergées. Les batteries dites « sans entretien » sont soit des batteries ayant un bouchon permettant la condensation des gaz, soit des batteries scellées qui empêchent l'entretien. Le plastique qui entoure la batterie est poreux à l'hydrogène, il n'empêche donc pas la perte d'électrolyte. Elles possèdent un volume d'électrolyte ayant été calculé afin de satisfaire la durée de vie annoncée [31–33].

Pour surmonter les problèmes cités précédemment, Les batteries VRLA basées sur le cycle de la recombinaison de l'oxygène (Figure 1-15) émergèrent vers la fin du 20^{ème} siècle. Ces batteries offrent une liberté dans le positionnement, un cyclage sans besoin régulier d'ajout d'eau ou de vérification de la densité de l'électrolyte, une plus grande sécurité d'utilisation, et de meilleures performances.



Figure 1-15 : Schéma du cycle interne de l'oxygène dans une cellule VRLA, d'après [23].

Dans le cycle de recombinaison de l'oxygène, ce dernier, généré à la positive durant la charge selon la réaction (1.13), se combine à la négative :

$$Pb + \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_{4(g)} + H_2O + chaleur$$
(1.18)

Deux autres réactions doivent être prises en compte durant la charge d'une cellule VRLA : l'évolution d'hydrogène suivant la réaction (1.14), et la corrosion de la grille positive :

$$Pb + 2H_2O \rightarrow PbO_{2(s)} + 4H^+ + 4e^-$$
 (1.19)



Figure 1-16 : Distribution du courant dans une cellule ouverte et une cellule VRLA [23].
La recombinaison de l'oxygène, définie par les réactions (1.13) et (1.18), décale le potentiel des électrodes vers des valeurs plus positives. Ceci augmente la production d'oxygène (qui sera ensuite recombiné à la négative) et la corrosion de la grille, mais diminue significativement la vitesse de production d'hydrogène² comparé à celle d'une batterie ouverte, comme l'illustre la Figure 1-16. Une soupape de dégazage anti-retour est ajoutée pour s'assurer que même les petites quantités d'hydrogène produites n'induisent pas une haute pression dans la batterie, d'où le terme «valve regulated» de VRLA. Comme l'électrode négative est simultanément en charge, le PbSO₄ produit est immédiatement réduit électrochimiquement en Pb selon la réaction (1.3), et l'équilibre chimique est restauré, c'est-à-dire, d'un point de vue stœchiométrique, que la somme des réactions (1.17), (1.22), et (1.3) est zéro. De même, une partie de l'énergie électrique fournie à la cellule est consommée par le cycle de recombinaison de l'oxygène, et convertie en chaleur plutôt qu'en énergie chimique. Pour optimiser ce cycle interne, il est nécessaire de fournir un chemin par lequel l'oxygène libéré à l'électrode positive puisse atteindre l'électrode négative. Le concept de cellule VRLA utilisant une quantité limité d'acide, ou « starved-electrolyte », permet cela. Dans cette dernière, l'acide sulfurique est immobilisé dans le séparateur et la matière active, et un espace vide suffisant est laissé pour que l'oxygène diffuse à travers le séparateur jusqu'à l'électrode négative. Sur le marché des batteries plombacide, les cellules appauvries en électrolyte contrastent avec les cellules ouvertes conventionnelles qui ont un électrolyte « libre » et en excès qui recouvre même les connectiques.

Pour optimiser la recombinaison de l'oxygène, les plaques négatives sont souvent surdimensionnées, pour augmenter la surface de réduction de l'oxygène et donc le taux de recombinaison.

IV.3. Deux types de batteries VRLA.

Il y a deux méthodes pour immobiliser l'électrolyte entre les plaques dans les cellules VRLA : avec un gel, ou une matrice absorbante en fibre de verre. Les premières sont nommées batteries VRLA avec électrolyte gélifié (ou VRLA-gel), celles avec l'électrolyte imbibé dans un séparateur en fibre de verre sont connues sous le nom de VRLA-AGM (pour Absorbent-Glass Matrix).

Dans les batteries VRLA-gel, l'acide sulfurique est mélangé avec de la poudre fine de silice pyrogénée qui possède une grande surface spécifique, le tout formant une solution visqueuse qui se transforme en gel avec le temps. Le transfert d'oxygène se fait à travers les fissures du gel qui apparaissent au début du cyclage en raison de l'assèchement partiel du gel et de sa contraction. Ce processus a été introduit dans le milieu des années 1960 en Allemagne par Sonnenschein [34].

Dans la batterie VRLA-AGM, l'AGM est le matériau constituant le séparateur. Ce dernier est habituellement saturé avec de l'acide à 90-95 % de sa capacité d'absorption. Le volume vide

² Le taux de dégazage, ou vitesse de production de gaz, est directement lié au courant qui parcourt l'électrode.

restant est ainsi disponible pour le passage de l'oxygène vers l'électrode négative. Les séparateurs AGM doivent avoir un bon contact avec les électrodes pour minimiser la résistance interne en permettant un transfert rapide des ions pendant les processus de charge et décharge. Pour obtenir un contact suffisant, les électrodes sont étroitement compressées pour correspondre à la taille du bac conteneur. La première cellule commerciale à succès de ce type était la cellule CyclonTM développée aux Etats-Unis en 1971 par la Gates Corporation.



Figure 1-17 : Composants d'une batterie VRLA-AGM (VARTA).

Dans la littérature technique, il y a eu beaucoup de débats sur les mérites relatifs des batteries VRLA de type gel et AGM en termes de performance électriques et de durée de vie dans différentes applications, ces questions n'étant à l'heure actuelle toujours pas résolues. Il est généralement accepté que les cellules VRLA-gel expérimentent moins de stratification de l'électrolyte que les batteries avec électrolyte liquide et les VRLA-AGM [35]. Les batteries VRLA-AGM sont elles susceptibles d'être endommagées par la chaleur générée pendant la recombinaison de l'oxygène [36] à cause d'une dissipation de la chaleur locale insuffisante. L'échauffement partiel peut causer un assèchement, la corrosion de l'électrode, voire mener à un emballement thermique. Par conséquent, limiter les variations de température dans les batteries VRLA-AGM est crucial pour leur réussite commerciale. La dissipation de la chaleur locale dans ces batteries peut être obtenue en remplissant le volume vide restant dans la batterie avec un gel conducteur thermiquement ; un tel gel est formé de silice colloïdale et d'acide sulfurique. Bien que les VRLA-gel aient de meilleures propriétés thermiques, leurs densités de puissance sont plutôt limitées en comparaison des VRLA AGM ou des batteries avec électrolyte liquide [37]. C'est pourquoi les batteries VRLA-AGM et VRLA avec électrolyte gélifié ont été combinées pour former une version VRLA hybride [38], qui allie les propriétés thermiques de la batterie avec gel à la puissance spécifique de celle utilisant l'AGM.

Dans le cadre de cette thèse la version VRLA hybride a été privilégiée, après des premiers essais utilisant la technologie AGM.

IV.4. Limitations actuelles des VRLA. IV.4.a. Durée de vie.

Les batteries VRLA qui opèrent dans des conditions de décharges profondes montrent une défaillance dans le maintien de la capacité, après un nombre de cycles décharge/charge relativement faible. La première cause de cette déficience prématurée est la corrosion des grilles positives, favorisée par le décalage du potentiel de l'électrode positive induit par le cycle de recombinaison de l'oxygène [14]. Selon le design de l'électrode ou de la cellule, la deuxième cause est la dégradation prématurée de la matière active positive (PAM). L'accumulation de cycles à décharge profonde, et plus exactement la répétition du changement de volume solide de la PAM, induit progressivement un ramollissement et une perte de cohésion, qui peut aller jusque à un détachement du collecteur. La compression extérieure utilisée dans la technologie VRLA prévient la chute de matière active. Cependant, dans le cas des VRLA-AGM, le séparateur utilisé pour immobiliser l'électrolyte est compressible, il absorbe donc une grande partie de la compression censée maintenir la PAM, ce qui limite peu le ramollissement et la perte de cohésion [33,39,40]. Cette compression a de plus un effet néfaste sur la matière active négative (MAN). Cette dernière a généralement une porosité inférieure à celle de la PAM, donc une plus faible surface active, et une compression réduit drastiquement la porosité au cours du cyclage.

Lorsque la batterie est utilisée en état de charge partiel à haut régime (ou micro-cyclage), un nouveau mode de défaillance apparaît. Ce mode de cyclage est courant dans les applications dites fréquentielles, où la batterie n'est pas complètement chargée et doit fournir pendant une durée très courte un fort courant, avant d'être rechargée de manière similaire. Dans ces conditions, la sulfatation de la MAN a lieu, d'autant plus vite que les courants utilisés sont grands. L'hypothèse la plus partagée est que ce phénomène arrive quand trop d'oxygène, produit à la positive pendant la charge, arrive à l'électrode négative pour être réduit, ce qui génère de la chaleur et décale le potentiel de l'électrode vers une valeur plus positive, entravant ainsi la recharge de l'électrode [40,41]. Ce phénomène, couplé à la compression de la MAN, explique pourquoi les batteries VRLA sont grandement influencées par les performances des électrodes négatives dans les applications de hautes puissances [42].

IV.4.b. Densité d'énergie.

Elle est limitée par le poids des grilles de plomb qui représente 30 à 50 % de la masse de l'électrode [43] et par l'utilisation inefficace des matériaux actifs (entre 25 et 50 % selon le design de l'électrode et le régime de décharge) [12]. Par conséquent, seulement 25 % du plomb contenu dans la batterie participe activement aux réactions électrochimiques.

IV.4.c. Acceptance de charge.

L'acceptance de charge et la puissance délivrée par la batterie sont limitées par l'épaisseur et la structure en grille des collecteurs de courant qui offre un très mauvais ratio de masse de matière active par unité de surface de grille (coefficient γ [44]) et donc une répartition non-uniforme du courant.

V. Etat de l'art de l'accumulateur au plomb innovant.

La pénétration des énergies renouvelables dans les réseaux électriques et le développement de véhicules électriques et hybrides (avec des niveaux d'hybridation toujours plus nombreux) ont considérablement augmenté le besoin en termes de stockage d'énergie électrique hautes performances, sans danger et peu coûteux. Les limitations actuelles de la batterie VRLA freine la pénétration de ces nouveaux marchés. Plusieurs avancées notables ont permis de repousser les limitations évoquées dans la partie précédente. Nous ne dresserons pas ici une liste exhaustive, mais plutôt les avancées les plus marquantes ainsi que les pistes de réflexions qui ont inspiré ce projet de thèse.

V.1. Ajout d'étain dans les grilles positives.

L'ajout de 0,6-0,7 %m d'étain dans les grilles de plomb pur constituant les collecteurs positifs a grandement amélioré les performances de ces dernières, éliminant la perte de capacité qui apparaissait dans les 50 premiers cycles des batteries VRLA [45]. Les résultats ont montré que le processus de corrosion était modifié, passant de la formation d'une couche continue et uniforme à une attaque plus sélective au niveau des joints de grains. Malgré la pénétration, la vitesse de corrosion est plus faible que celle du plomb pur. A ces pourcentages, le dopage de la couche de corrosion à l'interface grille-matière active avec le SnO₂ limite, mais n'élimine pas, la formation d'une couche de passivation de PbSO₄ et/ou α -PbO sur la surface de la grille.

Des travaux plus récents sur une gamme plus large d'étain dans les grilles (0,5-3,5 %m) ont permis de voir plus en détail son effet sur la corrosion et la passivation [46]. Il a été démontré que la couche de passivation, qui empêche la conduction électrique à l'interface grille-matière active, peut être réduite ou éliminée avec un pourcentage suffisant d'étain. En dessous de 0,8 %m, ce film passivant a seulement une conductivité ionique. Au-delà et jusqu'à 1,5 %m, la conductivité électrique de cette couche augmente rapidement, de même que la conductivité de la couche de corrosion. Il faut donc une valeur minimum de 1,5 %m d'étain dans l'alliage pour assurer une forte conductivité dans la couche de corrosion et une corrosion minimale.

L'alliage de plomb avec de l'étain a pour effet d'inhiber l'oxydation du Pb en PbO, mais des composés intermédiaires, PbO_x, peuvent toujours être formés. Dans le cas du plomb pur, le produit de la corrosion est un semi-conducteur. La présence d'étain dans l'alliage transforme

cette couche de corrosion semi-conductrice d'oxyde de plomb en oxyde de plomb-étain, qui est bien plus conductrice. La quantité d'étain dans cette couche varie de 3 %m pour un alliage avec 0,5 %m d'étain, à 44 %m pour un alliage contenant 3,5 % d'étain.

Pour des hautes valeurs de pH, le plomb s'oxyde en $Pb(OH)_2$ dans un premier temps, et l'étain est oxydé, d'abord en SnO, puis en SnO₂. Le $Pb(OH)_2$ peut être réduit par le SnO en Pb avec la formation importante de SnO₂ suivant une simple procédure de réduction [47]. Avec cette réaction, la couche de PbO devient plus fine et plus enrichie avec du SnO₂. Une interface grillematière active suffisamment conductrice nécessite une concentration minimum de 10 %m d'étain dans la couche de corrosion.

Au final, l'ajout d'étain, et son rôle dans l'amélioration de l'acceptance de charge, la réduction de la corrosion et de la passivation, permet le développement de collecteurs plus minces et donc d'améliorer par la même la densité d'énergie.

V.2. Géométrie des collecteurs de courant.

Le paramètre α représente le ratio entre le poids de la matière active et le poids du collecteur [44]. Pour l'électrode négative α est typiquement entre 1,5 et 2,5, tandis que pour l'électrode positive ce paramètre va de 1 à 2. De manière évidente, des collecteurs plus fins permettraient d'augmenter ces ratios, et donc la densité d'énergie. L'alliage de plomb et d'étain autorise la fabrication de collecteurs fins, seulement d'autres paramètres sont à prendre en compte.



Figure 1-18 : Influence de l'ouverture du déployé sur l'utilisation de la matière active positive d'après [48].

Le second paramètre reliant le collecteur avec les performances de l'électrode est l'ouverture du déployé [48]. Ce dernier vaut $(L_1+L_2)/4$ (Figure 1-18). L'ouverture du déployé est proportionnelle à la distance que devra parcourir un électron depuis le volume de la matière active, où les réactions électrochimiques ont lieu, jusqu'à la plus proche surface de collecteur de courant. Ce paramètre devient prépondérant lors de décharges profondes, où la fraction volumique des phases conductrices (Pb et PbO₂) décroit, et la résistance électrique des matières actives augmente. La diminution de l'ouverture du déployé revient donc à diminuer la résistance des matières actives. Cet effet est illustré par la Figure 1-18 pour quatre collecteurs de courant positifs à base de titane. En-dessous de 1-1,5 mm, l'utilisation de la MAP augmente rapidement. La diminution de la quantité de matière des collecteurs est donc possible, mais seulement jusqu'à une certaine limite afin de maintenir un maillage assez fin.

Le troisième paramètre de la grille impactant grandement la performance de l'électrode est le coefficient de chargement γ [44], qui représente la masse de matière active par unité de surface de collecteur de courant, généralement exprimé en g.cm⁻². Le coefficient γ est relié à l'ouverture du déployé constituant la grille. Cependant, La relation n'est pas simple et dépend du type de collecteur de courant utilisé. D'après Pavlov [44], la diminution de ce paramètre améliore le fonctionnement de la plaque positive grâce à un meilleur transfert des électrons à travers une plus grande interface entre la matière active et la couche de corrosion. Tandis que ce coefficient est typiquement de l'ordre de 2-2,5 g.cm⁻² pour les plaques des batteries Pb-acide, il est entre 0,02 et 0,03 g.cm⁻² pour les batteries Li-ion. Cette comparaison montre que les grilles des batteries plomb devraient être revues à la fois en termes de matériau et de géométrie.



Figure 1-19 : Influence du régime de décharge sur la distribution du PbSO₄ dans les plaques positive (a) et négative (b) [17].

Le dernier facteur caractérisant le collecteur de courant et ses performances est l'épaisseur de la plaque. Son impact est particulièrement grand durant le fonctionnement à haut régime de la batterie, quand la diffusion de l'acide sulfurique depuis le séparateur vers l'intérieur des pores de l'électrode devient un paramètre limitant. Il est connu que la réaction des plaques positive et

négative procède de manière homogène pour de faibles courants de décharge, tandis qu'à haut régime, la diffusion de l'acide limite la décharge à une couche de 300-400 μ m d'épaisseur à partir de la surface de la plaque (Figure 1-19) [17]. Les effets de diffusion mis à part, le passage à des grilles plus fines implique une augmentation de la surface active des plaques, et donc une diminution de la densité de courant et de la polarisation. Une diminution des plaques quant à elle permet l'utilisation de séparateurs plus fins. Une réduction de l'épaisseur des séparateurs implique une plus courte distance et donc une chute ohmique plus faible entre les plaques, puisque l'électrolyte est le composant avec la plus grande résistance spécifique du système (hormis le sulfate de plomb).

V.3. Collecteurs de courant alternatifs.

La fonction du collecteur est double : assurer le support mécanique pour la matière active et la conduction électrique entre cette dernière et le terminal de la cellule. Le remplacement des grilles par des collecteurs de courant alternatifs ayant une plus faible masse et la capacité d'augmenter l'utilisation des matières actives est l'une des stratégies les plus prometteuses pour l'amélioration des performances des batteries au plomb [1]. En effet, l'utilisation de matériaux alternatifs permet l'optimisation des paramètres du collecteur de courant au-delà de l'état de l'art actuel. Ce paragraphe présente certains des concepts qui vont dans ce sens.

V.3.a. Collecteurs à base de titane, aluminium, ou cuivre.

L'usage de grilles à base d'aluminium et de cuivre est très intéressant pour des applications hautes puissances. Le Tableau 1-4 compare les conductivités électriques et les densités de ces deux matériaux à celles du plomb et d'autres matériaux envisageables comme collecteurs de courant. Le cuivre et l'aluminium ont plus d'un ordre de grandeur d'écart en terme de conductivité par rapport au plomb, c'est-à-dire qu'une petite quantité de ces matériaux peut remplacer une plus large quantité de plomb, en gardant la résistance électrique du collecteur de courant identique virtuellement. L'utilisation de cuivre expansé avec du plomb et de l'alliage plomb-étain pour les grilles négatives existe déjà depuis quelques dizaines d'années dans l'industrie [49,50]. Ces deux matériaux nécessitent en effet l'application d'une couche de surface dense de plomb. Sans cette dernière, le cuivre est attaqué par l'oxygène présent dans l'électrolyte et la faible surtension de l'hydrogène sur ce dernier accélère l'autodécharge de la plaque négative, l'aluminium est quant à lui dissous à cause de son instabilité thermodynamique dans les électrolytes acides.

Composant	Pb	Cu	AI	Ті	Graphite	Carbone vitreux	H ₂ SO ₄ , 35 % (@ 25°C)
σ [S.cm ⁻¹]	48 077	595 948	354 610	23 810	3 000	200	0,81
d [g.cm ⁻³]	11,34	8,96	2,7	4,506	2,2	1,5	1,26
Ratio σ/d	4 240	66 512	131 337	5284	1364	133	0,65

Tableau 1-4 : Conductivité électrique σ et densité d des composants d'une batterie Pb-acide.

Le titane métallique est une autre alternative prometteuse [48]. Le titane est le neuvième élément le plus abondant dans la croûte terrestre, et sa production sous forme métallique est croissante grâce à son utilisation dans de nombreux domaines industriels où la combinaison de force, poids et résistance à la corrosion est critique. Même si sa résistance électrique spécifique est environ deux fois supérieure à celle du plomb, son ratio conductivité/densité est légèrement meilleur (Tableau 1-4). Malgré son potentiel d'électrode négative (1,37 V/ESH, électrode Ti/Ti³⁺ [51]), la surface du métal est protégée par une couche de passivation de TiO₂, qui est très stable à la fois dans les solutions basiques et les solutions concentrées acides, incluant l'acide sulfurique à 35 % [52]. Cette couche d'oxyde perd sa stabilité soit en présence de fluorures, formant un complexe hautement soluble d'ions $[TiF_6]^2$, ou durant l'application de potentiels d'électrode plus négatifs que 0 V/ESH, qui réduit le titane tétravalent en composés trivalents plus solubles. Ce dernier point restreint l'utilisation du titane en matériau de grille positive seulement [48]. Puisque la résistance électrique du TiO₂ est très grande, l'utilisation en l'état du titane comme collecteur de courant n'est pas possible. Ce problème est résolu avec le revêtement du titane par une couche d'oxydes conducteurs. Cette technologie est connue dans la littérature sous le nom d'anode dimensionnellement stable supportée par du titane, ou «titanium-supported dimensionally stable anode » (Ti-DSA) [53]. La préparation de Ti-DSA comprend le revêtement de la surface du titane avec un précurseur d'oxyde métallique liquide ou colloïdal suivi de sa décomposition thermique à l'air dans une gamme de température de 400-500 °C. Le revêtement peut au choix être effectué par spray, technique de pyrolyse [54] ou par électrodéposition combiné avec une oxydation thermique et une nanostructuration de la surface [55]. Durant ces procédés, les précurseurs métalliques forment des solutions d'oxydes mixtes solides avec la participation des ions Ti⁺⁴. De fait, le dépôt d'oxyde métallique est très adhérent et durable, de façon similaire à la couche naturelle de passivation de TiO₂. La solution d'oxyde solide peut être formée avec la participation d'un nombre limité de cations métalliques ; ils doivent avoir un rayon proche de celui de l'ion Ti^{+4} (± 15 % [56,57], ce qui correspond à la limite de Hume-Rothery). L'analyse de la bibliographie de la technologie DSA depuis 20 ans montre que l'option optimale pour la modification de la surface de titane est la déposition de dioxyde d'étain dopé avec des ions fluor (FTO) [58] ou antimoine (ATO) [59]. Ces dopages augmentent la conductivité électronique de la surface sans ajout significatif de propriétés électrocatalytiques. La cinétique du processus d'évolution de l'oxygène sera donc limitée, ce qui est en réalité le meilleur scénario si le titane modifié est destiné à servir comme collecteur de courant d'électrode positive dans une batterie Pb-acide. La durabilité de tels dépôts sous intense dégagement gazeux, dans un électrolyte acide (H₂SO₄), est assez impressionnante; Lipp et Pletcher [60] ont reporté des changements

négligeables dans la structure de la surface et les performances électrochimiques du Ti/ATO (SnO₂-dopé Sb) après plus de 1100 h de polarisation à 2,2 V/ECS (électrode au calomel saturé) (ou 2,42 V/ESH). Ils ont également démontré que l'électrode Ti/ATO est capable de fonctionner correctement à de très faibles potentiels (jusqu'à 0 V/ECS) et à hautes valeurs de pH, ce qui correspond à une électrode positive de batterie Pb-acide complétement déchargée. L'analyse des performances d'électrodes Ti/ATO après des tests de vieillissement accéléré dans l'électrolyte H₂SO₄, où le courant d'évolution de l'oxygène est d'environ 1 A.cm⁻² (c'est-à-dire des conditions plus sévères que celles d'une charge normale de batterie Pb-acide), montre que le processus de dégazage cause la dégradation des propriétés électrocatalytiques de la surface sans effet notable sur l'interface Ti/ATO et sur la conductivité électrique de l'ATO [61]. Ce qui signifie que l'électrode perd son activité catalytique pour le dégagement d'oxygène sans être passivée par une couche de surface isolante. L'électrode Ti/ATO peut être électrodéposée avec du dioxyde de plomb suivant toute une variété de techniques et d'électrolytes [62-64]. Le résultat est un autre type d'électrode DSA, qui a une excellente stabilité, et qui peut être utilisé comme collecteur de courant positif. Pour cette dernière, la couche supérieure de dioxyde de plomb électrodéposée servira de couche de corrosion artificielle, de la même façon que la couche de corrosion formée à la surface du plomb quand ce dernier est polarisé anodiquement dans l'électrolyte H₂SO₄. La faisabilité de ce concept a été démontrée il y a plus de 30 ans avec des grilles positives Ti/RuO₂/PbO₂, capables de résister à plus de 800 cycles de décharge/charge [65]. Récemment Kurisava et al. ont démontré que le support Ti/SnO2 peut travailler comme collecteur de courant positif, sans même l'usage de dopage avec de l'antimoine et d'électrodéposition d'une couche de surface électrodéposée de PbO₂ [66]. En utilisant une compression adaptée par empilement, ils ont montré qu'une électrode positive à base de titane peut supporter plus de 7000 cycles profonds et plus de 10 ans de vieillissement calendaire (stockage en circuit ouvert) à 40 °C.

V.3.b. Collecteurs à base de matériaux fibreux.

Les matériaux fibreux, qu'ils soient conçus par tissage ou non, permettent de fabriquer des collecteurs de courant flexibles et néanmoins robustes avec un ratio matière active/collecteur de courant amélioré, un coefficient γ et une taille de déployé plus faibles. Les collecteurs à base fibres peuvent être divisés en plusieurs catégories suivant la nature de la fabrication du matériau : fibres polymères, fibres de verre, fibres de carbone et fibres métalliques. Les grilles à base de fibres polymères et de fibres de verre nécessitent une métallisation suivie par une électrodéposition de plomb [67,68]. Des grilles (positives et négatives) faites de fibres de verre revêtues d'une couche de plomb d'une épaisseur de 300 µm ont pu dépasser 100 cycles profonds sans analyse supplémentaire sur les modes de défaillance possibles [68]. Quand de telles grilles sont employées comme collecteurs négatifs, la corrosion est exclue des modes de défaillances, et il n'est donc pas nécessaire d'appliquer une couche dense de plomb [67]. Pour ce dernier cas, les auteurs ont rapporté le développement de plusieurs géométries de collecteurs de courant ayant une ouverture de déployé dans la gamme de 0,5-1,5 mm. Le choix de celui avec la plus faible ouverture augmentant potentiellement l'utilisation de la matière active de 20-30 %. Dans le même temps, la réduction de poids de la grille est d'environ 25 %.

Les premières tentatives d'utilisation de fibres de carbone comme substrat de collecteur de courant ont eu lieu il y a plusieurs dizaines d'années, tout comme l'essor du marché des produits à base de fibres de carbone. Ces fibres combinent un haut ratio force/poids, une bonne résistance à la corrosion et une conductivité électrique dans la gamme de 100-200 S.cm⁻¹. Bien que cette conductivité soit faible, elle est suffisante pour l'électrodéposition de plomb, ceci pour la fabrication de structures Pb-C composites. De telles structures peuvent inclure des fibres fines de polypropylène ou de verre tissés avec le carbone pour augmenter le support mécanique [69]. Puisque la structure textile combine une bonne flexibilité et une bonne résistance en tension, l'électrodéposition avec du plomb peut être réalisée par un procédé continu de type « roll-toroll » (R2R). Viala et al. [69] discutent des applications de ces collecteurs de courant comme grilles négatives, en notant les problèmes mineurs liés au processus de moulage. Ces grilles, libérées de la corrosion, ont effectué sans signes de détérioration plus de 250 cycles en suivant la norme de la Commission Electrotechnique Internationale : 75 % de profondeur de décharge en 3,75 h sous un courant de 0,2*C* (*C* = capacité nominale), charge en 7,85 h sous un courant de 0,1*C*.

V.4. Additifs de matière active. V.4.a. Sulfate d'étain.

Il a été montré que l'addition de 0,1 g de SnSO₄ par litre d'électrolyte H₂SO₄ augmente significativement la cyclabilité en décharge profonde des batteries [70]. Quand le SnSO₄ est ajouté à l'électrolyte, les ions Sn²⁺ sont oxydés en ions Sn⁴⁺, qui sont ensuite incorporés dans la phase PbO₂, ce qui améliore la conductivité électrique de cette dernière [71]. Ce composé a aussi été employé directement dans la MAP en l'incluant dans le mélange de la pâte de plomb [72]. L'incorporation dans la pâte a un triple impact qui améliore la cyclabilité. Le premier effet, déjà abordée précédemment, est l'incorporation de l'étain dans la couche de passivation, ce qui améliore la conductivité électronique de cette dernière. Le deuxième impact est lié à la distribution de l'étain dans la MAP et sa conversion en dioxyde d'étain durant la formation. Le SnO₂ va augmenter l'activité électrochimique du PbO₂ et créer un squelette conducteur dans la MAP, augmentant légèrement la capacité disponible et la durée de vie.

V.4.b. <u>Bismuth</u>.

Le bismuth a fait l'objet de nombreuses études, une revue de la littérature a d'ailleurs conclu que les résultats étaient contradictoires [73]. Il est cependant admis que le bismuth accélère la production d'oxygène à la plaque positive. La formation d'un oxyde mixte, PbO₂.BiO_x, est suggérée comme étant à l'origine de la faible surtension de l'oxygène.

Dans une étude récente [74], des plaques positives ont été fabriquées, certaines avec un oxyde de plomb ne contenant pas de bismuth, le reste étant un oxyde de plomb de grande pureté contenant 0,05 %m de bismuth. Les matières actives résultantes ont été récupérées, lavées,

séchées, réduites en poudre et compressées sous forme de pastilles à 2,9 kPa. Ces électrodes ont ensuite été testées en cyclage profond, sous des pressions dans la gamme de 1,4-60 kPa. Endessous de 40 kPa, le bismuth augmente la capacité initiale. De plus, pour toutes les pressions testées, cet élément améliore la vitesse de développement de la capacité au cours du cyclage. Ces deux observations sont similaires à celles d'autres études [75,76], qui ont montré que le bismuth présent dans l'alliage de la grille ou dans la matière active restaure la capacité d'électrodes tubulaires faites de matière active positive pulvérisée. La conclusion de l'étude [74] est que le bismuth stimule la croissance de cristaux fins de PbO₂ qui s'interconnectent, et donc consolident la structure poreuse de l'électrode positive.



V.4.c. Expandeurs.

Figure 1-20 : Effet de plusieurs additifs sur la cyclabilité d'une batterie d'après [77] : sans expandeur (A), noir de carbone (B), sulfate de baryum (C), expandeur organique (D), sulfate de baryum et expandeur organique (E).

Lorsque les constructeurs de batteries ont décidé de remplacer les séparateurs à base de bois par d'autres en caoutchouc, ils ont remarqué que les plaques négatives perdaient leur capacité plus rapidement. Des études ont montrées [77,78] que la lignine (expandeur organique) et le sulfate de baryum sont les agents issus du bois qui sont responsables de l'augmentation de la capacité et de sa rétention au cours du cyclage. Utilisés ensemble ils renforcent leur effet (Figure 1-20). Il a été conclu que la lignine avait des propriétés tensioactives et qu'elle était adsorbée sur le plomb spongieux, comme sur la surface des cristaux de sulfate de plomb formés pendant la décharge. Cette action a pour effet d'inhiber la croissance des cristaux qui sont formés pendant les processus de charge et décharge, et de favoriser une structure poreuse des cristaux fine. Le sulfate de baryum agit lui comme agent de nucléation de particule de PbSO₄ durant la décharge, ce qui a pour effet une distribution plus homogène de ce dernier dans la matière active poreuse.

Parmi la variété d'expandeurs existants, le choix dépend de l'influence de ce dernier sur les performances mais aussi de la concentration minimum nécessaire. Une étude plus récente [79]

a montré que le Vanisperse-A (VS-A), composé de lignosulfonate de sodium, est l'un de ceux qui augmente le plus la capacité de la MAN, même à faible concentration (Figure 1-21). Cette même étude révèle que le VS-A est celui qui a le plus d'impact sur l'utilisation de la MAN et de la cyclabilité, et ce parce qu'il augmente significativement la surface active de la MAN : de 0,20 à 0,85 m².g⁻¹, pour une concentration de 0,75 %m (mesure faite par BET). L'augmentation de la surface active induit une réduction de la densité de courant effective, et donc améliore l'utilisation. Cet effet est particulièrement important à faible température et hauts régimes de décharge. C'est pour cela qu'il est le plus utilisé par l'industrie de la batterie Pb-acide.



Figure 1-21 : Capacité spécifique de la MAN avec différents expandeurs, à différentes concentrations, pour I = 0.52 A (d'après [79]).

V.4.d. Carbone.

Jusqu'au début du siècle, il était admis que le carbone avait une influence limitée sur la matière active une fois la formation effectuée. Cette hypothèse a été remise en cause il y a quelques années lorsqu'il a été montré qu'une plus grande quantité de carbone et/ou graphite dans la plaque négative retardait considérablement la sulfatation des batteries VRLA soumise à un cyclage en état de charge partiel à haut régime [80,81].

Plusieurs hypothèses sur le mécanisme d'action du carbone ont été proposées et sont résumés par Moseley [82]. Le nombre croissant d'études et de résultats sur ce sujet montrent que trois des hypothèses développées par ce dernier sont les plus vérifiées :

- Le carbone sert de tampon capacitif qui absorbe l'excès de courant de charge par rapport à celui qui peut être capté par la réaction faradique (voir Figure 1-22). Une électrode négative conventionnelle possède déjà une double couche, mais la fonction capacitive (dans la gamme de 0,4-1,0 F.Ah⁻¹) devient notable une fois la surface active amplifiée par l'addition d'une forme appropriée de carbone [83] ;
- Le carbone augmente la surface de la microstructure de l'électrode sur laquelle les réactions électrochimiques de charge/décharge peuvent avoir lieu [84]. Durant la

charge, le plomb peut se déposer sur la surface additionnelle, comme l'illustre la Figure 1-23. Il faut donc un carbone ayant une surface spécifique suffisante pour influencer significativement la microstructure ;

• Le carbone modifie les paramètres structuraux de la matière active négative [81], en obstruant par exemple la croissance des cristaux de sulfate de plomb et en facilitant la formation de petites particules isolées plus faciles à dissoudre. Cette fonction ne nécessite pas une forme de carbone conductrice.



Figure 1-22 : Schéma des flux de courants positifs sur une plaque négative contenant du carbone, durant et après une courte charge partielle (d'après [83]).



Figure 1-23 : Les réactions faradiques pouvant avoir lieu à la fois sur les surfaces de plomb et du carbone (d'après [84]). CAE = carbone actif électrochimiquement.

Le type de carbone utilisé – noir de carbone, graphite ou carbone activé – détermine lequel de ces impacts est favorisé. Plusieurs paramètres différencient ces formes de carbone. Si la taille des particules de carbone peut aller de quelques nanomètres à des dizaines de microns, la surface spécifique varie de quelques m².g⁻¹ (graphite) jusqu'à 2000 m².g⁻¹ (carbone activé et noir de carbone). Les carbones activés sont principalement amorphes avec une fine structure de pores. Les noirs de carbone sont composés d'agrégats de particules interconnectés à l'intérieur desquels il y a des régions ordonnées ayant une structure graphitique. En l'absence d'autres facteurs, la conductivité électrique suit logiquement l'ordre croissant suivant : carbones activés < noirs de carbone < graphite. La surface de ces matériaux peut cependant être couverte par une gamme d'atomes ou de groupes d'atomes adsorbés, qui exercent une influence considérable sur des propriétés telles que la mouillabilité et la réactivité chimique [85].

Il a également été reporté que le carbone activé augmente la porosité de l'électrode négative en fournissant une structure additionnelle sous forme de squelette à la matière active, ce qui facilite la diffusion de l'électrolyte depuis la surface jusqu'à l'intérieur de l'électrode [86]. L'apport d'électrolyte devient alors suffisant pour supporter la vitesse de la réaction (1.3) imposée par les conditions du cyclage en état de charge partiel à haut régime. Cette même étude a démontré qu'une plus longue durée de vie est obtenue en micro-cyclage en utilisant un carbone ayant une grande taille de particule, de l'ordre du micron. De la discussion de ce résultat est sortie l'hypothèse selon laquelle les petites particules de carbone peuvent progressivement être englouties à l'intérieur des cristaux de PbSO₄, perdant ainsi leur efficacité [87]. D'autres investigations ont révélé que l'addition de carbone peut altérer la structure des pores de l'électrode négative, ce qui a pour conséquence d'empêcher l'accès des ions SO₄^{2–} aux pores les plus profondément enfouis dans l'électrode ainsi qu'à ceux de petites tailles [88]. Dans le même temps, les ions H⁺ peuvent diffuser librement dans les pores, permettant au pH de s'élever localement à une valeur à laquelle α -PbO est formé. Cette phase est délétère pour la matière active négative puisque sa formation est difficilement réversible.

Les différentes conditions de cyclage impliquent de multiples besoins vis-à-vis du carbone ajouté, ce qui est conflictuel puisque chaque type de carbone favorise l'un des impacts cités précédemment. C'est la raison pour laquelle les constructeurs cherchant à optimiser les performances des batteries plomb-acide en micro-cyclage utilisent des combinaisons de plusieurs formes de carbones.



V.5. Exemple de technologie innovante : la batterie BOLDER TMF.

Figure 1-24 : modèle de diffusion d'une batterie VRLA conventionnelle et d'une cellule BOLDER TMF [89].

Une des tentatives de résolution des problèmes des batteries VRLA-AGM listés plus haut a été entreprise par la technologie de batteries Pb-acide « couche mince » [89]. Cette technologie combine l'électrochimie des batteries Pb-acide avec un design d'électrode spiralé utilisant des feuilles de plomb minces d'environ 100 μ m empâtés de chaque côté avec une couche de matière active de 100-200 μ m, c'est-à-dire d'épaisseur comparable aux électrodes composant les batteries Li-ion (Figure 1-24).

La technologie Pb « couche mince », plutôt destinée à des applications hautes puissances, a permis d'atteindre une puissance massique de 5-6 kW.kg⁻¹, bien supérieure à la technologie Pb préexistante (300-400 W.kg⁻¹ [27]). Cette batterie peut supporter des courants de décharge allant jusqu'à 300 A, et être rechargée en quelques minutes (Figure 1-25). Cette technologie s'avèrera cependant être un échec commercial, principalement en raison de la corrosion rapide des fines feuilles de plomb des plaques positives, qui limite la durée de vie de la cellule (250 cycles à 100 % de profondeur de décharge. L'autre raison étant la faible énergie spécifique du système, entre 25 et 30 Wh.kg⁻¹, probablement due à la grande portion de plomb métallique utilisé pour les collecteurs et les terminaux, ainsi qu'à la petite taille des cellules (1-5 Ah).



Figure 1-25 : Tension, courant et température d'une cellule 2 V/1 Ah pendant une charge à tension constante (d'après [90]).

VI. Positionnement des travaux doctoraux.

Cette thèse propose de développer une nouvelle technologie de batterie plomb-acide AGM reposant sur des couches minces, tout en apportant deux améliorations significatives. D'une part, de fines couches de matériaux innovants offrant de meilleures performances sont substituées aux feuilles de plomb facilement oxydables. D'autres part, le design de la cellule complète (et donc des électrodes) est optimisé afin d'augmenter la densité énergétique. Le choix des matériaux, dépendant de plusieurs paramètres, s'est fait en se basant sur le plus important : le besoin de collecteurs résistants à la corrosion. C'est ainsi que notre choix s'est porté sur le titane et le carbone flexible, respectivement comme matériau de base du collecteur positif et négatif. Des traitements additionnels seront testés afin de renforcer ou d'augmenter certains de leurs caractéristiques intrinsèques (conductivité, tenue mécanique, résistance à la corrosion, etc.).

Les tests électrochimiques dans différentes conditions de cyclage (cyclage profond, micro-cyclage) doivent permettre d'optimiser les différents paramètres et de valider la pertinence de cette technologie, tandis que des mesures d'impédance permettront de valider la cyclabilité des collecteurs de courant. Ces tests se feront dans des conditions reflétant les utilisations les plus courantes, afin d'attester des performances « réelles » de nos électrodes. Les caractérisations optiques et chimiques permettront d'évaluer la répétabilité des résultats obtenus avec ces cellules, presque entièrement fabriquées par nos soins dans un laboratoire dédié. Les matières actives, hormis l'ajout de certains additifs, resteront classiques vis-à-vis de la littérature. Une attention particulière sera portée à l'ajout du carbone dans la matière active négative, en quantité supérieure à celles préconisées dans la littérature, et son rôle dans le stockage de l'hydrogène atomique. Ce phénomène existe dans les électrodes dites « hybrides », mais est peu débattu dans la littérature.

Nous espérons obtenir des utilisations de matières actives bien supérieures à celles de la littérature, et maintenir ces dernières tout au long du cyclage. De bonnes performances, tant sur la densité énergétique que sur la puissance spécifique, sont également présumées. Au-delà de la cyclabilité, une grande résistance à la corrosion est attendue, puisque certains paramètres, comme la conductivité électrique des collecteurs, ont été en partie négligés lors du choix des matériaux afin de satisfaire à cet objectif. Une discussion sur les procédés de fabrication à grande échelle de cette technologie et sur les applications possibles sera faite en fin de ce mémoire.

VII. Références du chapitre.

- [1] P. Ruetschi, Review on the lead-acid battery science and technology, J. Power Sources. 2 (1977) 3–24. DOI : 10.1016/0378-7753(77)85003-9.
- [2] J. Garche, On the historical development of the lead/acid battery, especially in Europe, J. Power Sources. 31 (1990) 401–406. DOI : 10.1016/0378-7753(90)80095-U.
- [3] J.H. Gladstone, A. Tribe, The chemistry of the planté and faure accumulators, Nature. 25 (1882) 221–223.
- [4] H.E. Haring, U.B. Thomas, The electrochemical behavior of lead, lead-antimony and lead-calcium alloys in storage cells, Trans. Electrochem. Soc. 68 (1935) 293–307.
- [5] H. Bode, E. Voss, Uber die bleidioxydmodifikationen beim akkumulator, Z. Elektrochem. 60 (1956) 1053–1056.
- [6] P. Rüetschi, B.D. Cahan, Anodic corrosion and hydrogen and oxygen overvoltage on lead and lead antimony alloys, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 406–413. DOI : 10.1149/1.2428614.
- [7] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 1. Thermodynamical analysis of the reaction in the lead accumulator, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 136–146. DOI : 10.1039/TF9545000136.
- [8] W.H. Beck, K.P. Singh, W.F.K. Wynne-Jones, The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 6. The potentials of the lead dioxide/lead sulphate electrode, Trans. Faraday Soc. 55 (1959) 331–338. DOI: 10.1039/TF9595500331.
- [9] J.A. Duisman, W.F. Giauque, Thermodynamics of the lead storage cell. The heat capacity and entropy of lead dioxide from 15 to 318 K, J. Phys. Chem. 72 (1968) 562–573.
- [10] K.R. Bullock, The electromotive force of the leadacid cell and its half-cell potentials, J. Power Sources. 35 (1991) 197–223. DOI : 10.1016/0378-7753(91)80107-9.
- [11] S. Treptow, The lead-acid battery: its voltage in theory and in practice, J. Chem. Educ. 79 (2002) 334–338.
- [12] D. Berndt, Maintenance-free batteries, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997.
- [13] J.F. Fauvarque, Constitution, les piles, Rev. l'Electricité l'Electronique. 10 (2006) 58–66.
- [14] K. Yamada, K.I. Maeda, K. Sasaki, T. Hirasawa, Computer-aided optimization of grid design for high-power lead-acid batteries, J. Power Sources. 144 (2005) 352–357. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2004.10.012.
- [15] D. Pavlov, Processes in solid state at anodic oxidation of a lead electrode in H_2SO_4 solution and their dependence on the oxide structure and properties, Electrochim. Acta. 23 (1978) 845–854. DOI : 10.1016/0013-4686(78)87005-4.
- [16] D. Pavlov, Z. Dinev, Mechanism of the electrochemical oxidation of lead to lead dioxide electrode in H₂SO₄ solution, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 855. DOI : 10.1149/1.2129770.
- [17] H. Bode, Lead-acid batteries, John Wiley & Sons, Inc., London, 1977.
- [18] H.S. Harned, W.J. Hamer, The molar electrode potentials and the reversible electromotive forces of the lead accumulator form 0 to 60 °centrigad, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 33–35.
- [19] D. Pavlov, Suppression of premature capacity loss by methods based on the gel-crystal concept of the PbO2 electrode, J. Power Sources. 46 (1993) 171–190. DOI : 10.1016/0378-7753(93)90016-T.
- [20] J. Robert, J. Alzieu, Accumulateurs : accumulateurs au plomb, Tech. l'Ingénieur. (2004).
- [21] A.A.K. Vervaet, D.H.J. Baert, The lead acid battery: Semiconducting properties and Peukert's law, Electrochim. Acta. 47 (2002) 3297–3302. DOI : 10.1016/S0013-4686(02)00249-9.
- [22] S.K. Martha, B. Hariprakash, S.A. Gaffoor, A.K. Shukla, Performance characteristics of a gelledelectrolyte valve-regulated lead-acid battery, Bull. Mater. Sci. 26 (2003) 465–469. DOI : 10.1007/BF02707342.
- [23] D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, Valve-regulated lead-acid batteries, Elsevier, Amsterdam, 2004.

- [24] K.R. Bullock, D.H. McClelland, The kinetics of the self-discharge reaction in a sealed lead-acid cell, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 327–331.
- [25] V. Iliev, D. Pavlov, Self-discharge and passivation phenomena in lead-acid batteries during storage, 129 (1982) 458–464.
- [26] L.T. Lam, H. Ceylan, N.P. Haigh, T. Lwin, D.A.J. Rand, Influence of residual elements in lead on oxygen- and hydrogen-gassing rates of lead-acid batteries, J. Power Sources. 195 (2010) 4494– 4512. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2009.12.020.
- [27] F.R. Kalhammer, B.M. Kopf, D.H. Swan, V.P. Roan, M.P. Walsh, Status and prospects for zero emissions vehicle technology, 2007.
- [28] C. Pillot, The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2014-2025, 15th Eur. Lead Batter. Conf., Valleta, Malta, 2016.
- [29] Information company HIS, The availability of automotive lead-based batteries for recycling in the EU: a joint industry analysis of EU collection and recycling rates 2010-2012, (2014). https://sites/default/files/ihs_eurobat_report_lead_lores_final.pdf.
- [30] G. Caillon, Accumulateurs portables, 2001.
- [31] K.R. Bullock, E.C. Laird, Self-discharge in acid-starved lead-acid batteries, J. Electrochem. Soc. (1982) 1393–1398.
- [32] D. Berndt, Valve-regulated lead-acid batteries, J. Power Sources. 95 (2001) 2–12.
- [33] P. Ruetschi, Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries, J. Power Sources. 127 (2004) 33–44. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2003.09.052.
- [34] O. Jache, 3257237, 1966.
- [35] H. Tuphorn, Valve-regulated lead / acid batteries : systems , properties and applications, J. Power Sources. 46 (1993) 361–373.
- [36] H. Giess, Investigation of thermal phenomena in VRLA/AGM stationary lead/acid batteries with a thermal video imaging system, J. Power Sources. 67 (1997) 49–59. DOI :http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02641-9.
- [37] A.M. Hardman, A comparison of flooded, gelled and absorptive- separator lead/acid cells, J. Power Sources. 23 (1988) 127–134.
- [38] S.K. Martha, B. Hariprakash, S.A. Gaffoor, S. Ambalavanan, A.K. Shukla, Assembly and performance of hybrid-VRLA cells and batteries, J. Power Sources. 144 (2005) 560–567. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2004.11.016.
- [39] R. Wagner, Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries in different applications, J. Power Sources. 53 (1995) 153–162. DOI : 10.1016/0378-7753(94)01983-3.
- [40] A. Cooper, P.T. Moseley, Progress in overcoming the failure modes peculiar to VRLA batteries, J. Power Sources. 113 (2003) 200–208. DOI : 10.1016/S0378-7753(02)00515-3.
- [41] B. Culpin, D.A.J. Rand, Failure modes of lead/acid batteries, J. Power Sources. 36 (1991) 415– 438.
- [42] T. and CLEPS, EALABC project : Strategies for the further improvement of performance and life of lead–acid batteries for electric vehicles, n.d.
- [43] A.J. Salkind, A.G. Cannone, F.A. Trumbure, Handbook of Batteries, in: D. Linden, T.B. Reddy (Eds.), McGraw-Hill Book Co, New York, 2002.
- [44] D. Pavlov, A theory of the grid/positive active-mass (PAM) interface and possible methods to improve PAM utilization and cycle life of lead/acid batteries, J. Power Sources. 53 (1995) 9–21.
- [45] R.F. Nelson, D.M. Wisdom, Pure lead and the tin effect in deep-cycling lead/acid battery applications, J. Power Sources. 33 (1991) 165–185.
- [46] P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, An in situ study of the effect of tin on the passivation of lead-tin alloys, J. Power Sources. 50 (1994) 141–152. DOI : 10.1016/0378-7753(93)01893-M.
- [47] D. Pavlov, Semiconductor mechanism of the processes during electrochemical oxidation of PbO to PbO₂, J. Electroanal. Chem. 118 (1981) 167–185. DOI : 10.1016/S0022-0728(81)80539-6.
- [48] P. Faber, D.H. Collins (Ed), power Sources, vol. 4, Oriel press, Newcastle upon Tyne, in: D.H. Collins (Ed.), Power Sources 4, Power Sour, 1974: pp. 525–538.

- [49] R. Kiessking, Copper-stretch-metal technology and applications, J. Power Sources. 19 (1987) 147– 150.
- [50] A.I. Rusin, New materials for current-conducting components in lead-acid batteries, J. Power Sources. 36 (1991) 473–478.
- [51] G. Aylward, T. Findlay, SI Chemical Data, sixth ed., John Wiley & Sons, 2008.
- [52] M.J. Donachie Jr., Titanium: a technical guide, second ed., Ohio, 2002.
- [53] S. Trasatti, Electrocatalysis: understanding the success of DSA®, Electrochim. Acta. 45 (2000) 2377–2385. DOI : 10.1016/S0013-4686(00)00338-8.
- [54] F. Vicent, E. Morallon, C. Quijada, J.L. Vàzquez, A. Aldaz, Characterization and stability of doped SnO₂ anodes, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 607–612. DOI : 10.1023/A: 1003250118996.
- [55] Y. Chen, L. Hong, H. Xue, W. Han, L. Wang, X. Sun, J. Li, Preparation and characterization of TiO₂-NTs/SnO₂-Sb electrodes by electrodeposition, J. Electroanal. Chem. 648 (2010) 119–127. DOI: 10.1016/j.jelechem.2010.08.004.
- [56] X. Chen, G. Chen, Stable Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for O₂ evolution, Electrochim. Acta. 50 (2005) 4155–4159. DOI : 10.1016/j.electacta.2005.01.032.
- [57] H. Kong, H. Lu, W. Zhang, H. Lin, W. Huang, Performance characterization of Ti substrate lead dioxide electrode with different solid solution interlayers, J. Mater. Sci. 47 (2012) 6709–6715. DOI : 10.1007/s10853-012-6613-x.
- [58] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Studies on micro-structural and electrical properties of spraydeposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor, Thin Solid Films. 476 (2005) 231–236. DOI : 10.1016/j.tsf.2004.09.022.
- [59] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 14–20. DOI : 10.1007/BF01103823.
- [60] L. Lipp, D. Pletcher, The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes, Electrochim. Acta. 42 (1997) 1091–1099. DOI : 10.1016/S0013-4686(96)00257-5.
- [61] F. Montilla, E. Morallon, A. De Battisti, J.L. Vàzquez, Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 2. XRD and EXAFS Characterization, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 5044–5050. DOI : 10.1021/jp0374814.
- [62] X. Yang, R. Zou, F. Huo, D. Cai, D. Xiao, Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb2O5/PbO2 thin film as electrode material for the degradation of phenol, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 367–373. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2008.08.010.
- [63] H. Bi, C. Yu, W. Gao, P. Cao, Physicochemical characterisation of electrosynthesized lead dioxide coatings on Ti/SnO₂-Sb substrates, Electrochim. Acta. 113 (2013) 446–453. DOI : 10.1016/j.electacta.2013.09.133.
- [64] Y. Yao, M. Zhao, C. Zhao, H. Zhang, Preparation and properties of PbO₂-ZrO₂ nanocomposite electrodes by pulse electrodeposition, Electrochim. Acta. 117 (2014) 453–459. DOI : 10.1016/j.electacta.2013.11.150.
- [65] M. Inai, C. Iwakura, H. Tamura, The improvement of the characteristics of DSA type positive grids in lead-acid batteries by surface treatment of the titanium base, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 745–751. DOI : 10.1007/BF00614969.
- [66] I. Kurisawa, K. Fujita, M. Shiomi, S. Osumi, K. Matsui, Study of an advanced VRLA battery with titanium electrode, in: Telecommun. Energy Conf. 2009, IEEE 30th Int. INTELEC, 2009: pp. 1–6.
- [67] M. Soria, J. Fullea, F. Saez, F. Trinidad, Lead acid batteries with polymer structured electrodes for electric vehicle applications, J. Power Sources. 78 (1999) 220–230. DOI : 10.1016/S0378-7753(99)00029-4.
- [68] J. Wang, Z.P. Guo, S. Zhong, H.K. Liu, S.X. Dou, Lead coated glass fibre mesh grids for lead acid batteries, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 1057–1061.
- [69] J.C. Viala, M. El Morabit, J. Bouix, D. Micheaux, G. Dalibard, Grilles négatives composites pour accumulateurs au plomb, J. Appl. Electrochem. 15 (1985) 421–429. DOI : 10.1007/BF00615995.

- [70] A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, Behaviour of PbO₂/PbSO₄ electrode in sulfuric acid containing tin ions, J. Power Sources. 30 (1990) 33–40.
- [71] G.-L. Wei, J.-R. Wang, Electrochemical behaviour of SnSO₄, in sulfuric acid solution, J. Power Sources. 52 (1994) 81–85.
- [72] A. Tokunaga, 7949538, 1979.
- [73] M.J. Koop, D.A.J. Rand, B. Culpin, A guide to the influence of bismuth on lead / acid battery performance, J. Power Sources. 45 (1993) 365–377. DOI :http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(93)80025-K.
- [74] L.T. Lam, N.P. Haigh, D.A.J. Rand, Understanding the mechanism by which bismuth improves lead-acid battery capacity, J. Power Sources. 88 (2000) 11–17. DOI : 10.1016/S0378-7753(99)00505-4.
- [75] D. Pavlov, A. Dakhouche, T. Rogachev, Influence of arsenic, antimony and bismuth on the properties of lead/acid battery positive plates, J. Power Sources. 30 (1990) 117–129.
- [76] D. Pavlov, Effect of dopants (Group Va) on the performance positive lead/acid battery plate, J. Power Sources. 33 (1991) 221–229.
- [77] E. Willihngantz, Nationa, White Sulphur Springs, West Virginia, USA, 1940.
- [78] E. Willihngantz, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 79 (1941) 243.
- [79] D.P. Boden, J. Arias, F.A. Fleming, Effect of organic expander materials on the performance, life, surface area and crystal structure of negative electrodes in valve regulated cells, J. Power Sources. 95 (2001) 277–292. DOI : 10.1016/S0378-7753(00)00623-6.
- [80] K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries, J. Power Sources. 59 (1996) 153–157. DOI : 10.1016/0378-7753(95)02317-8.
- [81] M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/ acid batteries, J. Power Sources. 64 (1997) 147–152.
- [82] P.T. Moseley, Consequences of including carbon in the negative plates of valve-regulated leadacid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation, J. Power Sources. (2009). DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.08.084.
- [83] P.T. Moseley, D.A.J. Rand, K. Peters, Enhancing the performance of lead-acid batteries with carbon - In pursuit of an understanding, J. Power Sources. (2015). DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.07.009.
- [84] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova, Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries, J. Power Sources. 191 (2009) 58–75. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.11.056.
- [85] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon N. Y. 32 (1994) 759–769. DOI : 10.1016/0008-6223(94)90031-0.
- [86] J. Xiang, P. Ding, H. Zhang, X. Wu, J. Chen, Y. Yang, Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-ofcharge operation, J. Power Sources. 241 (2013) 150–158. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.04.106.
- [87] K. Kogure, M. Tozuka, S. Shibahara, S. Minoura, M. Sakai, International Conference on Lead-Acid Batteries, Dev. Lead-Acid Batter. Idling Stop-Start Syst., Albena, Bulgaria, 2014.
- [88] D. Pavlov, P. Nikolov, Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead-acid batteries and elementary processes on cycling, J. Power Sources. 242 (2013) 380–399. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.05.065.
- [89] R.C. Bhardwaj, J. Than, Lead acid battery with Thin Metal Film (TMF) technology for high power applications, J. Power Sources. 91 (2000) 51–61. DOI : 10.1016/S0378-7753(00)00486-9.
- [90] R.C. Bhardwaj, Constant and pulse power capabilities of lead-acid batteries made with thin metal film (TMF) for different applications, J. Power Sources. 78 (1999) 130–138.

CHAPITRE 2 : Fabrication des cellules.

Ce chapitre présente les étapes du protocole expérimental mis en place pour la fabrication des électrodes. Cette dernière utilise un bon nombre de technologies déjà existantes. La difficulté de cette thèse et de réussir à combiner ces technologies, tout en gardant à l'esprit que ces procédés doivent être adaptables à la production de masse. Ce dernier point oblige à repenser certaines méthodes de dépôt et en particulier le traitement du collecteur de courant positif. De même, d'autres paramètres comme la disponibilité et le coût des matériaux rentrent en ligne de compte et seront explicités.

I. Mise au point des électrodes.

Ce travail de thèse vise à démontrer la faisabilité d'une technologie productible en masse, par le biais de procédés rentables et éprouvés (type Roll-to-roll), en vue d'une potentielle commercialisation. L'aspect « performances » n'est donc pas le seul paramètre à considérer pour le choix des matériaux et des procédés de fabrication. Le coût, le respect de l'environnement et la facilité de mise en œuvre ont aussi été pris en compte lors de ces choix stratégiques.

- I.1. Choix des matériaux et traitements de surface.
 - I.1.a. <u>Collecteur de courant positif</u>.

Le matériau de base sélectionné pour l'électrode positive est le titane, dont les avantages ont été détaillés dans le chapitre précédent : abondance, abordable, bon ratio conductivité-densité et grande résistance à la corrosion à des potentiels supérieurs à 0 V vs ESH et dans une large variété d'électrolyte aqueux dont l'acide sulfurique à 5 M (caractéristiques correspondantes à des décharges profondes d'électrodes positives de batteries plomb-acide). Ce choix vient également de l'étude bibliographique de la technologie connue sous le nom d'anode dimensionnellement stable supportée par du titane (Ti-DSA®). Cette technologie a été développée dans les années 1960, et fait depuis partie de l'état de l'art comme technologie utilisée pour des procédés électrochimiques tel que la production d'oxygène ou de chlore dans différents électrolytes et applications, incluant les bains d'acide sulfurique [1].



Figure 2-1 : Déployé A, 3Ti7-077FA, Dexmet Corporation (a) ; Déployé B, 2Ti4-031FA, Dexmet Corporation (b) ; Déployé C, 4Ti6-031FA (c).

Ce matériau a été utilisé sous deux formes :

- Feuille : $e = 250 \mu m$, $m_s = 113 mg.cm^{-2}$;
- Déployé n°1 : $e = 70 \mu m$, $m_s = 13 mg.cm^{-2}$ (Figure 2-1a);
- Déployé n°2 : $e = 60 \mu m$, $m_s = 9 mg.cm^{-2}$ (Figure 2-1b);
- Déployé n°3 : $e = 120 \mu m$, $m_s = 30 mg.cm^{-2}$ (Figure 2-1c).

Ces matériaux sont ensuite découpés selon les dimensions déterminées pour les prototypes, comme l'illustre la Figure 2-2, avec une partie active de $5 \times 5,5$ cm² et une languette de 2×2 cm², ces deux zones ayant pour fonction respective de recevoir la matière active, et servir de zone de branchement des connectiques. Le déployé visible à droite est celui ayant la plus grande ouverture (Figure 2-1a), le plus utilisé pendant cette thèse. On peut voir que le collecteur constitué d'une feuille de titane est préalablement poncé avec un papier abrasif à gros grains. Ce premier traitement permet d'enlever une partie de la couche superficielle de TiO₂, mais surtout d'augmenter la rugosité du collecteur et donc d'améliorer le maintien des couches subséquentes.

Le substrat est ensuite traité pour obtenir une électrode dimensionnellement stable supportée par du titane (Ti-DSA®). La première étape de ce traitement est une attaque chimique de la surface. Cette attaque a deux objectifs. D'abord, dissoudre la couche naturelle de TiO₂ à la surface du collecteur, qui a généralement une épaisseur inconnue puisque le matériau a subi un recuit. Après l'attaque chimique, le lavage à l'eau déionisée et le séchage en étuve, on peut considérer que l'épaisseur de la couche résiduelle de TiO₂ sera de l'ordre de 6 nm, à cause de l'exposition à l'air à une température de 60 °C [2]. Le second objectif est de modifier la texture de la surface, en créant à l'échelle microscopique une rugosité qui améliore l'adhésion de la couche d'oxyde métallique déposée par la suite.

L'attaque chimique est réalisée dans une solution aqueuse bouillante d'acide oxalique à 10 %m pendant 30 min, approche courante dans la littérature [3,4]. Les effets de ce traitement ont été étudiés par la mesure de la perte de masse des échantillons, ainsi que par l'observation au MEB de la surface. La perte massique est de l'ordre de 3-4 %, la vitesse de l'attaque chimique varie entre 3 et 5 μ m.h⁻¹, ce qui est en accord avec la littérature. La Figure 2-3 illustre la

texturation, on peut voir que l'attaque crée une rugosité de surface avec des grains de la taille de 1-5 μ m.



Figure 2-2 : Collecteurs de courant en titane avant les traitements de surface : a – feuille ; b – déployé.



Figure 2-3 : Observations MEB d'un collecteur Ti avant attaque chimique (a,b) et après attaque chimique (c,d).

La deuxième étape du traitement du substrat de titane est le dépôt d'une couche d'oxydes métalliques, qui est nécessaire pour protéger le titane de la passivation (cf. CHAP 1, V.3.a). Dans la technologie DSA, les dopants non-catalytiques les plus utilisés sont l'antimoine [4] et le fluor [5], les couches de SnO₂ dopées correspondantes étant connues sous le nom d'ATO et de FTO. Le SnO₂ dopé montre une bonne conductivité électrique [6], une faible solubilité dans l'acide sulfurique [7] et un coût abordable. Il forme aussi facilement des solutions solides d'oxydes avec le TiO₂ à des températures relativement faibles, dans la gamme de 400-500 °C [8]. Il existe une grande variété de méthodes disponibles pour réaliser ce dépôt :

- Pyrolyse par pulvérisation [9];
- Pulvérisation cathodique à magnétron [10] ;
- Procédé sol-gel (méthode de Pechini) [11] ;
- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [12] ;
- Procédé de décomposition thermique (ou thermolyse) [13].

Toutes ces méthodes permettent un dépôt rapide ayant une épaisseur variant entre 1 et 100 nm. L'application d'une couche plus épaisse nécessite de plus longs temps de traitement, ce qui diminue grandement la productivité du procédé et augmente les coûts de production. De plus, certains de ces procédés, comme le dépôt chimique en phase vapeur, traitent typiquement une seule face. Ce qui implique un traitement en deux étapes pour un dépôt homogène sur les deux faces d'un collecteur. Bien que les dépôts de SnO₂ de faibles épaisseurs (1-100 nm) soient suffisants pour beaucoup d'applications « non-électrochimiques » comme l'électronique, l'électrochimie nécessite des épaisseurs dans la gamme du micromètre [13,14]. Le procédé solgel et la thermolyse sont utilisés pour déposer du SnO₂ sur des supports en titane, avec un précurseur liquide appliqué avec un pinceau, par trempage ou encore par enduction centrifuge. Cette étape est suivie par une évaporation de la phase liquide, et une calcination à 400-600 °C pour plusieurs minutes (1-10 min). Une épaisseur de 1 µm est typiquement obtenue après 4-5 cycles en utilisant le procédé sol-gel [11], ou 10-15 cycles avec la décomposition thermique [13]. Il est évident que ces méthodes ne peuvent être utilisées pour un traitement de surface du titane (feuille/déployé) en continu dans une installation de type Roll-to-roll, à cause de la nécessité d'effectuer de nombreux cycles dépôt-calcination, augmentant considérablement les coûts de production.

Notre objectif étant la mise au point d'un procédé rapide, peu couteux, plus respectueux de l'environnement, et adaptable à l'échelle de production de masse, nous avons dû mettre au point une nouvelle méthode de traitement de surface. Ce procédé est basé sur l'utilisation d'une solution liquide de précurseurs métalliques ayant une viscosité augmentée. Pour cela, on utilise des agents épaississants compatibles avec le dépôt de SnO₂. Des essais en laboratoire ont servi à mettre au point une combinaison innovante permettant d'obtenir des dépôts plus épais que ceux proposés dans la littérature, utilisant les agents suivants :

L'alcool polyvinylique (PVA dans la littérature), qui remplace les solutions alcooliques traditionnellement utilisées avec les précurseurs du SnO₂ (l'éthanol [9] ou l'isopropanol [13] en sont des exemples). De fait, les groupes OH de ce composé complexent avec les ions Sn²⁺ et Sn⁴⁺ et catalysent la formation de SnO₂ durant le traitement thermique. L'utilisation de PVA conduit à la formation d'un film solide continu et hautement adhésif sur la surface du titane juste après

l'évaporation de l'eau contenue dans la solution de précurseurs. Puisque le PVA est un polymère non ionique, il est stable au contact d'électrolytes concentrés qui sont présents dans la solution de précurseurs sous la forme de SnCl₂ et HCl, dans une gamme de concentration de l'ordre de 1-2 mol.L⁻¹. Pour information, une partie du PVA peut être remplacée par de l'oxyde de polyéthylène (PEO) afin d'ajuster plus précisément la rhéologie de la solution de précurseur.

La silice pyrogénée (f-SiO₂ dans la littérature), qui est du SiO₂ de taille • nanométrique avec une faible distribution de taille de particule. Notre étude utilise une taille de particule de 7 nm. Le f-SiO₂ est un matériau hautement hydrophile qui peut être dispersé dans un média aqueux et former une solution colloïdale avant une viscosité augmentée. A faible pH et à partir d'un certain seuil (typiquement 4-5 %), le f-SiO₂ forme un gel thixotrope qui se solidifie rapidement. La combinaison du PVA et du f-SiO₂ permet d'obtenir des valeurs de viscosité plus hautes que celles obtenues avec l'utilisation d'un seul de ces deux agents. L'autre avantage important du f-SiO₂ et son rôle de liant et d'agent de nucléation de SnO₂. L'action de liant peut être expliquée par l'effet « vernis » qui apparaît quand un mélange de SiO₂, de SnO₂ (et/ou d'autres oxydes métalliques) et de carbonates est chauffé au-delà de 400-500 °C. Dans cette gamme de température, à l'air, le PVA se décompose presque complètement. Dans la littérature, l'addition de nanoparticules de SiO₂ dans la composition d'électrodes Ti-DSA® augmente significativement la durée de vie sans avoir d'effet perceptible sur les performances électrochimiques [15].

Le composant principal de la solution de précurseur est le chlorure d'étain (II) $(SnCl_2)$ qui est converti en SnO₂ quand il est porté au-delà de 400 °C dans une atmosphère d'oxygène, d'après la réaction simplifiée suivante :

$$\operatorname{SnCl}_2 + \operatorname{O}_2 \to \operatorname{SnO}_2 + \operatorname{Cl}_2 \tag{2.1}$$

Une réaction similaire se produit quand le chlorure d'étain (IV) (SnCl₄) est chauffé en présence d'oxygène. L'avantage du SnCl₂ est son point d'ébullition, bien supérieur à celui du SnCl₄ (623 °C contre 114 °C), ce qui mène un meilleur rendement de production de SnO₂.

La solution de précurseurs contient également deux composants supplémentaires : l'acide chlorhydrique en excès molaire par rapport au SnCl₂ en solution, et un sel contenant du fluor avec une concentration inférieure d'un ordre de grandeur par rapport à celle du SnCl₂. La haute teneur en HCl dans la solution prévient la précipitation d'espèces ayant une faible solubilité (ex : Sn(OH)Cl). Le sel à base de fluor travaille à la fois comme agent dopant du SnO₂, donc augmente sa conductivité électrique, mais également comme agent de décapage qui attaque la surface du titane naturellement couverte par une fine couche (< 1 µm) de TiO₂ peu conductrice, durant le procédé d'enduction (in situ). Les sels de fluor les plus appropriés sont le SnF₂, SbF₃, et NH₄F. Notre choix s'est porté sur le trifluorure d'antimoine, car il a l'avantage d'avoir un double effet dopant : les ions F⁻ se substituent aux ions O₂⁻ dans la structure cristalline du SnO₂, formant ainsi du FTO, tandis que les ions Sb³⁺ se substituent aux ions Sn⁴⁺ dans le dépôt et aux ions Ti⁴⁺ à l'interface entre le dépôt et le titane métallique, formant de l'ATO [4,5,16,17].

La composition de la solution de précurseurs utilisée est la suivante :

- 4,25 g SnCl₂ (1,56 M) ;
- 0,225 g SbF₃ (0,088 M);
- 3,7 g HCl (2,61 M);
- 10 mL PVA (1,59 M);
- 0,25 g SiO₂ pyrogénée (0,29 g.L⁻¹).



Figure 2-4 : Epaisseurs estimées de SnO₂ après plusieurs cycles dépôt/calcination sur des échantillons de grilles.

Cette solution est ensuite déposée sur le substrat à l'aide d'un pinceau, avant de subir une calcination à 500 °C pendant 30 min, pour calciner entièrement le SnO₂ [18]. Ce cycle peut être répété afin d'augmenter l'épaisseur du dépôt. Ce procédé a été testé sur des morceaux de grilles, issus du déployé A (Figure 2-2b). Les résultats de ce test sont reportés dans la Figure 2-4. L'épaisseur obtenue après deux dépôts est de l'ordre de 3-4 μ m, tandis que trois dépôts permettent d'atteindre une épaisseur d'environ 5-6 μ m. Ces données montrent que l'approche basée sur l'utilisation d'agents épaississants pour obtenir des couches de quelques micromètres en peu de cycles est particulièrement efficace.

Ce nouveau procédé, en plus de réduire le nombre de dépôts nécessaires à l'obtention de l'épaisseur souhaitée, se doit d'assurer au dépôt une bonne adhérence, afin d'avoir une bonne tenue de ce dernier tout au long du cyclage. Ce point est critique car cette couche est connue pour sa faible tenue mécanique quand son épaisseur dépasse le micromètre [9]. L'application d'ultrasons (30 secondes dans de l'éthanol), utilisés pour enlever le dioxide d'étain en excès qui forme une couche superficielle a également permis de vérifier ce paramètre. On peut voir qu'après ce traitement le dépôt perd une fraction non négligeable, mais qu'une part importante reste connectée à la grille. Les épaisseurs finales estimées sont de l'ordre de 1-2 μ m et 2-3 μ m, respectivement correspondantes à un double ou un triple cycle dépôt/calcination.



Figure 2-5 : Observations MEB et spectres EDS de la surface du dépôt SnO_2 avant (a, c et e) et après le traitement aux ultrasons (b, d et f).

L'influence des ultrasons sur la morphologie et de la composition chimique du dépôt a été étudié grâce à des observations MEB et aux spectres EDS associés (Figure 2-5). Les spectres EDS donnent accès à la composition chimique de surface d'un échantillon. On peut voir sur les images MEB un excès de SnO₂ dopé, localisé essentiellement dans les ouvertures du déployé en titane, ainsi que sa morphologie, composée d'agrégats de petites particules faiblement connectés au reste du dépôt et d'environ 1-2 μ m (Figure 2-5a et c). L'analyse du spectre EDS (Figure 2-5e) indique que le principal composant de la couche superficielle est le SnO₂, comme le montre le

ratio atomique d'étain et d'oxygène d'environ 1/2. De plus petites quantités de Ti, Si et Cl sont également observées. La couche interne de SnO₂, qui est exposée après le traitement aux ultrasons, contraste avec la partie externe (Figure 2-5b). Un examen plus focalisé de la surface (Figure 2-5d) confirme l'absence de pores visibles, et montre que la couche interne est homogène, dense et composée de nanoparticules de SnO₂ (50-100 nm). On note aussi l'absence de fissures, ce qui prouve l'adhérence et la solidité du dépôt final.

Le spectre EDS de la couche interne révèle tout d'abord que le composant principal reste le SnO₂. La comparaison des spectres EDS de la couche externe et interne montre que la partie interne contient plus de silicium et d'antimoine, correspondant à un meilleur dopage, et une tenue améliorée de la couche de SnO₂. Ce qui est bénéfique pour les performances du déployé en titane utilisé comme collecteur (Figure 2-5e et f). La mesure du rapport atomique Sb/(Sb+Sn) est de 7 %. Cette valeur est dans la gamme de dopage souhaitée, 5-10 %, car elle correspond au dopage offrant les meilleures conductivités électriques [19-21]. Ce rapport est cependant légèrement supérieur à celui de la solution de précurseurs, ce qui suggère qu'il y a un gradient d'antimoine distribué le long de la couche, L'absence de pics de cet élément dans la couche superficielle renforce cette hypothèse. Le signal plus important du titane après les ultrasons suggère qu'il vient du substrat métallique. Cette hypothèse a été confirmée par l'absence de pics du Ti dans les spectres effectués sur le dépôt en excès localisé dans l'ouverture du déployé. Pour ce qui est du fluor, le fait qu'il n'apparaisse pas sur les spectres EDS n'est pas la preuve irréfutable de son absence. Les pics du fluor sont proches de ceux de l'oxygène et la largeur des pics EDS de ce dernier peut masquer ceux du fluor, présent en moindre quantité. Cela peut aussi être dû à un gradient de concentration, et au fait qu'une partie non négligeable du fluor ne participe pas au dopage du SnO₂ car il complexe avec le titane à l'interface [22]. Malgré la présence présumée du fluor, le fait qu'il ne soit pas repérable à ce stade nous incite pour la suite de la rédaction à utiliser l'acronyme ATO lorsqu'il sera fait référence à cette couche de dioxyde d'étain dopé.



Figure 2-6 : Observations MEB à moyenne (a) et faible (b) échelle du revêtement SnO_2 sur une feuille de titane ($e = 250 \mu m$).

L'observation à faible grossissement d'une feuille de titane après dépôt d'ATO révèle une surface inhomogène avec de multiples cratères, formés par l'ébullition de la solution de précurseurs pendant le premier traitement thermique (Figure 2-6). Une analyse de la surface à plus gros grossissement montre que la structure du revêtement est beaucoup plus irrégulière que celle d'une couche ATO formée sur un déployé en titane (Figure 2-5). Ce résultat démontre clairement l'avantage d'un déployé comme substrat vis-à-vis d'une feuille, ce qui est en accord avec la littérature [23]. L'économie de matériau amène donc une diminution des coûts, mais aussi une meilleure homogénéité et tenue du dépôt, ce qui favorise une plus longue durée de vie du collecteur.



Figure 2-7 : Observations MEB de la surface d'une couche ATO obtenue avec un procédé classique de dépôt (a : [14] ;b : [24]).

Il est aussi intéressant de comparer les résultats du dépôt sur un déployé (Figure 2-5) avec la morphologie d'une couche ATO obtenue par les procédés « classiques », sans additifs et qui utilisent du SbCl₃ au lieu du SbF₃. Pour cela, deux images MEB de la littérature sont présentées dans la Figure 2-7 [14,24]. Le dépôt visible à gauche est obtenu après 20 dépôts, pour une épaisseur estimée de 2,6 μ m, tandis que le dépôt de droite a été réalisé en 6 couches, sans indication d'épaisseur. La structure de la surface des deux dépôts correspond à la morphologie dite « de boue craquelée³ », composée de cristaux lisses de SnO₂ séparés par de larges fissures. Cette morphologie est causée par la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat en titane et le dépôt. Du fait du grand nombre de dépôts, et donc de la répétition des recuits, les fissures sont amplifiées et deviennent microscopiques. Le processus de production d'oxygène avec de telles électrodes mène à une augmentation du nombre de craquelures et à une augmentation de la résistance interfaciale ATO/électrolyte, sans l'apparition d'une couche isolante de TiO₂ [14]. On peut également conclure que l'utilisation du SbF₃ au lieu du SbCl₃, et sa température d'ébullition supérieure, améliore le rendement final du dopage.

³ "Cracked mud morphology" dans la littérature.

Il vient d'être établi que notre protocole de dépôt permet d'obtenir rapidement des couches plus épaisses que la littérature. Cependant, l'observation des épaisseurs estimées d'ATO, faite grâce à la Figure 2-4, a montré une reproductibilité perfectible, qui est directement imputable à la méthode de dépôt de la solution de précurseurs. Au-delà de la quantité déposée, il s'est également avéré que le dépôt au pinceau implique une inhomogénéité de l'épaisseur déposée. Nous étudierons ce phénomène plus loin dans ce chapitre (Figure 2-22). Une nouvelle méthode, utilisant le trempage, a donc été mise au point pour tenter d'améliorer la régularité de ce paramètre. La Figure 2-8 présente le principe général de ce procédé. Quand le substrat en titane est tiré hors du bain de la solution de précurseur, il reste à la surface un film liquide stationnaire ayant une épaisseur h qui est proportionnelle à $(\eta v)^{2/3}$, d'après l'équation de Landau et Levich [25]. L'épaisseur du film solide de SnO₂ obtenu est ainsi directement liée à l'épaisseur du film liquide contenant les précurseurs. Des calculs approximatifs avec une solution de précurseurs ayant une viscosité de 50 mPa.s (la viscosité de l'eau pure étant 0,9 mPa.s), une vitesse de retrait de 10 cm.s⁻¹, une tension de surface de 50 mN.m⁻¹ (celle de l'eau pure est 71 mN.m⁻¹), et une densité de la solution de précurseur de 1 200 kg.m⁻³ (1,2 g.mol⁻¹) montre que l'épaisseur du film humide sera de 400 µm. Si le volume du contenu solide ne représente que 5 % du film liquide après séchage et calcination, cela signifie que le film solide aura une épaisseur de l'ordre de 20 μ m, ce qui est bien supérieur à la gamme requise, entre 1 et 3 μ m de SnO₂.



Figure 2-8 : Principe de base du dépôt par trempage.

Ce procédé a été testé sur des déployés et des feuilles de titane. En parallèle, certains des collecteurs ont été soumis à une longue période d'ultrasons, pour vérifier la fragilité et l'adhérence de l'ATO. Les résultats sont compilés dans les Figure 2-9 et Figure 2-10.



Figure 2-9 : Epaisseurs estimées d'ATO sur des déployés Ti de type A, en fonction du nombre de dépôts et de la durée des ultrasons.



Figure 2-10 : Epaisseurs estimées d'ATO sur des feuilles Ti en fonction du nombre de dépôts et de la durée des ultrasons.

La comparaison des Figure 2-9 et Figure 2-4 montre que le nouveau procédé de dépôt n'améliore pas la répétabilité des épaisseurs obtenues sur des déployés. Cette répétabilité est encore inférieure pour les feuilles de titane (Figure 2-10), ce qui est en accord avec les observations faites pendant la comparaison du dépôt sur les deux types de collecteurs. Le dépôt sur les feuilles de titane est irrégulier et présente de nombreuses aspérités, qui facilitent l'adhésion de plus de matière lors du deuxième dépôt. La quantité finale déposée dépend donc

directement de la rhéologie du premier dépôt, ce qui explique la plus grande disparité des valeurs en comparaison de celles obtenues avec des déployés sur lesquels le dépôt est plus homogène. Les épaisseurs obtenues sur les déployés après deux dépôts utilisant le trempage sont supérieures à celles utilisant le dépôt au pinceau. La quantité de matière déposée est donc supérieure avec le trempage. L'autre point important est la tenue mécanique. La Figure 2-10 montre une légère perte de matière sur les feuilles de titane ayant subi un traitement aux ultrasons beaucoup plus long (8 min contre 30 s). Quel que soit le substrat, déployé ou feuille de titane, les épaisseurs estimées après ultrasons restent importantes, environ 3 µm, ce qui prouve l'excellente adhérence de l'ATO. Pour vérifier ce point des observations MEB de la surface et de coupes transversales ont été réalisées sur des échantillons de déployés ayant expérimentés deux cycles de dépôt utilisant un trempage et un traitement abusif de 8 min d'ultrasons (Figure 2-11). La surface montre une surface homogène à certains endroits du déployé et plus irrégulières dans d'autres zones (Figure 2-11a). On peut supposer que les zones irrégulières sont celles où une partie du premier dépôt se décolle à cause des ultrasons, tout en restant très proche de la surface du titane. Le deuxième dépôt venant ensuite enrober et fermer la structure, isolant le titane. Cette hypothèse est validée par l'observation des coupes transversales de ces deux zones (Figure 2-11b-d). Dans les deux cas, l'ATO perdu après le premier dépôt ou décollé de la surface est compensé par le deuxième dépôt. Le titane est donc au final toujours recouvert d'ATO, qui a ici une épaisseur variant entre 2 et 3 µm. Ces observations montrent l'efficacité et la tenue du dépôt après un test abusif, un traitement aux ultrasons court doit donc suffire pour enlever la couche superficielle tout en préservant la tenue mécanique du dépôt. Dans le cas où une partie serait décollée, le deuxième dépôt préservera le titane d'une exposition à l'acide, le dépôt global assurant la conduction électrique.

En conclusion, la caractérisation de ce nouveau procédé de déposition a montré son efficacité et apporte une réelle plus-value aux techniques existantes : réductions des coûts et du temps de traitement, respect de l'environnement, amélioration notable de la tenue mécanique du dépôt et application possible à un procédé industriel. La reproductibilité des épaisseurs de dépôt peut être améliorée en ajustant les ratios de précurseurs et surtout par l'utilisation d'un procédé Roll-to-roll, ou le substrat est traité en continu à vitesse constante de traction. Ce nouveau procédé fait donc tout naturellement l'objet d'une demande de brevet⁴.

⁴ n° E.N. : 17 52074.



Figure 2-11 : Observations MEB de la couche d'ATO sur un déployé de titane, obtenue après deux dépôts effectués par trempage et calcination à 500 °C/30 min, suivi de 8 min d'ultrasons (a : surface ; b, c et d : coupes transversales).

Le troisième traitement effectué sur le substrat de titane, après l'attaque chimique et le dépôt d'ATO, est une couche optionnelle électrodéposée, constituée de PbO_2 [26]. Ce type de dépôt peut être assimilé à une couche de corrosion artificielle, qui assure entre le collecteur de titane et la matière active positive une compatibilité similaire à celle que l'on trouve dans l'état de l'art des électrodes positives de batteries plomb-acide.



Figure 2-12: Grille de titane avant (a) et après le dépôt d'ATO et l'électrodéposition de PbO_2 (c) ; Cellule électrochimique utilisée pour l'électrodéposition du PbO_2 sur la couche d'ATO (b).

La Figure 2-12 présente la cellule électrochimique utilisée pour la déposition de PbO_2 galvanique sur le titane recouvert d'une couche d'ATO. Ce procédé a été étudié en détail pendant la thèse d'Alexandre Oury [27]. Les contre électrodes utilisées pour l'électrodéposition du dioxyde de plomb sont des feuilles de cuivre, le déployé est fixé sur un cadre en plastique avec une bande adhésive. L'électrolyte utilisé a la composition suivante :

- $[Pb^{2^+}] = 1,5 \text{ M};$
- [AMS] = 0,1 M;
- [CTAT] = 5 mM;
- [NaF] = 25 mM

où AMS signifie acide méthylsulfonique et CTAT fait référence au tosylate de cétyltriméthylammonium. L'AMS est un acide organique de formule brute CH_4O_3S , chimiquement stable, biodégradable et de faible toxicité bien connu de la littérature [28–31]. Audelà du facteur environnemental, cet acide est bien moins corrosif que les acides minéraux habituels utilisés dans les différentes branches de l'industrie [32,33], il est aussi hautement soluble dans l'eau, et les conductivités des solutions aqueuses correspondantes sont élevées. L'apport d'ions Pb²⁺ est fait par l'utilisation de PbO. Le CTAT est un surfactant cationique impactant la rhéologie de la solution électrolytique, permettant d'obtenir un dépôt de dioxide de plomb plus adhérent [34]. Le NaF est également couramment utilisé pour l'électrodéposition de PbO₂ galvanique, car son addition dans l'électrolyte augmente la surtension de l'oxygène [35,36], mais il agit également sur la rhéologie du dépôt formé qui a une surface plus rugueuse, car il est constitué de cristaux de PbO₂ déstructurés [37]. Les conditions d'électrodéposition sont les suivantes :

- $I = 2,75 \text{ A} (\text{correspond à i} = 84 \text{ mA.cm}^{-2});$
- t = 151 s.

L'épaisseur théorique associée à ces conditions est de 16,7 μ m. Le rendement faradique estimé de ce procédé est pratiquement égal à 100 % d'après le traitement et la caractérisation des

huit échantillons testés. Les réactions associées à ce procédé sont le dépôt de dioxyde de plomb sur le Ti recouvert d'ATO, l'électrode de travail, selon la formule :

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^-$$
 (2.2)

tandis que du plomb métallique se dépose sur les contre-électrodes de cuivre selon la réaction :

$$Pb^{2+} + 2e^- \to Pb \tag{2.3}$$

I.1.b. Collecteur de courant négatif.

Le matériau de base choisi pour être le substrat de l'électrode négative est le carbone. Les principales qualités de ce matériau sont sa bonne conductivité électrique (plus faible que le plomb cependant), l'absence de corrosion sous des potentiels négatifs, sa légèreté, la pluralité de formes disponible et son excellent ratio force/poids. Il existe trois types de matériaux flexibles à base de carbone commercialisés qui correspondent au cahier des charges de cette thèse : papier en fibres de carbone, tissu de fibres de carbone tissées et feuille de graphite. La comparaison technico-économique montre que la feuille de graphite (ou grafoil) est le choix optimal pour les raisons suivantes :

- Bonne conductivité électrique ;
- Très bonne conductivité thermique ;
- Prix abordable / abondance importante.

Le faible coût est dû au fait que ce matériau est fabriqué à partir de flocons naturels de graphite, sans recours à un traitement à haute température, typique dans la production de fibres de carbone. Les bonnes conductivités (électrique, thermique) sont liées à l'orientation de la structure graphitique du matériau. La feuille de graphite testée durant ce projet est visible à la Figure 2-13. L'épaisseur du matériau est de 130 µm, et son poids spécifique mesuré est de 14,4 mg.cm⁻² correspondant à une densité de 1,1 g.cm⁻³. D'après les informations des feuilles de données des différents fabricants, une feuille de graphite avec cette densité doit avoir une conductivité électrique dans le plan de la feuille de l'ordre de 1 600 S.cm⁻¹, et une conductivité thermique dans le plan de la feuille d'environ 220 W.K⁻¹.m⁻¹. La force de tension de ce matériau est de l'ordre de 4 MPa, inférieure mais néanmoins comparable avec celle du plomb métallique (12 MPa).

Avant son utilisation comme collecteur de courant, ce substrat doit être recouvert d'une couche de plomb électrodéposé afin d'améliorer sa conductivité électrique d'une part, et d'assurer la compatibilité de la surface avec la pâte (la matière active non-formée) [38,39] d'autre part. La première étape du traitement de surface de cette feuille de graphite est une attaque anodique électrochimique. Le but de ce traitement est d'augmenter la rugosité de la surface pour augmenter l'adhésion du plomb électrodéposé par la suite. Pour ce faire, cette attaque développe une couche mince de graphite partiellement exfolié par l'intercalation d'anions [40]. La rugosité est aussi augmentée par l'effet corrosif de la production d'oxygène qui a lieu à la surface du
matériau, qui est en fait la réaction principale. L'attaque anodique a été réalisée avec une densité de courant de 10 mA.cm² pendant 3 min, dans une solution aqueuse de lignosulfonate de sodium à 5 g.L⁻¹ ayant un pH égal à 12, dans une cellule électrochimique prismatique avec deux feuilles d'acier inoxydables utilisées comme contre-électrodes. La Figure 2-14 présente le montage expérimental utilisé pour ce traitement. Les résultats obtenus avec ce procédé ont été caractérisés par la mesure de la perte de masse, l'observation MEB de la morphologie de la surface ainsi que de la microscopie optique de coupe transversale de la feuille (cette dernière étude sera discutée dans le §I.2).



Figure 2-13 : Feuille de graphite à la réception (a) et après sa préparation pour le traitement de surface électrochimique (b).



Figure 2-14 : Feuille de graphite préparée (a) et montage expérimental utilisé pour le traitement de la surface (b)

Les mesures avant et après l'attaque, ont montré un faible changement dans la masse des feuilles de graphite après 3 min de traitement anodique : 13,9 mg.cm⁻² contre 14,4 mg.cm⁻² (soit 3,5 %). Dans le même temps l'apparence de la surface de la feuille est modifiée, passant d'un graphite gris graphitique brillant à un gris terne plus sombre. Les images MEB de la surface du graphite avant et après l'attaque anodique (Figure 2-15) montre que la feuille non traitée a une

surface plane, avec une texture à peine visible, tandis que la feuille traitée a une surface beaucoup plus texturée, avec un paramètre de rugosité allant de 100 µm à 10 µm.

Après ce traitement, la feuille de graphite est rincée à l'eau déionisée et placée dans une autre cellule électrochimique afin d'effectuer un dépôt galvanique de plomb métallique. Ce procédé est privilégié aux autres car il permet une bonne adhérence du dépôt [41]. L'électrolyte utilisé pour l'électrodéposition a la composition suivante :

- [AMS] = 0,1 M;
- [Pb²⁺] = 0,5 M;
 [HQ] = 10 g.L⁻¹;
- $[gélatine] = 1 \text{ g.L}^{-1}$.



Figure 2-15 : Observations MEB à deux échelles d'une feuille de graphite avant (a et b) et après l'attaque anodique (c et d).

Les raisons de l'utilisation de l'AMS ont déjà été présentées dans le paragraphe portant sur l'électrodéposition de PbO₂. L'hydroquinone (HQ) est un additif antioxydant utilisé depuis plusieurs décennies [41]. Ses qualités vis-à-vis de plus de 250 autres additifs ont été démontrées: stabilité, coût et sécurité [42]. Il assure également le transport des ions Pb²⁺ jusqu'à la surface du substrat [43]. La gélatine, agent d'affinage des grains et de nivellement du dépôt couramment utilisé, est connue pour améliorer la morphologie des dépôts électrodéposés grâce à son adsorption sur les sites actifs de nucléation [44–47]. La synergie des effets de ces deux additifs permet l'obtention de couches électrodéposées compactes et adhérentes, avec une morphologie de surface contrôlée [48].



Figure 2-16 : Montage expérimental pour l'électrodéposition du plomb (a) ; feuille de graphite après attaque anodique et avant dépôt (b), et après dépôt galvanique de plomb (c).

La procédure d'électrodéposition consiste en l'application d'une densité de courant de 20 mA.cm⁻² pendant 18,5 min, ce qui correspond à une couche ayant une épaisseur théorique de

21,1 µm pour un rendement faradique de 100 %. Ces conditions de dépôt (densité de courant et électrolyte) sont communes dans la littérature [26]. Les anodes utilisées comme contre-électrodes sont en alliage Pb-Sn(2 %), fabriquées par A.M.P.E.R.E. Plating (France). Le montage expérimental utilisé pour le dépôt de plomb, ainsi que des images du substrat en graphite avant et après le traitement sont présentés dans la Figure 2-16. On peut voir que le plomb électrodéposé dans la surface délimitée par le masque est brillant et presque homogène. De petites quantités de plomb déposées à l'extérieur du masque sont aussi observables. La couche superficielle s'oxyde très rapidement à l'air, avec la formation d'une couche fine d'oxyde, ce qui ternit légèrement la surface. L'adhésion du dépôt a été évaluée qualitativement en grattant la surface avec un scalpel, grattage qui a révélé une couche inférieure brillante, dense, et adhérente. Les collecteurs sont ensuite découpés dans la zone déposée, à raisons de quatre par feuille.



I.2. Empâtage.

Figure 2-17 : Observations MEB à deux échelles (a,b) et diagramme de diffraction aux rayons X (c) de l'oxyde de plomb utilisé durant la thèse.

La matière déposée sur les collecteurs de courant est habituellement qualifiée de « pâte ». Elle est par la suite convertie électrochimiquement en « matière active positive » (MAP) ou

« matière active négative » (MAN) durant le processus de formation. Les pâtes sont d'ordinaire préparées en mélangeant trois ingrédients principaux : oxyde plombé, acide sulfurique et eau. Le terme « oxyde plombé⁵ » ou « oxyde de batterie » fait référence à du plomb partiellement oxydé, avec une composition de 60 à 80 % d'oxyde de plomb (PbO) et 40 à 20 % de plomb métallique. La composition précise dépend du type de procédé (« pot Barton » ou broyage par boulets) et des conditions appliquées comme la température et l'humidité dans les réacteurs. Durant ce projet, au lieu d'oxyde plombé, de l'oxyde de plomb est utilisé. Le spectre DRX de l'oxyde de plomb utilisé (Figure 2-17c) montre que ce matériau est constitué à 96 % de PbO orthorhombique, le peu restant étant du PbO tétragonal. La présence de plomb métallique est inférieure à la sensibilité du détecteur. Les images MEB montrent des particules ayant une taille dans la gamme de 4-5 μ m (Figure 2-17a et b). L'avantage de ce matériau est l'absence de plomb métallique susceptible d'être oxydé durant l'étape de séchage. Le désavantage est la haute teneur en PbO orthorhombique (le PbO tétragonal est typiquement préféré dans l'industrie) et la relative grande taille des particules (l'oxyde plombé peut être composé de particules ayant une taille dix fois plus petites) [49].



Impact de la composition sur les caractéristiques de la pâte (b).

Le processus de mélange est généralement divisé en deux étapes : d'abord le mélange du PbO avec une quantité fixée d'eau, puis de l'acide sulfurique ayant une concentration de 50 % est ajouté lentement pendant l'agitation du mélange. La Figure 2-18a présente les réactions chimiques qui ont lieu pendant le processus de mélange à des températures allant de 20 à 40 °C [50]. Quand de relatives petites quantités d'acide sont introduites dans l'oxyde, seule la réaction (1) a lieu, entrainant la formation de sulfate de plomb tribasique (3BS, 3PbO.PbSO₄.H₂O) qui a une faible solubilité dans l'eau, et un dégagement de chaleur menant à l'augmentation de la température du réacteur. Si la teneur en acide sulfurique est plus élevée, la réaction chimique préférentielle peut devenir la formation de sulfate de plomb pur quand l'acide sulfurique est en excès. L'influence des composants sur les paramètres de la pâte est illustrée de façon schématique par la Figure 2-18b. L'oxyde de plomb est le composant principal définissant à la fois l'équivalent électrochimique de la pâte et la qualité de celle-ci, à travers son origine et sa teneur en plomb

⁵ "leady oxide" dans la littérature

métallique. L'acide sulfurique va convertir l'oxyde de plomb en sulfates de plomb basiques qui ont un volume spécifique plus faible et souvent une taille de particule inférieure. La teneur en acide sulfurique a donc un impact majeur sur la densité de la pâte, la porosité et la surface spécifique. La pâte contient également une quantité importante d'eau qui impacte sa rhéologie (fluidité), sa porosité et sa densité. La densité de la pâte est critique dans l'état de l'art actuel des plaques positives, spécialement pour les concepts de cellules sans compression (batteries ouvertes avec plaques planes et VRLA-gel). En général, les pâtes 3BS ayant une faible densité donnent des plaques positives qui se dégradent rapidement. Dans le même temps, les concepts utilisant un empilement de cellules sous compression permettent l'utilisation de pâtes à faibles densités qui ne sont pas pénalisées par la dégradation rapide.

La pâte négative contient également plusieurs additifs fonctionnels tels que des lignosulfonates et des carbones. L'addition de lignosulfonate change la rhéologie de la pâte en augmentant la fluidité et permet le maintien de la structure de la matière active. L'addition de carbones change la densité et la rhéologie, plus spécialement si les carbones ont un grand ratio surface/volume.

Composants des pâtes positives [g]	Pâte n°1	Pâte n°2	Pâte n°3		
Vanisperse A	0,03	0,03	0,03		
Eau déionisée	10,52	11,45	11,78		
SnSO ₄	0,045	0,045	0,045		
(BiO) ₂ CO ₃	0,045	0,045	0,045		
PbO	15	15	15		
H ₂ SO ₄ (50 %m)	1,65	3,3	2,635		

Tableau 2-1 : Composition des pâtes positives [g].

Composition des pâtes	Pâte											
négatives [g]	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6	n°7	n°8	n°9	n°10	n°11	n°12
Vanisperse A	0,03	0,035	0,02	0,025	0,02	0,04	0,04	0,036	0,044	0,05	0,06	0,12
Eau déionisée	10,54	14,8	9,5	22,15	15,55	28,9	27,8	13,10	15,90	17,95	21,45	14,50
MCF Toho-Tenax 60 µm	0,3	0,35	0,25	0,25	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Noir de carbone	-	0,35	0,25	0,25	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Carboxyméthylcellulose	-	0,35	0,26	0,125	0,05	0,05	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
C(activé) YP-50F	-	5,95	4,25	4,25	1,7	1,7	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
Alcool polyvinylique	-	-	-	0,125	0,05	0,05	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
PbO	15	-	3	12,5	10	20	20	18	22	25	30	20
H ₂ SO ₄ (50 %m)	1,650	-	0,660	2,750	2,200	4,400	4,400	3,162	3,864	4,391	5,269	3,513
Acide citrique	-	-	-	0,025	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005

Tableau 2-2 : Composition des pâtes négatives [g].

Les Tableau 2-1 et Tableau 2-2 donnent les différentes recettes utilisées pour la préparation d'électrodes. Les pâtes positives sont des pâtes 3BS classiques, avec comme additifs de l'étain et du bismuth en faible quantité (0,3 %m vs m(PbO)), sous forme de composants solubles dans l'acide sulfurique et dont les avantages sont détaillés dans l'état de l'art. Pour les négatives, il s'agît également de pâtes 3BS, exceptée la pâte « carbone » sans plomb ni acide. En ce qui concerne les additifs, une première pâte a été utilisée avec du carbone sous forme de fibre, qui permet d'augmenter l'interconnexion des particules de plomb et donc la conductivité de la pâte. Le reste des pâtes utilise une combinaison de carbone, composé majoritairement de carbone activé qui apporte essentiellement de la porosité, le reste étant des formes de carbone plus conductrices et des liants. Une de ces pâtes n'utilise que de carboxyméthylcellulose (CMC) comme liant, recette modifiée par la suite pour intégrer de l'alcool polyvinylique (PVA) et de l'acide citrique. Le PVA et la CMC sont deux polymères solubles non toxiques, utilisés pour former des films plastiques résistants, chimiquement stables et durables [51]. L'acide citrique, également non toxique, est un agent de réticulation entre ces deux polymères. Il utilise ses multiples groupes carboxyles pour réaliser des réactions de transestérification [52]. Le liant obtenu a pour but de maintenir l'intégrité de la pâte durant la durée de vie de l'électrode, en évitant la diffusion progressive du carbone dans l'électrolyte. Pour les pâtes contenant peu de carbone, la quantité de liant est marginale, c'est donc le plomb (3BS) qui joue ce rôle. Pour des teneurs plus fortes en carbone ce liant joue par contre un rôle primordial. Le Vanisperse-A est un lignosulfonate de sodium qui aide entre autres au maintien de la rhéologie de la pâte (cf. CHAP 1; §V.4.c).

A terme, l'empâtage doit être réalisable sur les deux faces des collecteurs dans un procédé de type Roll-to-roll. Cependant, dans le cadre de cette thèse, le procédé d'empâtage en laboratoire utilisé pour préparer les électrodes positives et négatives consiste en une version mono-face. Les étapes principales de ce dépôt sont présentées dans la Figure 2-19. Cette figure présente l'empâtage de collecteurs positifs, celui de collecteurs négatifs est similaire. Le processus de mélange est composé d'une étape initiale ou tous les composants, excepté l'acide sulfurique et le carbone éventuel, sont mélangés à vitesse 5 (la vitesse maximale étant 10) pendant 3 min, suivi par l'addition de l'acide en quatre parts égales et 3 min de mélange à la même vitesse après chaque portion ajoutée. Le mélange de la pâte est réalisé dans des tubes ULTRA TURRAX[®] avec des billes en verre (Figure 2-19a) qui réduisent les agglomérats pouvant se former et assure l'homogénéité du mélange.

Le processus de mélange est composé d'une étape initiale où tous les composants, exceptés l'acide sulfurique et le carbone éventuel, sont mélangés à vitesse 5 (la vitesse maximale étant 10) pendant 3 min, suivi par l'addition de l'acide en quatre parts égales et 3 min de mélange à la même vitesse après chaque portion ajoutée. Ensuite, le carbone est lui aussi ajouté en quatre fois. Les quantités d'acide utilisées correspondent à la formation de 50, 80 ou 100 % de 3BS, le pourcentage de PbO restant étant transformé en 3BS et en sulfate de plomb lors de l'étape d'imbibition. Au-delà de la formation de cristaux de 3BS plus ou moins gros, la variation de ce paramètre à une influence sur la fluidité de la pâte, et donc sur la facilité à l'étalage [53]. Le mélange obtenu à une fluidité variant entre celle d'une pâte et celle d'un coulis, à cause d'une thixotropie marquée. Dans le cas où les agrégats de 3BS coagulent, ce qui arrive presque

systématiquement pour les pâtes 3BS à 100 %, et souvent pour les pâtes à 80 % de 3BS le mélange est entravé malgré les billes et la thixotropie conduit à un durcissement de la pâte. Un supplément d'eau et un mélange manuel à la spatule permet de rétablir la fluidité avant de relancer le mélange pour 3 min. La densité des pâtes est au final autant impactée par la vitesse et la force de cisaillement du réacteur que par la quantité d'eau qu'elle contient.

Le mélange est ensuite étalé sur un papier d'empâtage en fibres de verre fixé sur le bloc d'empâtage (Figure 2-19b). Le papier d'empâtage est au préalable bien humidifié avec de l'eau déminéralisée, en utilisant un pulvérisateur manuel, dans le but de bien le faire adhérer au bloc d'empâtage, et pour éviter l'absorption rapide de l'eau contenu dans la pâte qui réduit sa fluidité. L'étalage de la pâte est réalisé avec un applicateur de film sous forme de barre, conçu et fabriqué par le LSEC d'après les produits du site de l'entreprise BYK (Figure 2-19b et c). Trois applicateurs ont été utilisés durant cette thèse, chacun ayant un interstice de dépôt propre : $1,30 \pm$ $0.03 \text{ mm}, 0.75 \pm 0.03 \text{ mm}$ et $0.45 \pm 0.03 \text{ mm}$ (estimation avec des mesures faites au microscope avec un grossissement ×100). Le schéma illustrant le dépôt apparaît sur la Figure 2-19b. Une partie de la pâte étalée est ensuite masquée avec des morceaux de papier d'empâtage et les collecteurs de courants (par lot de deux ou trois) sont agencés selon la disposition montrée dans les Figure 2-19c et e. L'ensemble est par la suite recouvert d'un morceau de papier d'empâtage et soumis à un pressage manuel au rouleau (Figure 2-19d). Ce pressage homogénéise l'épaisseur, tout en expulsant une partie de l'eau contenue dans la pâte. Ce procédé, ainsi que la compression appliquée aux cellules par la suite, réduit les différences de porosité qui peuvent exister entre les différentes pâtes (50, 80 et 100 % 3BS). L'influence sur les performances électrochimiques de ce paramètre, de même que celle de l'eau, sont donc négligeables au regard d'autres paramètres, son action étant principalement localisé durant la formation, car les petits cristaux sont plus faciles à transformer en matière active que les gros. Le fait d'utiliser de fines couches de matériau pallie ce problème car l'acceptance de charge des électrodes est amélioré en comparaison de l'état de l'art. Le but de cette thèse étant la preuve de concept de cette technologie plus que l'optimisation de cette dernière, l'influence précise de ces différentes pâtes sur les performances n'a donc pas été étudiée de manière exhaustive

Les collecteurs en déployé de titane observables dans la Figure 2-19 n'ont pas de languette avec les dimensions définies pour cette thèse (2x2 cm²). Il s'agit d'échantillons qui ont permis de tester les différents traitements de surface. Etant donné la thixotropie de la pâte, le temps est un facteur clef pendant tout le processus d'empâtage. C'est pour cela que nous avons peu de photos de cette étape et que nous avons utilisé celles des échantillons tests. La photo (Figure 2-19e) montre un collecteur avec une languette ayant les dimensions choisies pour ce projet (collecteur en feuille de titane).



Figure 2-19 : Dispositif de mélange des pâtes (a) et étapes de l'empâtage d'échantillons (déployé de titane) : étalage (b), application des collecteurs (b), pressage du collecteur contre la pâte (d). Application sur la pâte d'une feuille de titane correspondant aux dimensions du collecteur définies pour la durée de la thèse (d).

Après l'étape illustrée par la Figure 2-19d (pressage de l'électrode + temps de séchage de quelques minutes), le périmètre de chaque électrode est découpé au scalpel. Pour améliorer la tenue mécanique de l'électrode négative, très souple, et la stabilité des connectiques, une plaque de PVC de 1 mm d'épaisseur et aux dimensions du collecteur est collée à l'arrière de l'électrode à l'aide d'une colle utilisée en plomberie sanitaire (plaque visible dans la Figure 2-24b). Cette plaque permet également d'isoler le plomb électrodéposé sur la face arrière de la feuille de graphite, empêchant ainsi l'éventuelle participation aux processus électrochimiques de cette couche dense.

Les électrodes sont ensuite placées entre deux morceaux de séparateur AGM et empilées les unes sur les autres dans le système apparaissant sur la Figure 2-20. Un morceau de déployé en titane est ajouté entre deux AGM pour faciliter la séparation après séchage. Une fois l'empilement réalisé, une plaque est ajoutée sur le dessus et compressée à l'aide d'écrous à oreilles, puis le système est mis en étuve à 60 °C pendant 16 h. La compression est homogénéisée puisque les morceaux d'AGM subissent la majorité de la contrainte. Ce système permet d'éviter la perte de contact entre la pâte et le collecteur pendant le séchage.



Figure 2-20 : Système de compression utilisé pendant le séchage.

Des échantillons d'électrodes positives (utilisant un déployé comme collecteur) et négatives ont été empâtés avec un applicateur ayant un interstice de $0,75 \pm 0,03$ mm, séchés, découpés et enrobés dans de la résine époxy (Figure 2-21a). Les coupes transversales ont ensuite été polies puis examinées par métallographies optique et digitale. Les Figure 2-21b et c présentent ces coupes à deux grossissements différents. On peut voir que l'épaisseur des deux plaques est assez homogène. L'épaisseur est dans la gamme de 450-470 μ m. L'avantage de l'utilisation d'un papier d'empâtage dans le procédé de préparation est illustré ici : le papier d'empâtage empêche l'apparition de fissures dans le plan transversal des électrodes et améliore la contraction de la pâte le long des électrodes durant le séchage, ce qui réduit l'épaisseur (environ 300 μ m d'écart après séchage).

La Figure 2-22 présente la structure des électrodes et des collecteurs de courant plus en détails. La feuille de graphite et le plomb électrodéposé de chaque côté sont observables dans les Figure 2-22a et b. Un examen rapproché des deux interfaces graphite/Pb électrodéposé révèle une bonne adhésion et une relative homogénéité dans l'épaisseur du dépôt, qui reste dans la gamme des 20-25 μ m, ce qui est cohérent avec la valeur théorique de 21 μ m. La pâte négative a elle aussi une apparence homogène avec la présence visible des fibres de carbone utilisées ici comme additif conducteur. La fissure visible dans la feuille de graphite (Figure 2-22b) est due à la manipulation de l'échantillon au moment de la découpe.

L'interface entre le déployé de titane et la pâte est visible dans les Figure 2-22c et d. La couche de PbO₂ électrodéposée est distinguable dans la Figure 2-22c. Son épaisseur est régulière, avec une valeur de l'ordre de 14-15 μ m, ce qui se rapproche de la valeur théorique de 16,7 μ m. La différence est certainement liée au fait que la surface géométrique du collecteur de courant positif est calculée approximativement. L'observation de l'interface de ce collecteur à plus grande résolution (×500) permet de discerner la couche d'ATO. Ce dépôt est bien adhérent à la surface du titane, validant le procédé de dépôt utilisant un court traitement aux ultrasons.



Figure 2-21 : Résine d'échantillons d'électrodes (a), coupes transversales d'électrodes négative (b) et positive (c).



Figure 2-22 : Micrographes optiques de coupes transversales d'électrodes négative (a,b) et positive (c,d).

CHAPITRE 2 : Fabrication des cellules



Figure 2-23 : Schéma de l'architecture finale de l'électrode positive et négative.

La Figure 2-23 résume l'architecture globale des électrodes après les différentes étapes de fabrication. Les épaisseurs des pâtes varient entre 100 et 500 μ m, en fonction du choix de l'électrode limitante. La feuille de titane utilisée comme collecteur positif est relativement épaisse (250 μ m). A terme, le besoin d'un substrat souple incitera à utiliser des feuilles dont l'épaisseur variera entre 50 et 100 μ m, augmentant ainsi le ratio massique entre la matière active et le collecteur. La couche de PbO₂ galvanique est un point d'étude primordial. Cette couche de corrosion artificielle permet d'améliorer le contact avec la matière active positive, cependant le procédé d'électrodéposition est couteux et complexe à mettre en place à l'échelle industrielle. Deux architectures ont donc été testées pour l'électrode positive : avec et sans couche de dioxyde de plomb. En parallèle de la caractérisation des collecteurs, différentes compositions de pâtes ont été testées dans le but d'optimiser les performances des matières actives.

Les caractéristiques des cellules utilisées sont regroupées dans les tableaux de l'annexe II. La plupart des cellules sont complètes. Cependant, pour des raisons logistiques, certaines des cellules sont en réalité des demi-cellules, utilisant des contre-électrodes découpées dans des plaques de batteries industrielles fabriquées par Trojan.

II. Assemblage des cellules 2 V.

II.1. Montage des connectiques.

Une fois les électrodes empâtées, découpées et muries en étuve, on effectue le montage des connectiques, dont les étapes sont illustrées dans la Figure 2-24. Des plaques de cuivres ont été utilisées dans les premières séries de cellules pour une meilleure répartition du courant sur la languette et une meilleure tenue mécanique des connectiques. Juste avant de les apposer, la surface des collecteurs est grattée pour enlever les couches d'oxydes superficielles et révéler le métal nu. Les connectiques sont fixées à l'aide de vis et de rondelles en acier inoxydable (Figure 2-24a et b). Pour protéger les connectiques et les languettes, particulièrement la languette de l'électrode positive (non couverte d'ATO), ces éléments sont protégés de l'acide sous forme liquide ou vapeur par une gaine thermorétractable à l'intérieur de laquelle est insérée une glue plastique chauffée au préalable. Des électrodes complètes, une négative et une positive (utilisant un déployé), sont observables respectivement aux Figure 2-24c et d.



Figure 2-24 : Electrode négative pendant (a : face avant ; b : face arrière) et après (c : face avant) le montage ; Electrode positive après le montage (d : face avant).

Durant les premiers essais, quelques courts-circuits sont apparus. L'étude post-mortem, qui sera développée dans une autre partie (CHAP 5, §V.2) a montré que les plaques en cuivre en étaient l'origine. Pour pallier ce problème, les plaques de cuivre n'ont plus été utilisées dans les connectiques électriques positives des dernières cellules.



II.2. Assemblage du système AGM et imbibition.

Figure 2-25 : Composants d'une cellule (a) et cellule complète après montage (b).

Les composants de la cellule, électrolyte et électrode de référence Ag/Ag_2SO_4 mis à part apparaissent dans la Figure 2-25. Dans un premier temps, l'électrode positive est placée entre deux séparateurs AGM et l'électrode négative est ajoutée en suivant. Le séparateur AGM isole électriquement les électrodes. Il permet aussi, en immobilisant l'électrolyte, d'empêcher la stratification de l'acide. Se faisant, il est nécessaire d'avoir dans les pores des électrodes et dans le séparateur une quantité suffisante d'électrolyte pour éviter que ce dernier limite les performances de la cellule. Suivant l'épaisseur des plaques, un ou deux séparateurs sont donc utilisés pour séparer les deux électrodes. Une fois assemblée, la cellule est placée dans un support en plastique permettant d'assurer l'alignement des électrodes et de faciliter la manipulation, puis le tout est placé dans le système de compression composé de deux plaques de polycarbonate et d'une barre en acier. La cellule finale est de type AGM, qui diffère d'une cellule VRLA-AGM car elle ne possède pas de valve de régulation de pression. Le fait que notre cellule soit ouverte nécessite l'ajout régulier d'eau pour maintenir le niveau d'électrolyte (quelques gouttes par semaines). Avant la compression complète de ce dernier, l'électrolyte est ajouté. Plusieurs densités et compositions de l'électrolyte ont été testées : de 1,15 à 1,24 g.cm⁻³, avec et sans f-SiO₂ (de 1 à 3 %m). La silice pyrogénée servant à obtenir un électrolyte gélifié ou semi-gélifié, créant ainsi une cellule de type hybride AGM-gel.

Après deux heures d'imbibition, durant laquelle l'électrolyte s'infiltre dans la porosité des matières actives et du séparateur, transformant le 3BS et le PbO résiduel en PbSO₄, les cellules sont mises en compression. Une thèse portant sur l'impact de la compression sur les performances d'une électrode positive, dans laquelle l'auteur compare ses résultats avec ceux de la littérature, a montré qu'une compression de 50 kPa est optimale [54]. En prenant en compte les données du fabricant et la diminution de l'épaisseur durant l'imbibition [55], on peut déterminer l'épaisseur d'AGM correspondante à une compression de 50 kPa. Connaissant les épaisseurs des différents composants, il suffit de compresser le système jusqu'à la valeur calculée pour atteindre cette pression.

II.3. Formation et protocole expérimental.

Une fois les cellules assemblées et imbibées, elles subissent une formation à courant constant découpée en 3 étapes [49]. Une première étape de 1 h à un courant correspondant à un régime C_{100} (décharge de la capacité en 100 h), une deuxième étape de 1 h à un régime C_{50} , et enfin une étape de 70 h à un régime de C_{25} . A ce stade, il est important de préciser comment sont définis les différents régimes. Dans un premier temps, la capacité théorique C_{th} de chaque électrode est calculée à partir des masses déposées et du ratio de matière active dépendant de la pâte utilisée. On définit alors la capacité nominale de la cellule (C, ou C_{nom}), qui correspond à une utilisation de 50 % de la matière active, équivalente à $0.5C_{th}$. Les régimes utilisés, comme C_{100} et les courants correspondants sont calculés à partir de la capacité nominale. Au terme de la formation, les cellules peuvent être testées électriquement.

La nature innovante des collecteurs de courant et la multitude de pâtes utilisées ont nécessité plusieurs protocoles afin de tester les performances, l'électrode de référence permettant de dissocier les performances des deux électrodes. Des décharges complètes ont été réalisées, à des régimes allant de 0,05C (C_{20}) jusqu'à 20C pour certaines cellules, de même que du cyclage en état de charge partiel. Différents protocoles de charge ont été testés, ainsi que plusieurs facteurs de charge, ce dernier étant la plupart du temps dans la gamme de 1,1-1,2. Cette gamme de valeur permettant d'assurer une charge complète, tout en évitant un dégazage trop important. Le dégazage permettant aussi de tester la tenue mécanique des dépôts et donc l'évolution de la résistance des collecteurs au cours du cyclage (vérifiée par mesures d'impédance). Les tests ont été réalisés à température ambiante, jusqu'à la détérioration des cellules, afin de déterminer leur durée de vie des cellules et les modes de défaillance.

III. Conclusion.

L'étape de déposition d'ATO a dû être complètement repensée, mais au final les procédés mis en place pour la réalisation des électrodes sont efficaces et adaptables à l'échelle industrielle. Quant à la validité des choix de matériaux utilisés comme substrat de collecteur de courant, elle ne pourra être faite qu'après les tests expérimentaux.

IV. Références du chapitre.

- [1] S. Trasatti, Electrocatalysis: understanding the success of DSA®, Electrochim. Acta. 45 (2000) 2377–2385. DOI : 10.1016/S0013-4686(00)00338-8.
- [2] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-vidal, E. Mah, Structure and composition of passive titanium oxide films, Mater. Sience Eng. B47 (1997) 235–243.
- [3] X. Hao, S. Dan, Z. Qian, Y. Honghui, W. Yan, Preparation and characterization of PbO₂ electrodes from electro-deposition solutions with different copper concentration, RSC Adv. 4 (2014) 25011. DOI: 10.1039/c4ra03235g.
- [4] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO2 anodes, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 14–20. DOI: 10.1007/BF01103823.
- [5] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Studies on micro-structural and electrical properties of spraydeposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor, Thin Solid Films. 476 (2005) 231–236. DOI : 10.1016/j.tsf.2004.09.022.
- [6] M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, Prog. Surf. Sci. 79 (2005) 47–154. DOI : 10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- [7] D. Rai, M. Yui, H.T. Schaef, A. Kitamura, Thermodynamic model for SnO₂(cr) and SnO₂(am) solubility in the aqueous Na⁺-H⁺-OH⁻-Cl⁻-H2O system, J. Solution Chem. 40 (2011) 1155–1172. DOI: 10.1007/s10953-011-9723-1.
- [8] H.P. Naidu, A. V. Virkar, Low-temperature TiO2–SnO2 phase piagram using the molten-salt method, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1998) 2176–2180.
- [9] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, A. De Battisti, Physicochemical properties of Sn0₂-Sb₂0₅ films prepared by the spray pyrolysis technique, 143 (1996) 203–209. DOI : 10.1149/1.1836409.
- [10] I. Kurisawa, M. Shiomi, S. Ohsumi, M. Iwata, M. Tsubota, Development of positive electrodes with an SnO₂ coating by applying a sputtering technique for lead-acid batteries, J. Power Sources. 95 (2001) 125–129. DOI : 10.1016/S0378-7753(00)00641-8.
- [11] J.C. Forti, P. Olivi, A.R. De Andrade, Characterisation of DSA® -type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor, Electrochim. Acta. 47 (2001) 913–920.
- [12] C.G. Borman, R.G. Gordon, Reactive pathways in the chemical vapor veposition of tin oxide films by tetramethyltin oxidation, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 3820–3828. DOI : 10.1149/1.2096556.
- [13] L. Lipp, D. Pletcher, The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes, Electrochim. Acta. 42 (1997) 1091–1099. DOI : 10.1016/S0013-4686(96)00257-5.
- F. Montilla, E. Morallon, A. De Battisti, J.L. Vàzquez, Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 2. XRD and EXAFS Characterization, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 5044–5050. DOI : 10.1021/jp0374814.
- [15] X.M. Wang, J.M. Hu, J.Q. Zhang, IrO2-SiO2 binary oxide films: Preparation, physiochemical characterization and their electrochemical properties, Electrochim. Acta. 55 (2010) 4587–4593. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.03.014.
- [16] B. Stjerna, E. Olsson, C.G. Granqvist, Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo, J. Appl. Phys. 76 (1994) 3797–3817. DOI: 10.1063/1.357383.
- [17] Q. Ni, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, Characterization of the mixed oxide layer structure of the Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anode by photoelectron spectroscopy and impedance spectroscopy, J. Electrochem. Soc. 162 (2014) H40–H46. DOI : 10.1149/2.0681501jes.

- [19] J.-M.J. Herrmann, J.L. Portefaix, M. Forissier, F. Figueras, P. Pichat, Electrical behaviour of powdered tin-antimony mixed oxide catalysts, J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans. 75 (1979) 1346– 1355. DOI: 0.1039/F19797501346.
- [20] A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.M. Abakumov, J. Arbiol, L. Calvo, A.M. Gaskov, Influence of antimony doping on structure and conductivity of tin oxide whiskers, Thin Solid Films. 518 (2009) 1359–1362. DOI : 10.1016/j.tsf.2009.02.150.
- [21] M.R. Fadavieslam, Effect of Sb doping on the structural, electrical, and optical properties of SnO₂ thin films prepared through spray pyrolysis, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27 (2016) 4943–4950. DOI : 10.1007/s10854-016-4379-7.
- [22] D. Devilliers, M.T. Dinh, E. Mahé, D. Krulic, N. Larabi, N. Fatouros, Behaviour of titanium in sulphuric acid - Application to DSAs, J. New Mater. Electrochem. Syst. 9 (2006) 221–232.
- [23] X. Qin, F. Gao, G. Chen, Effects of the geometry and operating temperature on the stability of Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for O2 evolution, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 1797–1805. DOI: 10.1007/s10800-010-0154-2.
- [24] Y. Jin, F. Wang, M. Xu, Y. Hun, W. Fang, Y. Wei, C. Zhu, Preparation and characterization of Ce and PVP co-doped PbO₂ electrode for waste water treatment, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 51 (2015) 135–142. DOI : 10.1016/j.jtice.2015.01.017.
- [25] C.. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, S.N. Laboratories, I. Introduction, Fundamentals of sol-fel dip coating, Thin Solid Films. 201 (1991) 97–108. DOI : 10.1016/0040-6090(91)90158-T.
- [26] X. Li, D. Pletcher, F.C. Walsh, Electrodeposited lead dioxide coatings, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3879–3894. DOI: 10.1039/c0cs00213e.
- [27] A. Oury, Etudes fondamentales et réacteurs innovants pour batteries redox à circulation de type « plomb soluble-acide méthanesulfonique », 2012.
- [28] A.B. Velichenko, R. Amadelli, E.V. Gruzdeva, T.V. Luk'yanenko, F.I. Danilov, Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions, J. Power Sources. 191 (2009) 103–110. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.10.054.
- [29] I. Sirés, C.T.J. Low, C. Ponce-de-León, F.C. Walsh, The characterisation of PbO₂-coated electrodes prepared from aqueous methanesulfonic acid under controlled deposition conditions, Electrochim. Acta. 55 (2010) 2163–2172. DOI : 10.1016/j.electacta.2009.11.051.
- [30] I. Sirés, C.T.J. Low, C. Ponce-de-León, F.C. Walsh, The deposition of nanostructured Beta-PbO₂ coatings from aqueous methanesulfonic acid for the electrochemical oxidation of organic pollutants, Electrochem. Commun. 12 (2010) 70–74. DOI : 10.1016/j.elecom.2009.10.038.
- [31] M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, Environmental benefits of methanesulfonic acid, Green Chem. 1 (1999) 127–140. DOI : 10.1039/a900157c.
- [32] N.M. Martyak, P. Ricou, Seed layer corrosion of damascene structures in copper sulfonate electrolytes, Mater. Chem. Phys. 84 (2004) 87–98. DOI : 10.1016/j.matchemphys.2003.10.008.
- [33] M. Finšgar, I. Milošev, Corrosion behaviour of stainless steels in aqueous solutions of methanesulfonic acid, Corros. Sci. 52 (2010) 2430–2438. DOI : 10.1016/j.corsci.2010.04.001.
- [34] K.N. Silva, R. Novoa-Carballal, M. Drechsler, A.H.E. Müller, E.K. Penott-Chang, A.J. Müller, The influence of concentration and pH on the structure and rheology of cationic surfactant/hydrotrope structured fluids, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 489 (2016) 311–321. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2015.10.054.
- [35] A.B. Velichenko, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, A.N. Gnatenko, R. Amadelli, F.I. Danilov, Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions, J. Electroanal. Chem. 454 (1998) 203–208. DOI : 10.1016/S0022-0728(98)00256-3.
- [36] R. Amadelli, L. Armelao, A.B. Velichenko, N. V. Nikolenko, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, F.I. Danilov, Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes, Electrochim. Acta. 45 (1999) 713–720. DOI : 10.1016/S0013-4686(99)00250-9.
- [37] D. V. Girenko, a. B. Velichenko, E. Mahé, D. Devilliers, Electrodeposition of thin electrocatalytic PbO2 layer on fluorine-doped tin oxide substrates, J. Electroanal. Chem. 712 (2014) 194–201. DOI : 10.1016/j.jelechem.2013.11.017.

- [38] A. Kirchev, N. Kircheva, M. Perrin, Carbon honeycomb grids for advanced lead-acid batteries. Part I: Proof of concept, J. Power Sources. 196 (2011) 8773–8788. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2011.06.021.
- [39] A. Kirchev, L. Serra, S. Dumenil, G. Brichard, M. Alias, B. Jammet, L. Vinit, Carbon honeycomb grids for advanced lead-acid batteries. Part II: Technology scale-up, J. Power Sources. 279 (2015) 809–824. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.09.010.
- [40] S.H. Lee, S.D. Seo, Y.H. Jin, H.W. Shim, D.W. Kim, A graphite foil electrode covered with electrochemically exfoliated graphene nanosheets, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1419–1422. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.07.036.
- [41] J.W. Dini, Electrodeposition. the materials science of coating and cubstrates, Reprint ed, Noyes publications, New Jersey, 1993. DOI: 10.1002/adma.19940060127.
- [42] A.K. Graham, H.L. Pinkerton, Evaluation of addition agents for high-speed lead plating, in: 50th Annu. Tech. Proceedings, Amercican Electroplat. Soc., 1963: p. 139.
- [43] C.T.J. Low, F.C. Walsh, The stability of an acidic tin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant, Electrochim. Acta. 53 (2008) 5280–5286. DOI : 10.1016/j.electacta.2008.01.093.
- [44] Y. Da Tsai, C.H. Lien, C.C. Hu, Effects of polyethylene glycol and gelatin on the crystal size, morphology, and Sn2⁺-sensing ability of bismuth deposits, Electrochim. Acta. 56 (2011) 7615– 7621. DOI : 10.1016/j.electacta.2011.06.077.
- [45] R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, Effect of additives on electrodeposition of tin and its structural and corrosion behaviour, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 49–57. DOI : 10.1007/s10800-009-9963-6.
- [46] G.M.M. Brown, G.A.A. Hope, SERS study of the adsorption of gelatin at a copper electrode in sulfuric acid solution, J. Electroanal. Chem. 397 (1995) 293–300. DOI : 10.1016/0022-0728(95)04159-3.
- [47] S. Joseph, G.J. Phatak, Effect of additives on the co-electrodeposition of Sn-Ag-Cu lead-free solder composition, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 168 (2010) 219–223. DOI : 10.1016/j.mseb.2010.01.017.
- [48] Y. Goh, A.S.M.A. Haseeb, M.F.M. Sabri, Effects of hydroquinone and gelatin on the electrodeposition of Sn-Bi low temperature Pb-free solder, Electrochim. Acta. 90 (2013) 265–273. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.036.
- [49] D. Pavlov, Lead-acid batteries: science and technology, Elsevier B.V, Amsterdam, 2011.
- [50] D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, Valve-regulated lead-acid batteries, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [51] M.D.H. Rashid, M.D.S. Rahaman, S.E. Kabir, M.A. Khan, Effect of hydrochloric acid on the properties of biodegradable packaging materials of carboxymethylcellulose/poly(vinyl alcohol) blends, J. Appl. Polym. Sci. 133 (2015) 4–14. DOI : 10.1002/app.42870.
- [52] V. Avelar, M. Zacho, Battery Technology for Data Centers: VRLA vs. Li-ion,
- [53] H. Bode, Lead-acid batteries, John Wiley & Sons, Inc., London, 1977.
- [54] F. Storck, Effet de la compression et de l'ajout d'additifs sur l'amélioration des performances d'un accumulateur au plomb, Paris VI, 2008.
- [55] G.C. Zguris, A review of physical properties of separators for valve-regulated lead/acid batteries, J. Power Sources. 59 (1996) 131–135.

CHAPITRE 3 : Etude des cellules témoins.

La première série de cellules a été réalisée avec des pâtes conventionnelles utilisant des additifs classiques en faibles quantités (Vanisperse A, fibres de carbone, bismuth et étain). Ceci dans le but de vérifier l'efficacité de notre concept, en particulier sur l'amélioration de la cyclabilité et l'augmentation de l'utilisation des matières actives, engendrées par l'utilisation de couches minces. Les électrodes positives de cette série de cellules utilisent le déployé ayant la plus grande ouverture, qui reste inférieure au millimètre et qui d'après l'étude bibliographique doit aussi participer à l'augmentation de l'utilisation. Les collecteurs de courant positifs sont recouverts de la couche dense de dioxyde de plomb électrodéposé.

I. Formation.

Les cellules étudiées dans cette partie ont été conçues de manière à ce que la plupart des électrodes aient des capacités proches, et soient donc toutes les deux limitantes. Néanmoins l'une des deux est toujours plus limitante que l'autre. Nous avons donc fait en sorte d'avoir un équilibre entre le nombre de cellules limitées par la plaque positive (C01, C02, C05 et C06), et celles limitées par la négative (C02, C04 et C07). Le processus de formation comprend la conversion électrochimique des sulfates de plomb basiques des pâtes positives et négatives muries et imbibées en matière active [1]. Durant la formation de l'électrode positive, les principaux processus sont la conversion du sulfate de plomb et du sulfate de plomb tribasique (3BS ou 3PbO.PbSO₄.H₂O) en dioxyde de plomb, respectivement selon la réaction (1.2) et la réaction suivante (E° = 0,671 V vs. Ag/Ag₂SO₄) :

$$3PbO.PbSO_4.H_2O + 4H_2O \rightarrow 4PbO_2 + H_2SO_4 + 8H^+ + 8e^-$$
 (3.1)

Les principaux processus durant la formation de l'électrode négative sont la conversion du sulfate de plomb et du sulfate de plomb tribasique en plomb, respectivement selon la réaction (1.3) et la réaction suivante ($E^\circ = -0.624$ V vs. Ag/Ag₂SO₄) :

$$3PbO.PbSO_4.H_2O + 8H^+ + 8e^- \rightarrow 4Pb + H_2SO_4 + 4H_2O$$
 (3.2)

Ces réactions se déroulent en parallèle avec la production d'oxygène et d'hydrogène, d'après les réactions (1.13) et (1.14). Ces réactions parallèles diminuent l'efficacité lorsque la

formation est faite à haut régime, raison pour laquelle de faibles régimes de charge (C_{100} , C_{50} et C_{25}) ont été utilisés.



Figure 3-1 : Evolution du courant et du potentiel des électrodes positive (a) et négative (b) durant la formation de cellules utilisant des matières actives classiques (C01 et C02).

Les électrodes mises au point dans cette thèse sont censées être une alternative aux électrodes classiques utilisant des grilles de plomb comme collecteurs. Une première vérification de ce postulat peut se faire via l'étude du comportement des électrodes durant la formation (Figure 3-1). Tout dysfonctionnement serait en effet directement relié aux collecteurs, car les matières actives utilisées sont classiques. Pour ce qui est de l'électrode positive, on peut observer une augmentation rapide du potentiel durant les quatre premières heures de charge (Figure 3-1a), qui correspond à la conversion des sulfates de plomb basiques en PbO2 à l'interface collecteur/pâte. Le processus continue ensuite avec une augmentation constante de la polarisation, qui reste dans la gamme de 1,30-1,34 V vs. Ag/Ag₂SO₄, ce qui suggère que la majorité du 3BS est converti en PbSO₄ par l'acide sulfurique lors de l'étape d'imbibition [2]. En ce qui concerne l'électrode négative, trois types de phénomènes peuvent être distingués d'un point de vue thermodynamique (Figure 3-1b). Quand le potentiel de l'électrode négative est supérieur à -0,6 V vs. Ag/Ag₂SO₄, on peut considérer qu'aucune réaction électrochimique n'a lieu. Le potentiel de l'électrode négative augmente rapidement entre -0,6 V et -0,7 V vs. Ag/Ag₂SO₄, ce qui correspond à la conversion des sulfates de plomb basiques résiduels en Pb. A -0,7 V vs. Ag/Ag₂SO₄, il y a un changement distinct de la pente. Ce point coïncide avec le potentiel d'équilibre de l'électrode d'hydrogène [2-4]. Le changement de pente suivant est à -1 V vs. Ag/Ag₂SO₄, ce qui correspond au potentiel d'équilibre de l'électrode Pb/PbSO₄. Au-delà de ce point, la production d'hydrogène se déroule en parallèle de la réduction du sulfate de plomb. En résumé, la formation se déroule de manière comparable à celle d'une cellule Pb-acide classique. Le remplacement des collecteurs en plomb par nos collecteurs innovants ne modifie donc pas l'électrochimie de la cellule, ce qui est une première validation de leur utilisation.

II. Gestion de la charge/décharge.

La gestion de la charge et de la décharge des batteries plomb-acide a été discutée en détail dans plusieurs écrits [5,6]. Puisque l'électrochimie des électrodes reste identique, il a été supposé qu'un algorithme de charge commençant avec un courant constant (0,2C), suivi d'une étape à tension constante (2,45 V), et se terminant par une nouvelle étape à courant constant (0,04C), correspond à un bon équilibre entre le processus de charge et l'électrolyse de l'eau. La consigne de tension constante est dans la gamme haute des tensions utilisées dans l'état de l'art, pour accélérer la recharge d'une part, et d'autre part pour soumettre les collecteurs à un régime légèrement abusif afin de tester leur résistance à la corrosion. Le banc utilisé pour cycler les cellules ne permettant pas de fixer un facteur de charge, la durée de la dernière étape a été fixée à 5 h pendant les dix premiers cycles, ce qui correspond à un facteur de charge de l'ordre 120 % une fois la capacité stabilisée. La durée a par la suite été modifiée pour assurer un facteur de charge dans la gamme de 110-120 %. Ce facteur permet de s'assurer de la recharge complète des cellules et de la transformation éventuelle en matière active de la pâte non formée. La cellule est de type AGM ouverte, la perte d'eau causée par le dégazage n'est pas dommageable, car elle est compensée par un appoint ponctuel. Pour ces premiers cycles qui constituent le « rodage », un faible courant de décharge a été utilisé (0,05C). La période de repos en circuit ouvert, qui suit la charge ou la décharge, est ici de 30 min. Plusieurs heures sont en général nécessaires pour parvenir à l'état d'équilibre. La faible durée de repos de nos essais a été sélectionnée en premier lieu pour gagner du temps sur les expérimentations, car le nombre de voies de cyclage est limité. La deuxième raison est la volonté de tester la cyclabilité de nos cellules dans un cadre légèrement abusif, pour démontrer que des conditions non optimales n'empêchent pas ces dernières d'être performantes. La tension de coupure de la décharge a été fixée à 1,8 V.

Les profils de tension des cellules C02 et C07, visibles aux Figure 3-2a et b, montrent une évolution des plateaux et des cinétiques durant les premiers cycles, ce qui est le signe d'une formation incomplète. L'étude des potentiels de demi-cellule confirme cette observation (Figure 3-2c et d). La gamme de potentiels choisie pour l'ordonnée de cette figure est la même que celle des Figure 3-2a et b, afin de comparer plus facilement les potentiels et la tension. Les deux cellules possèdent une électrode légèrement limitante, respectivement la négative pour la cellule C02 et la positive pour la C07. La cellule C02 est initialement limitée par l'électrode positive, puis au fur et à mesure du rodage la capacité des deux plaques augmente progressivement jusqu'à atteindre leur capacité expérimentale maximale. On peut voir qu'à la fin du rodage la plaque négative est devenue l'électrode limitante, comme attendu. Il faut noter que le comportement initial de la plaque positive est similaire à celui des plaques conventionnelles de batteries plombacide utilisant des grilles en alliage de plomb, ce qui rejoint les découvertes précédentes montrant que du titane recouvert de dioxyde d'étain est une excellente alternative comme collecteur de courant d'électrode positive [7–9].



Accumulateurs hautes performances de type plomb-étanche-AGM avec collecteurs innovants et flexibles

Figure 3-2 : Evolution du courant, de la tension (a,b) et des potentiels d'électrode (c,d) des cellules C02 et C07 durant le rodage.

Dans le cas de la cellule C07, l'électrode positive est dès le début du rodage l'électrode limitante (Figure 3-2d). Cependant, comme pour la cellule C02, les deux plaques ne sont pas complètement formées comme l'illustre l'augmentation de la durée de la décharge. Au fur et à mesure de l'augmentation de la capacité de l'électrode négative, l'électrode positive se rapproche de sa limite en capacité. Le pic intense en début de charge et son augmentation tout au long du rodage en est la preuve. Ce pic peut être relié à l'oxydation d'oxydes de plomb hautement résistifs (de type PbO_n , *n* variant entre 1 et 1,6) formés par la réduction à l'état solide du PbO_2 à la fin de la décharge, après que la majorité de la matière active ait été réduite en PbSO₄. Ce phénomène est similaire à celui observé avec des plaques positives employant des grilles de plomb pur sans antimoine [10,11]. La suite du cyclage a montré que l'intensité de ce pic se stabilise autour de 1,6 V vs. Ag/Ag₂SO₄, suggérant que la quantité de PbO_n formée est régulière d'un cycle à l'autre. La polarisation importante au début du processus de charge n'est pas nécessairement due à une quantité importante, mais plutôt au fait que cette phase est hautement résistive. Ce pic est légèrement visible sur le potentiel de la plaque positive de la cellule C02, confirmant que la cellule a des électrodes bien équilibrées en capacité. Quelle que soit l'électrode limitante, la tension de la cellule en fin de charge s'approche de 2,6 V, ce qui est conforme à l'état de l'art [5,12]. Cette tension correspond à un dégazage relativement important, ce qui est logique puisque le facteur de charge ciblé pour ce rodage est relativement important (>120 %).



Figure 3-3 : Capacité spécifique et facteur de charge des électrodes limitantes des cellules C02 et C07 durant le rodage.

La faible capacité spécifique initiale de ces cellules indique une formation incomplète de l'électrode limitante, qu'elle soit négative ou positive (Figure 3-3). Cela ne remet pas en cause la bonne acceptance de charge des électrodes, car une douzaine de cycles suffit à atteindre la capacité spécifique maximale (135-140 mAh. g_{MA}^{-1}). Cette augmentation est d'ailleurs corrélée à la diminution du facteur de charge, qui doit attendre une dizaine de cycles avant de se stabiliser à 118 %, dans la gamme visée (110-120 %, cf. §I). Ce comportement est commun aux batteries VRLA-AGM. Une batterie YUASA⁶ testée dans notre laboratoire a également montré une augmentation de la capacité déchargée au fur et à mesure du rodage.

III. Fonctionnement à différents régimes.

L'évaluation des performances en charge et décharge des cellules témoins a été faite pour des courants qui correspondent à des régimes allant de 0,05C à 3C. Les performances de la cellule C05, dont l'électrode négative est limitante ($C_{pos}/C_{neg} = 1,85$), sont présentés dans la Figure 3-4. L'électrode positive a été surdimensionnée pour éviter qu'elle devienne limitante aux hauts régimes. Les données correspondent à un facteur de charge de 110 %.

⁶ Batterie YUASA REC14-12 12 V 14 Ah.



Accumulateurs hautes performances de type plomb-étanche-AGM avec collecteurs innovants et flexibles

Figure 3-4 : Evolution des grandeurs électriques de la cellule C05 durant les décharges à différents régimes (a, b et c), et la recharge (d, e et f).

On peut voir que l'augmentation du courant de décharge diminue progressivement la capacité et la tension. Le surdimensionnement est efficace puisque la plaque négative reste la plaque limitante (Figure 3-4a, b et c). La plaque positive montre une inflexion vers la fin de la décharge, surtout pour les hauts régimes. Le fait que ce phénomène ne soit pas visible sur la tension cellule suggère que ce phénomène est lié à l'électrode de référence. La combinaison de l'obstruction des pores par du sulfate du plomb et de la chute de la concentration à l'intérieur des matières actives influe sur la stabilité de l'électrode de référence et fausse la mesure du potentiel de l'électrode positive. La perte de stabilité est visible à haut régime en raison d'une polarisation plus grande.

Le protocole de charge a été légèrement modifié par rapport à celui du rodage (cf. §I). La première étape galvanostatique à 0,2C débute sans limite de tension pendant cinq minutes, avant qu'une limite de 2,45 V ne soit fixée. Le reste du protocole est identique. La courte durée sans limite de tension a été instaurée après l'observation du pic de tension présent en tout début de recharge de la cellule C07 (Figure 3-2d). Ceci afin d'éviter que la première étape galvanostatique ne soit interrompue trop tôt. Les couleurs visibles dans les Figure 3-4d-f servent à indiquer le régime de décharge précédant la recharge. La Figure 3-4d montre que l'acceptance de charge de la cellule est importante durant la première étape de charge. La tension limite est atteinte après la récupération d'au moins 63 % de la capacité déchargée à faible courant (0,05C), ce pourcentage augmentant jusqu'à atteindre 85 % pour la charge consécutive à une décharge à 1C. Il se stabilise à cette valeur pour les charges succédant aux régimes plus importants. Ce comportement s'explique par le fait qu'aux hauts régimes, il reste une plus grande part de matière active n'ayant pas réagi. Il reste donc dans les matières actives un squelette plus conducteur que celui d'électrodes déchargées avec un faible courant, contenant plus de sulfate de plomb. La présence de PbO₂ et de Pb, respectivement dans les électrodes positive et négative, permet une meilleure conduction du courant, cette meilleure acceptance menant à une récupération plus rapide de la capacité. Ce comportement est similaire à celui d'électrodes conventionnelles [5].

Le suivi du potentiel de l'électrode positive durant la charge (Figure 3-4e) montre la présence du pic intense au tout début du processus, déjà visible dans les Figure 3-2c et d, qui peut être relié à l'oxydation d'oxydes de plomb hautement résistifs [10,11]. L'encart de la Figure 3-4e permet de voir que la durée de ce pic est assez stable, pour la majorité des régimes de décharge testés, ce qui suggère une quantité constante de ces composants très résistifs. On voit que la hauteur de ce pic est inversement proportionnelle à l'intensité du courant utilisé lors de la décharge précédente. Le régime de décharge influe donc sur la formation et la structure de cette couche résistive. Il est possible que l'utilisation de la matière active positive doive être grande avant de permettre la formation de cette phase, ce qui est le cas à faible régime de décharge. La composition exacte de la couche, définie par l'indice stœchiométrique n, est certainement influencée par la valeur du courant. Le PbOn résiduel, de composition variable, est probablement à l'origine de la polarisation plus importante vers 0,03 Ah pour les charges succédant à de faibles régimes de décharge (Figure 3-4e). Cette phase sera étudiée plus en détail dans une autre partie (cf. CHAPITRE 6 :). Etant donné le caractère résistif à faible régime, il a été décidé pour les cellules suivantes d'augmenter le courant de la première étape de charge. D'une part pour assurer l'oxydation de la couche résistive de PbO_n dans le cas où la quantité de cette phase augmente au cours du cyclage, et d'autre part pour accélérer la recharge.

Les profils de potentiel en charge et en décharge de la plaque négative (Figure 3-4c et f) ne montrent pas de signes de passivation, et exhibent même une polarisation inférieure à celle de la plaque positive. De plus, la charge est peu influencée par le régime de décharge qui la précède. Le collecteur n'a donc pas d'influence sur la polarisation de l'électrode. Aucun phénomène de passivation n'est observé, comme par exemple la formation d'une couche isolante de PbSO₄ entre le collecteur de courant et la matière active. La fin de la charge galvanostatique à faible courant (0,04*C*, Figure 3-4f), montre une polarisation rapide et une stabilisation du potentiel des deux électrodes, suggérant que la majorité du courant injecté est consommé par l'électrolyse de l'eau.

Ces résultats confirment ceux du rodage, dans le sens où nos collecteurs semblent là encore une alternative viable aux collecteurs en plomb, la validation finale nécessitant le suivi des performances et l'étude des impédances faites tout au long du cyclage.



Figure 3-5 : Estimation du coefficient de Peukert (n) de la première série de cellules.

L'estimation de l'impact de l'intensité du courant sur la capacité de la première série de cellule a été faite par le biais de l'équation de Peukert [13] :

$$t_{\rm d\acute{e}ch} = K. I^{-n} \tag{3.3}$$

où *K* et *n* sont des facteurs empiriques, *I* le courant et $t_{déch}$ la durée de la décharge. Il est facile de remonter à la capacité de la cellule en multipliant la durée de la décharge par le courant. Les données sont ici présentées en coordonnées logarithmiques, afin d'estimer plus facilement le coefficient *n* (Figure 3-5). Ce dernier est typiquement dans la gamme de 1,08-1,5 [14,15] pour les batteries plomb-acide. Une valeur proche de l'unité est le signe que la réaction est limitée par la cinétique, tandis qu'une valeur plus importante est le signe que la réaction est limitée par le transport des espèces [5]. Pour les VRLA ce coefficient *est* aux alentours de 1,35 [16]. Les cellules de la première série ont un coefficient *n* dans la gamme 1,19-1,25, ce qui est logique vu que les électrodes sont plus minces que les électrodes classiques, donc moins limitées par la diffusion. L'écart entre les deux valeurs peut être l'indication d'une épaisseur trop importante ou d'une compression légèrement excessive.

IV. Utilisation de la matière active.

IV.1. Définition.

L'utilisation des matières actives des batteries VRLA commerciales est inférieure à 50 % [5]. L'un des avantages supposés de la technologie développée durant cette thèse est une utilisation supérieure à l'état de l'art. Pour estimer l'utilisation de la matière active, il est nécessaire connaître la contribution des couches de plomb et de dioxyde de plomb denses électrodéposées, respectivement à la capacité des électrodes négatives et positives. L'étude de cellules dont l'électrode négative est composée d'une matière active sans plomb (C30 à C33, cf. CHAPITRE 4 :) a servi à déterminer cette contribution. Le potentiel de ces électrodes montre un plateau correspondant à l'oxydation de plomb en sulfate de plomb (Figure 4-5). Le plomb associé à ce plateau provient sans aucun doute de la surface du plomb dense électrodéposé. Ainsi, la capacité délivrée par ce dépôt a été extraite de ces profils, et ce pour tous les régimes de décharge testés sur ces cellules. Les valeurs des quatre cellules ont été moyennées afin de tracer la Figure 3-6.



Figure 3-6 : Capacité déchargée par les collecteurs des cellules C01 à C07 en fonction du courant de décharge.

On peut voir que pour les hauts courants de décharge la contribution est très faible, entre 1 et 2 mAh, tandis qu'elle devient notable pour les faibles courants de décharge, jusqu'à 15 mAh. Au regard des capacités des électrodes, qui sont de plusieurs centaines de milliampères-heures, ces valeurs sont presque négligeables. Elles ont néanmoins toutes été prises en compte pour une estimation au plus juste de l'utilisation. A noter que les quatre cellules ont montré des valeurs de capacité proches, ce qui suggère que le calcul prenant en compte cette contribution permettra une estimation assez précise. La formule corrigée pour le calcul de l'utilisation de la matière active négative est donc :

$$U_{\rm MAN} = 100 \times \frac{C_{\rm déch} - C_{\rm Pb \ dense}}{C_{\rm MAN, théo}}$$
(3.4)

89

Pour ce qui est de la contribution du PbO_2 dense à la capacité de la plaque positive, aucune expérience similaire n'a été menée. La raison principale étant le nombre limité de voies de test à notre disposition. On considère que seule l'interface du dépôt électrodéposé participe à la réaction de décharge, du fait de l'absence de porosité. La surface du dépôt a donc plus d'impact que la quantité de matière. Pour l'estimation de la contribution du dioxyde de plomb dense à l'utilisation, il a donc été décidé d'appliquer le même type de contribution que celle du Pb dense à la plaque négative, en prenant en compte la surface active apparente des collecteurs ainsi que les capacités spécifiques du Pb et PbO₂. Pour les cellules ayant une plaque positive possédant ce dépôt, l'utilisation est ainsi définie par la formule suivante :

$$U_{\rm MAP} = 100 \times \frac{C_{\rm déch} - C_{\rm Pb \ dense} \left(\frac{S_{\rm col, +} \times C_{\rm m, PbO2}}{S_{\rm col, -} \times C_{\rm m, Pb}}\right)}{C_{\rm MAP, théo}}$$
(3.5)

Dans le cas des cellules témoins (C01 à C07), la surface apparente du déployé utilisé est inférieure à la surface du collecteur négatif (ratio : 0,74). En prenant en compte la capacité spécifique du PbO₂ par rapport celle du Pb, la contribution de la couche dense de PbO₂ est inférieure d'environ 35 % à celle de Pb.

IV.2. Utilisation maximale.

A cause de la formation incomplète des électrodes (Figure 3-3), l'utilisation maximale des matières actives n'a pas été immédiate. Néanmoins, elle a été atteinte au bout des 10-15 premiers cycles, à faible régime (0,05*C*). Expérimentalement, ces électrodes ont pour la majorité été limitantes, sauf celles des cellules C01 et C03 (Figure 3-7). Ces dernières sont théoriquement légèrement limitées par la positive, mais ont été expérimentalement limitées par la négative. L'utilisation maximale de ces MAP n'est donc pas à considérer. Les MAP montrent une utilisation maximale d'environ 60 %, légèrement supérieure à celles des MAN, environ 50-55 %. Ce comportement peut être expliqué par la porosité des matières actives. Dans les batteries VRLA-AGM, il est établi que la MAP a une porosité supérieure à celle de la MAN, environ 60 % contre 50-55 % [5,17]. La compression appliquée à nos cellules est conforme à celles des batteries VRLA [18], ce qui induit une porosité similaire des matières actives. Or, une diminution de la surface active implique une utilisation moindre, car moins de matière est en contact avec l'électrolyte.



Figure 3-7: Utilisation maximale à faible régime (0,05C) de la matière active de l'électrode théoriquement limitante.



Figure 3-8 : Observations numériques de matières actives positive (a) et négative (b) avant la formation.

Les utilisations des matières actives sont dans la gamme haute de l'état de l'art, voire légèrement supérieures [5]. A faible régime, une épaisseur inférieure à 1,5 mm doit permettre d'utiliser complètement ou presque la matière active [5,17,19]. Or, toutes les matières actives de cette série de cellules ont une épaisseur inférieure au millimètre, comme l'illustre la Figure 3-8, qui permet d'estimer le ratio entre l'épaisseur avant la formation et la capacité théorique des matières actives (environ 0,70 μ m.Ah⁻¹). Après la formation et le rodage, l'épaisseur est modifiée du fait de la transformation du 3BS en matière active. Cependant, l'ordre de grandeur reste approximativement dans la même gamme (400-500 μ m), du fait de la compression. L'utilisation des matières actives amène donc à reconsidérer les conclusions tirées de la littérature. On peut supposer que l'épaisseur limite en-dessous de laquelle l'utilisation est maximale est plutôt de l'ordre de guelques centaines de micromètres, et non 1,5 mm.

On ne peut toutefois pas négliger l'impact de la porosité sur l'utilisation, qui est un paramètre aussi important que l'épaisseur de la matière active. Un équilibre doit être trouvé entre la surface active, qui réagit, et le squelette de matière active, qui conduit le courant produit. C'est la raison pour laquelle une utilisation totale de la matière active est impossible et que la gamme d'utilisation visée se situe entre 65 et 85 %. L'augmentation de la porosité et la réduction de l'épaisseur sont donc des pistes pour augmenter l'utilisation des matières actives et atteindre l'objectif fixé.

V. Identification des modes de dégradation.



V.1. Compression de la matière active négative.

Figure 3-9 : Evolution de l'utilisation de la MAN de la cellule C04 au cours du cyclage.

Après avoir atteint sa valeur maximale, l'utilisation de la cellule C04 diminue rapidement, puis finit par se stabiliser autour de 15 % (Figure 3-9). En considérant que la fin de vie de l'électrode se situe à 20 %, qui est la moitié de l'utilisation typique des VRLA-AGM [5], la cyclabilité de la MAN est inférieure à 100 cycles. Ce phénomène a été observé sur toutes les cellules. Les cellules limitées par la positive finissent inexorablement par être limitées par l'électrode négative. C'est le cas de la cellule C05, comme le montre la Figure 3-10a. On peut en conclure que la dégradation de la MAN est plus rapide que celle de la MAP, sinon la positive serait restée limitante. Le mécanisme de dégradation de la MAN est donc différent de celui de la MAP. On peut supposer que la compression de la cellule, qui prévient la perte de contact entre la MAP ramollie et le collecteur, a pour effet secondaire de compresser la MAN, diminuant la porosité de cette dernière.

L'étude post-mortem de la cellule C05, après plus de 231 cycles, a permis de confirmer cette hypothèse (Figure 3-10b). La matière active négative après cyclage est d'environ 130 μ m et semble visuellement compacte, sans aucune porosité macroscopique observable, les points et traits noirs qui apparaissent étant du carbone (poudre et fibres). Or, avec une capacité théorique de 750 mAh, la MAN devrait avoir une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres. La compression est donc responsable de la perte de porosité, dont la conséquence directe est la diminution rapide de l'utilisation de la matière active.



Figure 3-10 : Profils des potentiels d'électrode de la cellule C05 aux cycles 40 et 130, illustrant la dégradation de la MAN (a) ; Observation MEB d'une coupe transversale de l'électrode négative de la cellule C05 après 231 cycles (b).

Pour s'assurer que seule la compression est responsable de la perte d'utilisation des plaques négatives, la résistance des électrodes a été mesurée par spectroscopie d'impédance au moyen d'un analyseur de spectre sur une large gamme de fréquence (de 100 mHz à 10 kHz). Le balayage en fréquence est effectué avec une amplitude de tension fixée à cinq millivolts, d'une part pour avoir une réponse détectable et d'autre part pour rester dans un domaine de réponse linéaire. Ce balayage est réalisé sur la cellule à l'état chargé, à température ambiante et après deux heures de repos en circuit ouvert. A l'état chargé, la résistance des électrodes est minimale car la matière active est plus conductrice que le sulfate de plomb qui la remplace à l'état déchargé. Le fait d'attendre deux heures permet d'atteindre un état proche de l'équilibre, nécessaire pour la stabilité de la tension.

Le point d'intérêt des spectres d'impédances vis-à-vis de l'étude de compression est l'intersection entre le lieu de Nyquist et l'axe des abscisses, car il donne la résistance totale globale de l'électrode négative, qui est la somme des valeurs de résistance des matériaux qui la constituent. La valeur de cette résistance est extrêmement stable (Figure 3-11). La baisse des performances de la plaque négative n'est donc due qu'à la dégradation de la matière active, et plus spécifiquement à la compression de cette dernière. En effet, la compression diminue la porosité, mais la matière active qui ne peut plus réagir n'en reste pas moins conductrice, ce qui permet de maintenir la conductivité de l'électrode. Si la MAN subissait un autre phénomène

dégradant la conductivité de l'électrode, comme un ramollissement ou une perte de contact avec le collecteur, la résistance augmenterait, ce qui nécessiterait d'autres analyses pour l'identifier. Les autres électrodes négatives ont montré la même stabilité dans la résistance et les mêmes symptômes de compression.



Figure 3-11 : Evolution de la résistance de l'électrode négative de la cellule C05.

Ces observations permettent d'avancer que la trop grande épaisseur n'est donc pas seule responsable des utilisations inférieures à l'objectif fixé. La compression excessive a certainement diminué la porosité des matières actives dès les premiers cycles, diminuant la surface active et donc l'utilisation.

V.2. Vieillissement de la matière active positive.

Le vieillissement de l'électrode positive de la cellule C05 a été étudié plus finement par spectroscopie d'impédance (Figure 3-12). La résistance de l'électrode augmente progressivement au cours du cyclage (Figure 3-12a). Toutefois, les connectiques de l'électrode ne présentent pas de signe de corrosion. Cela signifie que c'est la matière active et/ou le collecteur qui subissent une altération. Cette augmentation de résistance explique la différence de polarisation du profil de décharge de la plaque positive entre les cycles 40 et 130.

Pour déterminer le mode de dégradation, il faut s'intéresser aux spectres d'impédance de cette électrode à leur évolution (Figure 3-12b). Ces spectres sont similaires à ceux des plaques conventionnelles [20,21]. La droite aux basses fréquences correspond à un phénomène capacitif des électrodes, qui sont bloquantes à l'état chargé. La pente de cette partie du spectre reste quasi constante au cours du cyclage, ce qui indique une absence de sulfatation de la matière active. Le demi-cercle aux moyennes fréquences correspond à un comportement capacitif dû à un transfert de charge. On peut tout d'abord l'associer au transfert de charge à travers la couche d'oxydes métalliques (ATO). Plusieurs études ont également avancé qu'un autre système présente des propriétés électriques et diélectriques, la partie hydratée du dioxyde de plomb PbO(OH)₂ [22–26]. Sa contribution est cependant faible, car les impédances sont mesurées après une charge

complète qui permet l'oxydation des phases hydratées en PbO₂. Ce demi-cercle ne montre pas de changements significatifs, signe de la stabilité de la couche d'ATO. Ces données confirment la stabilité du collecteur Ti-DSA® électrodéposé avec du PbO₂ et s'ajoutent précédents résultats suggérant qu'il est utilisable dans une cellule plomb-acide.

L'absence de signe de corrosion, de passivation ou de sulfatation permet de conclure que l'augmentation de la résistance ohmique est uniquement due à la matière active. Il est logique de penser que le phénomène responsable est une perte de matière active. Le ramollissement de la MAP, dont les conséquences sont limitées grâce à la compression, n'empêche pas la création de microfissures. Au bout d'un moment, ici 40-50 cycles, le nombre de ces fractures devient probablement suffisant pour isoler complètement une part notable de la matière active, causant une chute marquée de la conductivité de la MAP. Pour comprendre l'origine de ces microfissures, il faut s'intéresser à la partie basse fréquence des spectres. Cette droite fait en réalité partie d'un grand demi-cercle capacitif. En considérant que la fréquence propre de ce système est constante, l'augmentation de l'impédance à 0,1 Hz signifie que la résistance caractéristique du transfert de charge augmente, et donc que la capacité affiliée diminue [27]. La capacité étant proportionnelle à la surface, on peut en déduire que la surface de la matière active positive diminue au cours du vieillissement. L'hypothèse la plus cohérente expliquant les phénomènes observés est l'augmentation de la taille des particules de PbO₂ au cours du cyclage [28,29]. Cette prise de volume implique en effet une diminution de la porosité et une réduction de la zone de contact entre les particules. Ce qui mène une perte de surface d'une part, et d'autre part à des microfissures qui fragilisent le squelette conducteur et donc augmentent la résistance.



Figure 3-12 : Evolution de la résistance (a) et spectres d'impédance de l'électrode positive de la cellule C05 (EDC = 100 %, repos = 2 h) (b). Les nombres placés à côté des données correspondent à la fréquence (Hz).

	C01	C02	C03	C04	C05	C06	C07
R _{tc} (pos) [mOhm]	3	10	14	27	9	14	13

Tableau 3-1 : Résistance de transfert de charge de l'électrode positive de chaque cellule au début du cyclage.

La plus grande partie des électrodes positives a eu un comportement similaire à celui des cellules C05 et C06. Les différences se situent essentiellement sur le demi-cercle aux moyennes fréquences (Figure 3-12b), et plus spécifiquement sur la résistance de transfert de charge, comme le montre le Tableau 3-1. La gamme relativement large, allant de 3 à 27 m Ω , traduit une différence d'épaisseur de la couche d'ATO entre chacune des électrodes. Cela signifie que la méthode de dépôt au pinceau n'est pas la plus adaptée. C'est l'une des raisons pour laquelle nous avons décidé d'opter pour une nouvelle méthode de dépôt par trempage (cf. CHAP 2, §I.1.a).



Figure 3-13 : Evolution de l'utilisation de la MAP de la cellule C06 (à 0,05C).

Le vieillissement n'impacte pas que la résistance de l'électrode positive, mais également la capacité de cette dernière. L'évolution de l'utilisation de la MAP de la cellule C06, limitée par l'électrode positive, permet d'observer de manière plus directe l'effet de la perte de contact d'une partie de la MAP sur les performances (Figure 3-13). On peut voir que l'utilisation de 60 % obtenue après le rodage décroit au cours du cyclage, et finit par se stabiliser autour de 21 % après 145 cycles. L'isolation d'une partie de la MAP, probablement celle située au centre des ouvertures du déployé, amène donc une perte significative de capacité.

V.3. Passivation du collecteur positif.

Le manque de répétabilité des épaisseurs déposées, traduit par la variation de la résistance de transfert de charge (Tableau 3-1), laissait supposer que certaines zones du titane peuvent ne pas être recouvertes d'une épaisseur suffisante d'ATO et être sensible à la passivation. Et en effet, la passivation de certaines des électrodes (C01, C02 et C07) a confirmé la nécessité de changer la méthode de dépôt de la solution liquide de précurseur métallique, qui forme après traitement thermique la couche d'ATO. Nous allons ici détailler les indicateurs qui ont permis d'identifier cette passivation.



Figure 3-14 : Capacité déchargée (a) et potentiels d'électrode (b) illustrant la passivation du collecteur positif (C02).



Figure 3-15 : Spectres d'impédance de l'électrode positive (C02) avant et après passivation du collecteur. Les nombres placés à côté des données correspondent à la fréquence (Hz).

Ce phénomène est tout d'abord indiqué par une chute brutale de la capacité déchargée, comme celle de la cellule C02 (Figure 3-14a). On peut voir qu'après 100 cycles la capacité de la cellule C02 est stabilisée, et qu'elle chute brusquement à partir du cycle 140. Le suivi des potentiels d'électrode (Figure 3-14b) montre que cette diminution est causée par la baisse des performances de la plaque positive, cette dernière devenant l'électrode limitante, avec une polarisation marquée. Pour vérifier que cette dégradation est due à la passivation, il a fallu en chercher les signes sur les spectres d'impédance de la cellule (Figure 3-15). La forme du spectre
avant la chute de la capacité à une forme similaire à celle de l'électrode de la cellule C05, la résistance de transfert de charge est d'ailleurs similaire (10 m Ω). La mesure d'impédance de l'électrode faite après la chute de la capacité déchargée montre une augmentation nette de la résistance de transfert de charge, expliquant pourquoi la polarisation de la plaque en décharge (Figure 3-14b) est supérieure à celle de la cellule C05 (Figure 3-10a). A la fin du cyclage, cette résistance est de l'ordre de 1,2 Ω , soit plus de dix fois la valeur avant dégradation. C'est une preuve de la passivation du déployé en dioxyde de titane, la couche formée étant beaucoup moins conductrice que le matériau initial couvert d'ATO [30–32].

VI. Conclusions et perspectives.

Le cyclage de cette première série de cellules a montré que notre concept de cellule plomb-acide-AGM, qui combine des collecteurs innovants et des couches minces de matériaux, fonctionne correctement. Ces cellules ont été capables de réaliser plusieurs dizaines/centaines de cycles profonds, prouvant que les collecteurs sont une alternative crédible aux collecteurs conventionnels. En termes de performances, l'utilisation maximale et la rétention de ce paramètre aux régimes élevés sont dans la gamme haute des valeurs de l'état de l'art. Cependant, les performances sont inférieures aux objectifs fixés, que ce soit au niveau de l'utilisation et de la durée de vie. De plus, certains des collecteurs positifs ont montré des signes de passivation.

La cause de cette passivation est la méthode de dépôt d'ATO qui s'avère ne pas être adaptée en termes de répétabilité et d'efficacité. Pour les cellules suivantes, la méthode de trempage choisie pour remplacer le dépôt au pinceau de la solution de précurseurs a été combinée avec un plus grand nombre de dépôts (deux au lieu d'un). La comparaison des méthodes (cf. CHAP 2, §I.1.a) montre que même si la répétabilité n'est pas véritablement améliorée l'épaisseur moyenne déposée à chaque trempage est augmentée. Couplé au nombre de dépôts, elle permet d'obtenir des épaisseurs suffisamment épaisses et stables pour protéger le titane de la passivation. De plus cette méthode est totalement adaptable à un processus industriel (type Roll-to-roll), qui est un des objectifs assumés par cette thèse.

En ce qui concerne l'utilisation insuffisante de la matière active négative et surtout du maintien de ce paramètre au cours du cyclage, ils ont été reliés à la compression de l'électrode. Pour contrecarrer la perte de porosité, il a été décidé d'ajouter du carbone dans la MAN, dont la forme majoritaire est du carbone activé. Ce type de carbone très poreux doit tout d'abord assurer une porosité supplémentaire incompressible, un approvisionnement suffisant d'électrolyte à l'intérieur de la MAN, et donc permettre une utilisation maximale de cette dernière [33]. La porosité de ce carbone ajoute également à la MAN une surface active supplémentaire, susceptible de stocker de l'énergie supplémentaire sous forme d'hydrogène atomique, menant à un système de stockage hybride qui sera investigué plus en détail. Ce type de carbone est utilisé dans les batteries cyclant en état de charge partiel à haut régime afin de prévenir la sulfation de l'électrode

négative. Ce type de cyclage sera donc appliqué à une partie de ces nouvelles électrodes, en parallèle d'un cyclage profond des électrodes restantes.

En plus des modifications détaillées précédemment, il a été décidé d'ajouter de la silice pyrogénée dans l'électrolyte. Ceci afin de créer un gel aidant la tenue mécanique de la matière active positive, limitant l'augmentation de la résistance causée par les microfractures ainsi que la perte de capacité causée par l'isolation d'une partie de la MAN. Le deuxième effet est la facilitation du transport de l'oxygène jusqu'à la plaque négative. Nos cellules, de type AGM, deviennent donc des cellules hybrides AGM-gel.

VII. Références du chapitre.

- [1] D. Pavlov, Lead-acid batteries : science and technology, in : Chapter 10 "Formation of positive lead-acid battery plates", Elsevier, Amsterdam, in: 2011.
- [2] S.C. Barnes, R.T. Mathieson, The potential-pH diagram of lead in the presence of sulphate ions and some of its implications in lead-acid battery studies, in: D.H. Collins (Ed.), Batteries 2, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [3] P. Ruetschi, Silver silver sulfate reference electrodes for use in lead-acid batteries, 116 (2003) 53–60. DOI : 10.1016/S0378-7753(02)00683-3.
- [4] P. Ruetschi, Silver silver sulfate reference electrodes for lead-acid batteries, 113 (2003) 363–370.
- [5] D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, Valve-regulated lead-acid batteries, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [6] A.J. Salkind, A.G. Cannone, F.A. Trumbure, Handbook of Batteries, in: D. Linden, T.B. Reddy (Eds.), McGraw-Hill Book Co, New York, 2002.
- [7] P. Faber, D.H. Collins (Ed), power Sources, vol. 4, Oriel press, Newcastle upon Tyne, in: D.H. Collins (Ed.), Power Sources 4, Power Sour, 1974: pp. 525–538.
- [8] M. Inai, C. Iwakura, H. Tamura, The improvement of the characteristics of DSA type positive grids in lead-acid batteries by surface treatment of the titanium base, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 745–751. DOI : 10.1007/BF00614969.
- [9] I. Kurisawa, K. Fujita, M. Shiomi, S. Osumi, K. Matsui, Study of an advanced VRLA battery with titanium electrode, in: Telecommun. Energy Conf. 2009, IEEE 30th Int. INTELEC, 2009: pp. 1–6.
- [10] D. Pavlov, G. Petkova, M. Dimitrov, M. Shiomi, M. Tsubota, Influence of fast charge on the life cycle of positive lead-acid battery plates, J. Power. 87 (2000) 39–56.
- [11] D. Pavlov, G. Petkova, Phenomena that timit the capacity of the positive lead acid battery plates I. The charge potential transient as an indicator of positive plate state of charge and state of health, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A644–A653. DOI : 10.1149/1.1468644.
- [12] J.& Al., Lead-acid battery technologies : fundamentals, materials and applications, CRC Press, 2016.
- [13] W. Peukert, Elektrotech. Z. 20 (1897) 20–21.
- [14] C. Science, A.R. Utomo, F. Husnayain, U. Indonesia, D. Indonesia, B. Operation, L.A. Battery, I. Introduction, Analysis of Lead Acid Battery Operation Based on Peukert Formula, in: IEEE Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci., 2014: pp. 345–348.
- [15] M. Cugnet, M. Dubarry, B.Y. Liaw, Peukert's law of a lead-acid battery simulated by a mathematical Model, ECS Trans. 25 (2010) 223–233.
- [16] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries, Third Edition, McGraw-Hill Book Co, New York, 2004. DOI: 10.1016/0378-7753(86)80059-3.
- [17] K. Peters, Modern battery technology, in : C.D.S, Ellis Horwood, New York, 1991.
- [18] F. Storck, Effet de la compression et de l'ajout d'additifs sur l'amélioration des performances d'un accumulateur au plomb, Paris VI, 2008.
- [19] H. Bode, Lead-acid batteries, John Wiley & Sons, Inc., London, 1977.
- [20] A. Oury, A. Kirchev, Y. Bultel, Potential response of lead dioxide/lead(II) galvanostatic cycling in methanesulfonic acid: a morphologico-kinetics interpretation, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) 148–154. DOI: 10.1149/2.025302jes.

- [21] A. Kirchev, A. Delaille, M. Perrin, E. Lemaire, F. Mattera, Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications Part II. Impedance of the positive plate revisited, J. Power Sources. 170 (2007) 495–512. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.03.045.
- [22] D. Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev, A. Nasalevska, Effect of chemisorbed water on the electrical capacity of the lead-acid battery positive plate, J. Power Sources. 19 (1987) 15– 25.
- [23] D. Pavlov, Premature capacity loss (PCL) of the positive lead / acid battery plate : a new concept to describe the phenomenon, J. Power Sources. 42 (1993) 345–363.
- [24] D. Pavlov, Suppression of premature capacity loss by methods based on the gel-crystal concept of the PbO₂ electrode, J. Power Sources. 46 (1993) 171–190. DOI : 10.1016/0378-7753(93)90016-T.
- [25] B. Monahov, D. Pavlov, Hydrated structures in the anodic layer formed on lead electrodes in H₂SO₄ solution, J. Appl. Electrochem. 23 (1993) 1244–1250.
- [26] D. Pavlov, A theory of the grid/positive active-mass (PAM) interface and possible methods to improve PAM utilization and cycle life of lead/acid batteries, J. Power Sources. 53 (1995) 9–21.
- [27] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances, Tech. L'Ingénieur. (2017).
- [28] M. Perrin, Contribution to the improvement of VRLA batteries for cycling applications, Henri Poincaré, Nancy 1, 2001.
- [29] F. Zaninotto, L'étude des mécanismes de vieillissement des électrodes positives des accumulateurs plomb-acide, Pierre et Marie Curie, Paris, 1998.
- [30] H. Kong, H. Lu, W. Zhang, H. Lin, W. Huang, Performance characterization of Ti substrate lead dioxide electrode with different solid solution interlayers, J. Mater. Sci. 47 (2012) 6709–6715. DOI: 10.1007/s10853-012-6613-x.
- [31] M.J. Donachie Jr., Titanium: a technical guide, second ed., Ohio, 2002.
- [32] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-vidal, E. Mah, Structure and composition of passive titanium oxide films, Mater. Sience Eng. B47 (1997) 235–243.
- [33] P.T. Moseley, D.A.J. Rand, K. Peters, Enhancing the performance of lead-acid batteries with carbon - In pursuit of an understanding, J. Power Sources. (2015). DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.07.009

CHAPITRE 4 : Etude d'électrodes négatives plomb-carbone.

La décision d'ajouter du carbone activé dans la matière active négative, pour garantir sa porosité, a été l'occasion d'étudier plus spécifiquement l'électrochimie d'une cellule couche mince plomb-carbone. Cette étude préliminaire apporte une réelle plus-value à cette thèse, car les industriels utilisant cette technologie communiquent essentiellement sur les performances et peu sur le fonctionnement et les phénomènes électrochimiques s'y rapportant. Après une rapide présentation de la technologie plomb-carbone, une étude comparative des cellules utilisant respectivement une matière active négative à base de carbone et une autre à base carbone avec une faible quantité de plomb sera faite. Elle permettra tout d'abord de discerner les mécanismes de stockage, puis de détailler l'interaction de ces deux composants et l'impact de cette interaction sur les performances de la cellule.

I. Catégories de cellules plomb-carbone.

Les nouvelles applications (stockage d'énergies renouvelables, voiture hybrides), dans lesquelles le système de stockage opère en état de charge partiel, mettent en évidence les défis technologiques que doivent relever les batteries plomb-acide pour rester compétitives. Certaines des limitations les plus importantes sont causées par l'électrochimie de l'électrode négative, qui souffre d'une acceptance de charge limitée, mais également de l'accumulation progressive et de la recristallisation de cristaux de sulfate de plomb [1]. Ces problèmes peuvent être résolus par le biais de trois stratégies différentes, toutes impliquant différents matériaux carbonés, menant à l'émergence d'un nouveau système de stockage appelé batterie « plomb-carbone » [2].

Ces batteries peuvent être divisées en trois catégories en fonction de la teneur en carbone dans l'électrode négative. Pour une faible quantité ajoutée, typiquement 0,2-4 %m par rapport à la masse d'oxyde de plomb, elles sont appelées batteries « plomb-carbone ». Cette approche permet d'améliorer l'acceptance de charge et de prolonger la cyclabilité en cyclage à haut régime en état de charge partiel [3]. Un tel cyclage est généralement composé de courtes périodes de charge et décharge, d'une durée variant de quelques secondes à plusieurs minutes, à des régimes allant de 0,5*C* à 20*C*, selon les spécificités de l'application. Quand la teneur en carbone (en particulier en carbone activé) dans la négative est plus importante encore, ou quand une plaque négative conventionnelle est connectée en parallèle avec une électrode supercapacitive en

carbone activé, le tout placé en regard d'une plaque positive classique, l'électrode négative est qualifiée de plaque négative « hybride », le système obtenu étant lui dénommé « UltraBatterie » [4]. Malgré l'abondance de données publiées sur les performances des UltraBatteries dans différentes applications [5], les détails sur la construction et l'électrochimie de l'électrode négative hybride sont gardés confidentiels. Le troisième type de batterie plomb-carbone concerne les batteries dont les électrodes positives conventionnelles sont utilisées contre des électrodes supercapacitives en carbone activé [6,7]. Depuis le début des années 2000, le concept a été industrialisé aux Etats-Unis par la compagnie Axion Power International et les performances de ce système ont été présentées à plusieurs conférences [8,9]. Là encore, la technologie est protégée, et il n'y a pas de publications sur l'électrochimie et la structure des électrodes négatives employées.

II. Composition des matières actives et formation des cellules.

Deux compositions ont été utilisées pour cette étude. Les cellules C30 à C33 ont une matière active composée uniquement de carbone, tandis que les cellules C34 à C36 ont une matière active composée à 57,7 %m de carbone, le reste étant du plomb. La composition de la fraction de carbone est la suivante : 85 %m de carbone activé, 5 %m de noir de carbone, 5 %m de fibre de carbone et 5 %m de liant. Le carbone activé augmente la porosité et donc la surface active, tandis que les formes minoritaires apportent de la conductivité. Les cellules étudiées dans cette partie ont toutes été conçues de manière à avoir l'électrode négative limitante en termes de capacité. Les électrodes positives utilisent une matière active conventionnelle similaire à celle utilisée pour les cellules témoins.



Figure 4-1 : Evolution du courant et du potentiel des électrodes positive (a) et négative (b) durant la formation des cellules plomb-carbone avec des plaques négatives utilisant des pâtes carbone (C30) et plomb-carbone à 57,7 %m (C36).

Pour attester ou non de l'impact éventuel du carbone activé dès le début de vie de la cellule, il est intéressant de comparer l'évolution des potentiels de cellules utilisant deux MAN différentes (carbone et plomb-carbone) pendant leur formation (Figure 4-1).

Le potentiel des plaques positives évolue de manière identique à celui des cellules témoins (Figure 4-1a), ce qui est normal puisque le protocole de formation le même. Le comportement des électrodes négatives et lui aussi similaire à celui des cellules témoins, avec deux changements de pente à -0,7 V vs. Ag/Ag_2SO_4 (potentiel d'équilibre de l'électrode d'hydrogène) et -1 V vs. Ag/Ag_2SO_4 (potentiel d'équilibre de l'électrode Pb/PbSO₄). Le fait que ce dernier changement de pente soit aussi présent sur le profil de la cellule C30 peut sembler étonnant, puisque la MAN ne contient que du carbone. Cependant, il existe deux sources mineures de plomb. La première est l'interface entre le collecteur de courant et la pâte de carbone, la deuxième étant causée par la solubilité du sulfate de plomb composant la MAP (environ 2-2,5 mg.L⁻¹ selon la densité des électrolytes utilisés [10]).

L'apport du carbone activé dans la MAN se situe au niveau de la polarisation de l'électrode négative. Pour rappel, la valeur du potentiel des électrodes négatives des cellules témoins en fin de formation dépasse -1,2 V vs. Ag/Ag₂SO₄. Or, le potentiel de cette dernière finit par se stabiliser en dessous de cette valeur pour l'électrode plomb-carbone (C36, Figure 4-1b). Le carbone apporte donc une conductivité électrique qui facilite la conversion électrochimique des espèces en matière active et diminue la polarisation de l'électrode négative. La baisse de la polarisation ayant comme avantage de réduire le dégazage et donc la perte d'eau. Cette observation est confirmée par la polarisation de l'électrode C30 (MAN sans plomb) qui se stabilise à 1 V vs. Ag/Ag₂SO₄.

III. Gestion de la charge/décharge des cellules utilisant des pâtes de carbone à l'électrode négative.

Le fait de remplacer le plomb par du carbone dans les MAN des cellules C30-C33 fait passer ces cellules dans la catégorie des hybrides. De fait, cela nous a incité à adapter le protocole de charge par rapport à celui des cellules témoins. Puisque l'électrochimie de l'électrode positive et du collecteur de courant négatif restent identique aux cellules témoins et donc à l'état de l'art, il a été décidé de conserver une bonne partie du protocole de charge. Elle commence donc avec un courant constant, suivi d'une étape à tension constante (limitée dans la gamme de 2,2-2,4 V) plus longue que celle utilisée pour les cellules témoins. La dernière étape galvanostatique a donc été supprimée, car la tension et la durée de l'étape potentiostatique sont jugées suffisantes pour recharger les deux électrodes. La tension de coupure de la décharge a été fixée à 1 V pour éviter une décharge excessive des plaques positives dans le cas d'une formation incomplète de ces dernières.



Figure 4-2 : Evolution du courant (a), de la tension (a) et des potentiels d'électrodes (b) durant le rodage de la cellule C30 (MAN « carbone »).

Comme pour les cellules témoins, les cellules hybrides « carbone » ont ensuite été soumise à du cyclage profond à faible régime pendant quelques cycles (rodage), pour leur permettre d'achever leur formation avant d'étudier leurs performances. Durant les cinq premiers cycles, la charge était limitée à 2,35 V pendant dix heures. Pour les cinq cycles suivant, la tension a été réduite à 2,30 V et la charge arrêtée lorsque le facteur de charge atteignait 115 %. Le rodage a été l'occasion de voir que le comportement du courant, de la tension et des potentiels sont typiques d'un système hybride de stockage d'énergie, dans le sens où il n'y a pas de plateaux de voltage bien définis, excepté durant l'étape à tension constante pendant la charge (C30, Figure 4-2a). Durant cette étape, une diminution constante du courant indique qu'à la fin de chaque cycle, la cellule approche l'état où la charge est complète. Le suivi des potentiels d'électrodes durant les premiers cycles de la cellule C30 montre quant à lui que la plaque positive n'est pas complètement formée, car sa capacité augmente progressivement (Figure 4-2b). Ce comportement est similaire à celui observé avec les cellules témoins (cf. CHAP 3, §II) et des plaques conventionnelles de batteries plomb-acide utilisant des grilles en alliage de plomb [11– 13]. L'électrode négative à base de carbone semble elle bien formée, les processus de stockage d'énergie impliquant le carbone n'ont donc pas besoin de rodage.

Après les dix premiers cycles, d'autres algorithmes de charge IU ont été testés en variant la valeur de la tension constante et celle du facteur de charge, afin de déterminer les paramètres optimaux de fonctionnement des électrodes négatives utilisant des MAN en carbone. La Figure 4-3 présente un résumé de ces expérimentations sur les cellules C30 et C33. La seule différence notable dans les performances de ces deux cellules est la plus grande capacité spécifique initiale de la cellule C33, due à une meilleure formation de la plaque positive. La capacité déchargée diminue lorsque la tension de charge et le facteur de charge diminuent (Figure 4-3), ce qui suggère qu'à l'intérieur de la plaque négative il y a une connexion entre le mécanisme de stockage de l'énergie et le processus d'électrolyse de l'eau. La diminution de la tension et du facteur de charge supprime la réaction de décomposition de l'eau. On peut observer qu'une charge à tension constante de l'ordre de 2,30-2,35 V et un facteur de charge de 110 % correspondent à des conditions de charge quasiment optimales, menant à la stabilisation des

performances en décharge. Il est intéressant de noter que l'application de ces valeurs mène aussi à une recharge complète de l'électrode positive.



Figure 4-3 : Evolution de la capacité déchargée et du facteur de charge de deux cellules (C30 et C33) utilisant des plaques négatives avec des pâtes carbones (carbone activé).

Afin d'avoir une meilleure compréhension de la manière dont les électrodes négatives utilisant une « MAN carbone » stockent de l'énergie, l'évolution du potentiel de l'une d'elles en décharge/charge a été étudiée (Figure 4-4). On remarque au début de la décharge un léger arrêt du potentiel à -0,95 V vs. Ag/Ag₂SO₄, qui peut être lié à l'oxydation du plomb métallique en sulfate de plomb, très probablement à l'interface entre la pâte carbone et le plomb électrodéposé sur le graphite. Au-delà de ce point, la valeur absolue de ce potentiel diminue presque linéairement, avec une pente de 44,5 μ V.s⁻¹, jusqu'au moment où la tension de la cellule atteint 1 V. Si on considère que l'électrode négative à pâte de carbone fonctionne comme un condensateur électrique, la valeur résultante de la capacitance peut être exprimée par :

$$C_{dc} = I_{dc} \left(\frac{dE}{dt}\right)^{-1} \tag{4.1}$$

où C_{dc} est la capacitance de l'électrode (F), I_{dc} le courant appliqué (A) et dE/dt la pente du potentiel de l'électrode (V.s⁻¹). En prenant en compte la valeur du courant de décharge (27,5 mA) et la masse de la matière active négative, la valeur de la capacitance observée est égale à 658 F.g⁻¹. Durant la charge de l'électrode négative, l'évolution du potentiel peut être divisée en trois segments, d'une façon très similaire au comportement de l'électrode durant la procédure de formation (Figure 4-1b). Le premier segment commence immédiatement après l'application du courant de charge et se termine quand le potentiel dépasse la valeur de -0,55 V vs. Ag/Ag₂SO₄, c'est-à-dire quand le potentiel approche la valeur d'équilibre de l'électrode d'hydrogène. Le calcul de la capacitance de l'électrode correspondante à ce segment de la courbe du potentiel donne une valeur de 120 F.g⁻¹. Ce résultat coïncide assez précisément avec la capacitance d'électrodes double couche construites avec le même type de carbone activé et testées dans une

solution d'acide sulfurique [14,15]. La réaction correspondante à cette première partie du mécanisme de charge peut s'exprimer comme une charge électrostatique des sites actifs à la surface du carbone activé [7] :



$$H^{+}+(HSO_{4}^{-})/AC_{s}^{+}+2e^{-} \rightarrow (H^{+})_{ad}/AC_{s}^{-}+HSO_{4}^{-}$$
 (4.2)

Figure 4-4 : Evolution du potentiel de l'électrode négative et du profil du courant de la cellule C30 pendant le 10^{hme} cycle (avec $i = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$).

La pente du second segment de transition du potentiel de la plaque négative pendant la charge correspond à une capacitance égale à 341 F.g⁻¹. Puisque la majorité de ce segment se rapporte à des potentiels qui sont inférieurs au potentiel standard de l'électrode d'hydrogène, on peut relier le processus de stockage de l'énergie à la réaction faradique de formation d'hydrogène atomique adsorbé sur les sites actifs du carbone :

$$(\mathrm{H}^+)_{\mathrm{ad}}/\mathrm{AC}_{\mathrm{s}}^- + 1e^- \to \mathrm{H}_{\mathrm{ad}}/\mathrm{AC}_{\mathrm{s}}^- \tag{4.3}$$

Le début du troisième segment coïncide avec le potentiel d'équilibre de l'électrode Pb/PbSO₄. On peut supposer qu'à l'intérieur de ce segment, la réaction (4.3) se déroule en parallèle avec l'électrodéposition de plomb métallique, jusqu'à ce que tous les sites actifs disponibles soient saturés et que les espèces Pb(II) soient épuisées à l'intérieur de l'électrode. Audelà de ce point, le processus de recombinaison des atomes H_{ad} débute, menant à la formation de molécules H_2 , ce qui peut être considéré comme étant une réaction irréversible :

$$2(\mathrm{H}_{\mathrm{ad}}/\mathrm{AC}_{\mathrm{s}}^{-}) \rightarrow 2\mathrm{AC}_{\mathrm{s}}^{-} + \mathrm{H}_{2}$$
(4.4)

L'implication active des réactions d'évolution de l'hydrogène dans la charge de l'électrode négative permet d'expliquer l'inhabituelle haute performance en décharge (658 F.g⁻¹ contre 120 F.g⁻¹ attendus) avec la réaction faradique d'oxydation des atomes H_{ad} adsorbés qui sont « piégés » dans les nano-pores du carbone activé. Cette réaction peut être vue comme identique à la réaction (4.2), à la différence qu'elle se déroule dans le sens opposé (désorption de

l'hydrogène au lieu de l'adsorption). Un tel mécanisme impliquant le stockage réversible de l'hydrogène dans le carbone activé est parfaitement en accord avec les travaux de Béguin et al., qui l'ont étudié sur plus d'une douzaine de type de carbones activés différents, dans deux types d'électrolytes aqueux, H₂SO₄ et KOH [16–18].



IV. Fonctionnement des cellules « carbone » à différent régimes.

Figure 4-5 : Evolution de la capacité, de la tension (a et d) et des potentiels positif (b et e) et négatif (c et f) de la cellule C30 employant une pâte de carbone à la plaque négative durant la décharge et la recharge à différents régimes.

109

L'évaluation des performances en charge et en décharge des cellules utilisant une pâte carbone à la négative a été faite dans la gamme de densité de courant 1-40 mA.cm⁻². Les durées de décharge correspondantes ont montré que ces densités de courant sont approximativement équivalentes à une gamme de régimes allant de 0,2C-8C, où *C* est la capacité correspondante à une décharge de cinq heures. La capacité de l'électrode négative n'a en effet pas pu être définie avant le cyclage à partir de la capacité théorique du plomb, puisque la pâte n'en contient pas.

Comme on peut s'y attendre, l'augmentation de la densité de courant de décharge diminue progressivement la capacité déchargée et la tension moyenne de décharge (Figure 4-5a). Pour les faibles densités de courant le court arrêt en tension, associé à la formation de sulfate de plomb à l'électrode négative, reste « visible » jusqu'à 4 mA.cm⁻².Au-delà de cette valeur la contribution de cette réaction au processus global de décharge ne peut être évaluée, du moins elle n'est pas notable (Figure 4-5a et c). L'évolution du potentiel de l'électrode positive durant la décharge, visible dans la Figure 4-5b, est également intéressante. On note quand dans le domaine des « faibles » densités de courant (1 à 4 mA.cm⁻²), cette électrode n'est pas celle qui est limitante. Cependant, pour de plus forts courants, ses performances commencent à devenir comparables à celles de la plaque négative, c'est-à-dire que le dimensionnement de la cellule (positive vs. négative) est presque optimal pour une utilisation à haut régime. L'évolution de la tension et du courant durant la charge de la cellule (Figure 4-5d) laisse apparaître que même à 40 mA.cm⁻² (ou 8*C*), l'acceptance de charge reste considérable. A cette densité de courant, la tension limite de 2,35 V est atteinte après la récupération de 41 % de la capacité déchargée juste avant.

Ces observations générales faites, il faut détailler plus finement les performances de chaque électrode, en commençant par la positive. Le suivi du potentiel cette électrode durant la charge montre la présence du pic intense caractéristique du PbO_n (1<n<1,6), déjà observé précédemment [19,20]. La durée de ce pic est là encore assez stable, indiquant une quantité constante de ces composants très résistifs. L'encart de la Figure 4-5e montre que pour de hautes densités de courant, où l'impact de la résistance de polarisation est plus faible, ce pic correspond à une résistance de 0,22 Ω . Cette dernière est comparable avec les valeurs de résistance interne en courant continu de la cellule complètement déchargée, visibles dans l'encart de la Figure 4-5a, qui varient dans la gamme de 0,18-0,21 Ω (mesures faites par la fonction intégrée du banc de test ARBIN utilisant des pulses de courant de 1 ms). En revanche, à l'état complètement chargé la résistance interne en courant continu est deux fois plus petite, entre 0,11 et 0,12 Ω . A noter que l'appellation « résistance interne » est en réalité légèrement abusive, car la fréquence utilisée (1kHz) est dans la gamme de fréquence pour laquelle la partie imaginaire du spectre d'impédance est très proche de zéro et la partie réelle très proche de la valeur de résistance interne.

L'électrode négative ne montre elle aucun signe de passivation, que ce soit en charge ou en décharge (Figure 4-5c et f). On peut donc conclure que le comportement de la plaque négative utilisant une pâte de carbone est principalement influencé par les cinétiques des mécanismes d'accumulation et d'oxydation de l'hydrogène. Ce dernier est entravé dans la plupart des matériaux carbonés, en particulier s'ils sont prétraités avec des acides dans le but de retirer les métaux de transition présents sous forme d'impuretés (ce qui est le cas avec le carbone activé utilisé pour construire les électrodes négatives). L'analyse plus poussée de la variation du potentiel de l'électrode négative en charge montre que l'augmentation du courant de charge ne change pas le mécanisme de stockage d'énergie, qui commence avec la charge de la double couche électrique et continue avec la formation d'atomes d'hydrogène adsorbés (H_{ad}). Le déplacement du point initial du potentiel de la plaque négative vers des valeurs plus négatives corrèle bien avec les valeurs du potentiel à la fin de l'étape de repos en circuit ouvert qui précède le début de la charge (les potentiels en circuit ouvert sont observables dans l'encart de la Figure 4-5f). Ce décalage est dû aux atomes H_{ad} résiduels qui restent stockés dans le carbone activé. Plus il y a d'atomes H_{ad} stockés, plus le potentiel de circuit ouvert, après décharge, de l'électrode à pâte de carbone est négatif.

L'impact de la densité de courant sur le fonctionnement du système de stockage d'énergie $PbO_2/C_{activé}$ a été analysé de manière plus quantitative à l'aide des droites de Peukert (Figure 4-6a). Cette figure illustre le fait que les quatre cellules (C30, C31, C32, C33) délivrent une performance similaire, le coefficient *n* restant dans la gamme 1,25-1,27. Ces valeurs sont cohérentes avec l'état de l'art du comportement en décharge des batteries plomb-acide [3].



Figure 4-6 : Droites de Peukert (a) et efficacité énergétique en fonction du facteur de charge (b : 100 et 110 %)) de cellules utilisant des pâtes de carbone.

L'autre paramètre caractérisant le fonctionnement du système de stockage est le rendement énergétique qui peut être exprimé comme le ratio entre l'énergie obtenue durant la décharge et celle injectée dans la cellule pendant la charge (Figure 4-6b). Ce rendement a été calculé pour deux cas différents. Le premier est le rendement « aller-retour » prenant en compte toute l'énergie injectée dans les cellules durant la charge. Le deuxième prend lui en compte l'énergie injectée dans les cellules, jusqu'à atteindre un facteur de charge égal à 100 %, c'est-à-dire avant le début théorique de la perte d'eau irréversible. Les résultats montrent que si les pertes due à la l'électrolyse irréversible de l'eau sont exclues, ce qui est souvent le cas pour certains types de système de stockage fonctionnant en état de charge partiel, le rendement énergétique varie entre 74 et 57 %. Ces faibles valeurs peuvent être reliées aux effets de surtensions considérables causés par les cinétiques électrochimiques entravées des deux systèmes électrochimiques PbO₂/PbSO₄ et H^+/H_2 . Les résultats montrés dans la Figure 4-6 indiquent que

l'addition de 1 %m de silice pyrogénée dans l'électrolyte ne change pas de manière notable le fonctionnement des cellules (C32 et C33).

V. Fonctionnement des cellules « plomb-carbone ».

Pour étudier l'interaction entre le plomb et le carbone dans la matière active négative, le premier ratio massique sélectionné, entre le carbone activé et l'oxyde de plomb, a été 1/1,4. En termes de masse, ces deux composants (Pb et $C_{activé}$) sont donc en quantités comparables. Cependant, si on prend en compte la densité de l'oxyde de plomb (environ 9,5 g.cm⁻³) ainsi que le volume poreux (0,74 cm³.g⁻¹, [21]) et la densité pycnométrique (2,38 g.cm⁻³, [22]) du carbone activé, la ratio volumique entre le plomb et le carbone activé est de l'ordre de 1/15. Cela signifie qu'une quantité mineure de plomb est dispersée dans une matrice de carbone ayant une porosité considérable et qui agit comme un réservoir d'électrolyte. Ce cas est plutôt à l'opposé de la majorité des études sur l'électrochimie plomb-carbone où une faible quantité de matériau carboné est dispersée dans une matrice de plomb [3,23,24].

Le comportement électrochimique d'une cellule plomb-carbone est très similaire à celui des cellules employant une plaque négative carbone, et particulièrement en décharge (Figure 4-7a). Pour ce qui est du plomb, l'utilisation du plomb métallique de la MAN n'est que de 7 %. En revanche, la capacité du carbone activé présent dans la MAN plomb-carbone à stocker l'hydrogène reste pratiquement identique (147 mAh.g⁻¹_{carbone} à 1 mA.cm⁻², Figure 4-7b). L'analyse de la variation du potentiel en charge de la plaque négative montre que la capacitance relative à la double couche, mesurée à des potentiels supérieurs à -0,7 V vs. Ag/Ag₂SO₄ (ou 0 V vs. ESH, c'est-à-dire avant le début théorique du dégazage d'hydrogène) est de 110 F.g⁻¹_{carbone}, tandis que la pseudo-capacitance observée au-delà de -0,7 V vs. Ag/Ag₂SO₄ est de 195 F.g⁻¹_{carbone}. Ces résultats indiquent que l'addition d'un volume mineur de plomb à la matrice de carbone ne change pas significativement la structure et le fonctionnement de la double couche du carbone activé, mais qu'il impacte sensiblement les cinétiques du mécanisme de production d'hydrogène à cause de l'adsorption d'espèces Pb(II). Cela peut être conclu de la comparaison, pour les deux types d'électrodes négatives, de la courbe du potentiel de la plaque négative en fonction de l'état de charge (encart de la Figure 4-7b). Tandis que les courbes de décharge sont assez similaires, la courbe de charge de l'électrode négative plomb-carbone montre une polarisation nettement plus rapide.





Figure 4-7 : Evolution de la tension et du courant d'une cellule plomb-carbone (C36, a).



Accumulateurs hautes performances de type plomb-étanche-AGM avec collecteurs innovants et flexibles

Figure 4-8 : Evolution du potentiel et de la capacité de l'électrode négative plomb-carbone en fonction du régime de courant, en décharge (a) et charge (b), de la cellule C36. Droites de Peukert (c) et rendement énergétique en fonction du facteur de charge (d) des cellules C34, C35 et C36.

Quand les cellules utilisant des électrodes négatives plomb-carbone sont déchargées avec des plus grandes densités de courant, les contributions du plomb et du carbone à la capacité de l'électrode diminuent de façon similaire (Figure 4-8a). La chute de la capacité rappelle celle des électrodes négatives carbone (Figure 4-5), ce qui est logique étant donné que le carbone est le composant majoritaire en termes de surface active. En revanche, l'ajout de plomb dans la matrice de carbone influence significativement le mécanisme de charge : l'électrode est polarisée plus rapidement, notamment après une décharge avec une densité de courant élevée. L'analyse du potentiel en circuit ouvert de la plaque négative (après décharge), indique qu'à part la plus grande surtension d'hydrogène il existe une autre raison pour la polarisation rapide de l'électrode durant la charge subséquente (encart de la Figure 4-8). C'est la teneur en plomb métallique dans l'électrode non-déchargé qui décale le potentiel en circuit ouvert vers des valeurs plus négatives. La comparaison entre le comportement en charge et en décharge des électrodes plomb-carbone (Figure 4-8a et b) montre que la quantité d'électricité correspondante à la période de charge, quand le potentiel d'électrode est plus négatif que le potentiel standard de l'électrode Pb/PbSO₄, est très largement supérieure à la capacité déchargée correspondante à l'oxydation du plomb (le potentiel de l'arrêt en début de décharge). Ce résultat suggère que la haute teneur en carbone agit sélectivement sur le processus de décharge, limitant l'utilisation du plomb métallique.

Les performances en décharge ont également été analysées en utilisant l'équation de Peukert (Figure 4-8c). Les pentes observées sont très proches de celles des électrodes négatives carbones (Figure 4-6a). Au-delà de 60 mA.cm⁻² les points commencent à dévier de la courbe de tendance, ici sous forme de droite, mettant en exergue les limitations pratiques de ce type d'électrode aux hauts régimes. Un autre aspect étudié est la dépendance du rendement énergétique vis-à-vis de la densité de courant, pour les deux types de facteur de charge, qui est présentée dans la Figure 4-8d. On peut voir qu'après la soustraction de l'énergie correspondante au mécanisme de dégazage les valeurs sont légèrement inférieures à celles des électrodes négatives carbones (Figure 4-6). Cette différence peut être associée à une plus grande surtension d'hydrogène, causée par l'ajout de plomb dans la matrice de carbone.

La dernière donnée obtenue à partir de ces figures est que l'addition de 1 ou 2 % de silice pyrogénée dans l'électrolyte n'impacte par de façon notable le fonctionnement d'une électrode négative plomb-carbone (C34 et C35, Figure 4-8c et d).

VI. Voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance d'une électrode plomb-carbone.

L'interaction entre le plomb et le carbone dans les cellules employant des électrodes négatives plomb-carbone a été étudiée plus finement par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance. La voltampérométrie cyclique a été réalisée avec un balayage linéaire de la tension cellule entre 0,7 V et 2,3 V, pour des vitesses de balayage allant de 1 à 50 mV.s⁻¹ et un suivi continu des potentiels d'électrodes. Ce suivi permettant d'exclure l'impact de la plaque positive et donc d'obtenir uniquement les voltampérogrammes caractérisant le fonctionnement de la plaque négative. La Figure 4-9 présente les résultats obtenus à 1 mV.s⁻¹, commençant à l'état complètement chargé de la cellule. Les cycles de voltampérométrie ont été répétés 9 fois dans le but d'obtenir des données stables et répétables.

Après les 3-4 premiers cycles le ratio entre la charge anodique et cathodique d'un même cycle excède 0,99, ce qui indique que la réaction irréversible d'électrolyse de l'eau devient minimale. Le courant négatif durant la voltampérométrie correspond au mode de décharge de la cellule, le courant positif correspondant lui au mode de charge. La partie « décharge » du premier cycle du voltampérogramme permet de distinguer clairement deux réactions électrochimiques différentes. La première commence à -1 V vs. Ag/Ag₂SO₄, ce qui correspond précisément au potentiel d'équilibre de l'électrode Pb/PbSO₄. Vers -0,7 V vs. Ag/Ag₂SO₄, un second pic plus large et intense débute, ce qui correspond au potentiel d'équilibre de l'électrode H₂/H⁺. Trois différents processus peuvent être distingués durant la partie « charge » des voltampérogrammes. Le premier plateau de courant de charge, qui commence rapidement après le changement de signe de la vitesse de balayage, peut être associé à la recharge de la double couche électrique. Le second plateau est atteint à -0,8 V vs. Ag/Ag₂SO₄, il peut être relié à la formation d'atomes H_{ad}, si on prend en compte les effets de surtension typiques des réactions de l'électrode d'hydrogène se

déroulant sur des substrats non catalytiques. Pour des potentiels inférieurs à -0,95 V vs. Ag/Ag₂SO₄, il y a une augmentation rapide du courant de charge, indiquant le début de la réduction du sulfate de plomb en plomb métallique, qui procède avec une légère surtension. La comparaison entre le premier et le neuvième cycle de voltampérométrie montre que l'intensité du pic de décharge correspondant à l'oxydation des atomes H_{ad} stockés diminue trois fois environ, tandis que celui de l'oxydation du plomb métallique du PbSO₄ change à peine. Cela signifie que le mécanisme de stockage de l'hydrogène dans le carbone activé est plus susceptible à la surtension appliquée que l'électrode Pb/PbSO₄, autrement dit la réversibilité et l'acceptance de charge de cette dernière sont bien plus grandes.



Figure 4-9 : Voltampérométrie cyclique (a) et spectres d'impédance à l'état chargé (b) et déchargé (c et d) d'électrodes « plomb-carbone » opérant dans l'acide sulfurique avec (C34) et sans (C36) f-SiO₂ (2%m). Les nombres placés à côté des données correspondent à la fréquence (Hz).

Les deux réactions faradiques, qui se déroulent à la plaque négative durant la voltampérométrie, rendent difficile l'évaluation quantitative de la capacitance par cette méthode. Ce problème peut être surmonté par l'emploi de la spectroscopie d'impédance, dont les résultats apparaissent dans les Figure 4-9b-d. Pour une étude plus complète de la double couche, les données d'impédance sont présentées sous deux formes. D'une part sous forme de diagramme de

Nyquist et d'autre part de manière à avoir la partie réelle de la capacitance tracée en fonction de la partie réelle de l'impédance, où la partie réelle de la capacitance complexe est calculée à partir de la part imaginaire de l'admittance complexe *Im Y* (Ohm) et de la fréquence angulaire ω (s⁻¹) :

$$\operatorname{Re} \underline{C} = \frac{\operatorname{Im} Y}{\omega} = \frac{-Z}{\omega (Z'^2 + Z''^2)}$$
(4.5)

Cette approche a été introduite il y a 10 ans par Kurzweil et Fischle comme une méthode rapide d'analyse de systèmes électrochimiques [25]. Ces auteurs ont démontré que dans le cas de supercondensateurs, les valeurs de Re <u>C</u> à faibles fréquences (<0,1 Hz) sont très proches des mesures de capacitance obtenues à partir de cycles galvanostatiques.

Le diagramme de Nyquist de cellules à l'état complétement chargé est constitué d'un arc capacitif incomplet (Figure 4-9b). Ce type de spectre d'impédance est typique d'une réaction faradique avec une résistance de transfert de charge considérable. Puisque le potentiel en circuit ouvert de l'électrode est bien en dessous du potentiel d'équilibre de l'électrode d'hydrogène, la résistance de transfert de charge observée peut être associée à la production d'hydrogène. Les valeurs de capacitance réelle à 10 mHz sont de 12 F.g⁻¹_{carbone} pour la cellule C36 et 14 F.g⁻¹_{carbone} pour la cellule C34. Ces valeurs sont inférieures d'une décade à celles observées durant le cyclage galvanostatique.

Quand les électrodes sont déchargées jusqu'à 0 V vs. Ag/Ag₂SO₄, leur impédance à faible fréquence diminue d'une décade (Figure 4-9c), tandis que leur résistance ohmique augmente légèrement de 33 à 40 m Ω . Le diagramme de Nyquist de l'électrode négative utilisée dans la cellule sans silice pyrogénée (C36) est constitué d'un arc moyenne fréquence relatif à la résistance de pore de l'électrode, et d'une partie basse fréquence quasi-verticale relative à la capacitance de la double couche, ce qui correspond bien à la forme du spectre d'impédance des électrodes supercapacitives en carbone activé étudiées dans la littérature [26,27]. La présence de silice pyrogénée a un impact sélectif sur la partie basse fréquence du diagramme de Nyquist (C36). Cet effet peut être expliqué par la diffusion qui est freinée par la viscosité augmentée de l'électrolyte. L'analyse de la partie réelle de la capacitance complexe de l'électrode négative complètement déchargée donne des valeurs de capacitance égales à 141 F.g⁻¹_{carbone} pour la cellule C34 et 201 F.g⁻¹_{carbone} pour la cellule C36, à une fréquence de 10 mHz. Les mesures de spectroscopie d'impédance à EDC = 0 % ont été répétées après une longue période en circuit ouvert de 65 h. Les résultats correspondants sont présentés dans la Figure 4-9d. La forme des deux types de diagrammes (Nyquist et Re $\underline{C} = f(Z')$) reste la même, mais l'impédance globale des électrodes augmente légèrement. Les valeurs de la partie réelle de la capacitance complexe diminuent, 73 $\text{F.g}_{\text{carbone}}^{-1}$ pour la cellule C34 et 82 $\text{F.g}_{\text{carbone}}^{-1}$ pour la cellule C36 à la fréquence de 10 mHz sélectionnée. Cette variation de la capacitance mesurée par impédance est en accord avec les résultats de l'analyse des courbes de charge/décharge (110 $\text{F.g}_{carbone}^{-1}$). Elle peut être reliée aux changements dans la distribution de la concentration locale des ions dans les pores du carbone activé. Les plus grandes valeurs de capacitance observées peu de temps après la fin de la

décharge peuvent en effet être expliquées par la saturation des plus petits pores de la MAN par des ions H⁺ formé par oxydation des atomes H_{ad}. Quand l'électrode reste en circuit ouvert pendant une longue période, la concentration locale ionique devient plus homogène. Cela signifie qu'une partie des ions H⁺ de la couche de Helmholtz, faisant partie de la double couche (en prenant en compte la grande concentration en électrolyte dans les cellules, la structure de la double couche peut être simplifiée en un condensateur plan), sont remplacés par des ions HSO₄. Autrement dit, l'électrode approche son potentiel à charge nulle, ce qui explique la diminution de la capacitance de la double couche. Cette approche peut en outre expliquer les valeurs anormalement faibles de capacitance des électrodes complètement chargées (12-14 F.g⁻¹_{carbone}). Dans cet état, une grande part de la surface du carbone est recouverte par des atomes H_{ad}. Puisque ces derniers sont électriquement neutres, cette partie de la surface ne sera pas capable de fonctionner avec la même capacitance. La comparaison des données d'impédance à EDC égal à 0 et 100 % montre aussi qu'il n'y a pas de phénomène de passivation. Ce dernier résultat permet de faire l'hypothèse que la faible utilisation du plomb dispersé dans la MAN est causée en premier lieu par l'encapsulation du plomb métallique par des particules de carbone et des cristaux de sulfate de plomb, mais également par l'adsorption de l'expandeur (Vanisperse A) à la surface du carbone activé durant la préparation des pâtes.

VII. Cyclage en état de charge partiel à haut régime de cellules plombcarbone.

Le cyclage en état de charge partiel à haut régime, ou micro-cyclage consiste en l'alternance de périodes de charge et de décharge, de durées identiques ou presque, ayant la même densité de courant et commençant à un état de charge donné. La valeur initiale de l'EDC, et sa variation, correspondent à différentes applications de stockage d'énergie telles que les batteries de démarrage ou de voitures hybrides (de micro-hybride à totalement hybride), les systèmes de stockages autonomes ou encore les réseaux connectés. Puisque l'objectif est d'étudier l'interaction entre le plomb et le carbone activé à l'intérieur de l'électrode, l'état de charge a été maintenu entre 95 et 100 %, en utilisant le régime 5*C* réel déterminé avec la droite de Peukert (Figure 4-8c). Les valeurs de densité de courant calculées sont de 9,1 mA.cm⁻² pour la cellule C35 et 10,4 mA.cm⁻². La durée de la décharge est de 36 s tandis que celle de la charge est de 36,36 s. De cette manière le facteur de charge durant le micro-cyclage est fixé à 101 %, afin d'éviter la sulfatation prématurée de l'électrode positive. Chaque charge/décharge est suivie d'une étape de repos en circuit ouvert de 10 s. En prenant en compte les résultats tracés dans la Figure 4-8a, on peut considérer que le profil de micro-cyclage impacte sélectivement la partie Pb/PbSO₄ de l'électrode plomb-carbone.

L'évolution de la tension à la fin de la charge partielle et de la décharge partielle, ainsi que le rendement énergétique correspondant à chaque microcycle (µ-cycle), sont présentés dans les Figure 4-10a-c. Puisque la profondeur de décharge est de 5 %, 20 µ-cycles représentent un cycle complet, ou « cycle équivalent ». Les résultats montrent qu'immédiatement après le début du micro-cyclage la tension cellule de fin de charge est de 2,7 V, cependant elle chute rapidement vers 2,4-2,5 V après moins de 10 cycles équivalents. Le rendement énergétique a le même comportement, atteignant un plateau d'environ 85 % avant de décliner lentement au fur et à mesure du micro-cyclage. Les niveaux de rendement énergétique observés sont nettement supérieurs à ceux obtenus durant le cyclage profond (Figure 4-6b et Figure 4-8d). Ce résultat peut être expliqué par la réversibilité de l'électrode Pb/PbSO4, qui est bien supérieure à celle de l'électrode d'hydrogène. La comparaison des potentiels d'électrodes au commencement du micro-cyclage, présentée dans la Figure 4-10d, montre que les pertes d'énergie sont plutôt liées aux cinétiques de l'électrode positive durant l'étape de charge. Le fonctionnement de l'électrode négative se déroule lui avec une faible surtension et la chute ohmique relative à la résistance interne est d'environ 30 mV à l'application de la densité de courant. On peut noter qu'à la fin de l'étape de charge apparait une surtension sur l'électrode négative, probablement liée à la production d'hydrogène (on approche de l'état complètement chargé), qui contribue faiblement à la perte d'énergie. La cyclabilité des cellules C35 et C36 est limitée à 700-800 cycles équivalents. L'analyse des potentiels d'électrodes présentés dans la Figure 4-10e montre que durant le microcyclage l'électrode positive devient l'électrode limitante de la cellule. La dégradation de cette électrode correspond à une perte d'utilisation de la matière active sans aucune indication d'augmentation de la résistance du collecteur de courant, autrement dit la passivation du titane ne peut être considérée comme étant à l'origine de cette défaillance. A cause de la diminution de l'utilisation de la matière active, l'électrode positive commence à être profondément déchargée, formant d'abord du PbSO₄ puis des espèces hautement résistives PbO_n (ces deux phénomènes étant séparés par une inflexion du potentiel pendant décharge partielle). Le PbOn est ensuite oxydé en PbO₂ au début de la charge partielle. En revanche, la durée du micro-cyclage des cellules utilisant un électrolyte dopé avec 2 %m de silice pyrogénée est limitée par la sulfatation de l'électrode négative, comme l'illustre la cellule C34 (Figure 4-10f). Durant les trois premières séquences de micro-cyclage, une simple recharge de 6 h à courant constant/tension constante permet d'effectuer entre 700 et 800 cycles équivalents.



Figure 4-10 : Evolution du rendement énergétique et des tensions de fin de charge et décharge des cellules C34, C35 et C36, employant des électrodes négatives plomb-carbone durant le micro-cyclage à 9,1 mA.cm⁻² (a), 11,4 mA.cm⁻² (b) et 10,4 mA.cm⁻² (c). Courbes de la tension et des potentiels d'électrodes au cycle équivalent 100 (d) et 685 (e) de la cellule C36, et au cycle équivalent 1715 (f) de la cellule C34.

L'analyse des potentiels d'électrodes de la courte 5^{ème} séquence de micro-cyclage et des quelques cycles de contrôle a cependant indiqué une défaillance de la plaque positive. Cette défaillance est similaire à celle évoquée précédemment pour les cellules C35 et C36, c'est-à-dire la perte d'utilisation de la MAP (Figure 4-10e). Suite à cela, la cellule C34 a été laissée en circuit ouvert à 25 °C pendant un mois. Durant cette période, une grande partie de l'eau de la cellule s'est évaporée, entrainant la formation d'un électrolyte plus concentré sous forme d'un gel dense

et dur au niveau du bloc actif de la cellule. Après cela, le niveau d'électrolyte a été refait en ajoutant de l'eau déionisée et la cellule a été rechargée à faible courant (0,05*C*), ce qui a laissé le temps d'homogénéiser l'électrolyte. Le cyclage de contrôle a ensuite été répété, et de manière surprenante la capacité s'est améliorée, comme l'illustre l'augmentation de la durée de la décharge (Figure 4-11a-c). Pour information, la capacité a même légèrement dépassé la capacité initiale de la cellule. Ce phénomène est en partie dû à la légère augmentation de l'utilisation du plomb de la NAM, la capacité de stockage d'hydrogène restant stable. Mais la récupération de l'utilisation de l'utilisation de la matière active positive est la principale cause de cette régénération.

Les mécanismes de vieillissement de la cellule C34 ont été étudiés plus spécifiquement avec la spectroscopie d'impédance. Les spectres de la plaque négative n'apparaissent pas ici car ils restent pratiquement inchangés tout au long du cyclage, ce qui confirme au passage que cette électrode n'est pas significativement impactée par le vieillissement. En revanche, l'impédance de la plaque positive subit une évolution corrélée aux changements de capacité de l'électrode (Figure 4-11d et e). On peut s'apercevoir que la récupération de la capacité, obtenue grâce à l'assèchement de l'électrolyte (après la 4^{ème} séquence), est accompagnée d'une réduction significative de l'impédance. Ceci concorde bien avec l'augmentation du rendement énergétique dans la dernière séquence de micro-cyclage. La valeur de la partie réelle de la capacitance complexe de la plaque positive à 100 mHz après la régénération de la capacité est légèrement supérieure (52 F) aux valeurs correspondantes aux mesures faites au début des tests (34 F) et à la fin des expérimentations (33F). Ces valeurs sont comparables à l'estimation de la capacitance de la double couche de plaques positives conventionnelles obtenue avec le circuit équivalent correspondant au spectre d'impédance [28]. La Figure 4-11f montre que la décharge complète de cette cellule entraine une augmentation modérée de l'impédance de la plaque positive dans le cas où cette dernière n'est pas l'électrode limitante. Quand la plaque positive devient l'électrode limitante, ce qui est le cas après la défaillance de cette dernière, son impédance une fois déchargée (EDC = 0 %) augmente de plus d'une décade. Le changement est également accompagné d'un changement de la forme du diagramme de Nyquist, qui passe de celle d'une électrode limitée par la diffusion (donnés signalées par « avant micro-cyclage » et « après régénération ») à celle d'une électrode passivée (« fin µ-cyclage »). Tandis que le premier type de diagramme de Nyquist est plutôt typique d'une électrode poreuse avant ses pores « bouchés » par des cristaux isolants de PbSO₄ empêchant le transport ionique, le second type de Nyquist est observé quand l'électrode de PbO2 est déchargée via un mécanisme réactionnel solide-solide menant à la formation de PbO_n hautement résistifs (1<n<1,6) [19,20,29,30]. La présence de cette phase est indiquée par le pic du potentiel de la plaque positive au début du processus de charge, qui correspond à l'oxydation du PbO_n en PbO₂ (Figure 4-11c). Les mesures d'impédance permettent de conclure que le collecteur de courant positif reste stable, sans aucune indication de passivation du déployé.



Figure 4-11 : Evolution du courant et de la tension (a), des potentiels d'électrodes (b et c) de la cellule C34 durant les cycles de contrôle, effectué après la fin de la 4^{ème} séquence de micro-cyclage et après la récupération de la capacité de la cellule. Comparaison des spectres d'impédance de l'état chargé (d et e) et déchargé (f), après la récupération de la capacité et après la fin de la dernière séquence de micro-cyclage de l'électrode positive.

L'ensemble des résultats relatifs au fonctionnement de l'électrode positive permet de supposer que la régénération de la capacité après l'assèchement de l'électrolyte est due à la reconsolidation de la structure du PbO₂ qui agit à l'inverse du processus de ramollissement causé par le cyclage de l'électrode. Cette hypothèse est soutenue par l'étude de Meissner et Voss [31].

VIII. Bilan de l'étude et perspectives.

Cette partie s'est focalisée sur l'électrochimie de plaques négatives composée de matières actives composées de carbone et de carbone ayant une faible quantité de plomb dispersée dans sa matrice. Les résultats du cyclage (profond, en état de charge partiel), de la voltampérométrie cyclique et de la spectroscopie d'impédance électrochimique, ont montré que le mécanisme préférentiel de stockage d'énergie de ces électrodes négatives est basé sur le stockage réversible de l'hydrogène à l'intérieur des pores du carbone activé. La capacité de stockage d'énergie de ce dernier dépasse largement celle du stockage électrostatique relatif à la charge/décharge de la double couche électrique.

Quand une petite quantité de plomb est introduite dans la matrice de carbone activé composant la MAN, son taux d'utilisation est étonnamment bas (environ 7 %), avec une tendance à augmenter légèrement après un cyclage prolongé en état de charge partiel. Malgré la faible utilisation du plomb, le rendement énergétique des cellules utilisant des électrodes négatives plomb-carbone cyclant en état de charge partiel s'avère être important (environ 85 %), ce qui indique une très bonne acceptance de charge du système Pb/PbSO₄. On peut donc conclure que la haute teneur en carbone inhibe sélectivement la réaction de formation du PbSO₄, c'est-à-dire la décharge du système Pb/PbSO₄.

Le cyclage sur une longue période ainsi que les tests de micro-cyclage ont montré que la durée de vie de ces batteries couches minces est limitée par la dégradation de la matière active positive. L'addition de silice pyrogénée augmente considérablement la cyclabilité de l'électrode positive, permettant de dépasser les 3000 cycles équivalents en cyclage partiel. L'évolution de l'impédance des électrodes tout au long du cyclage a montré que les collecteurs de courant alternatifs composés d'une feuille de graphite ou d'un déployé de titane expansé restent stable. Ce qui prouve que les modes de défaillances relatifs aux problèmes de corrosion sont efficacement éliminés pour cette technologie. Les résultats du cyclage avec différentes densités de courant ont mis en évidence qu'un ratio massique entre le PbO₂ et le titane égal à 5/1 permet un fonctionnement à haut régime avec un rendement énergétique acceptable.

La suite de l'étude de ce système s'est donc naturellement portée sur l'optimisation du ratio entre le plomb et le carbone dans la MAN, afin d'améliorer l'utilisation du plomb et surtout le maintien de cette dernière.

IX. Références du chapitre.

- M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/ acid batteries, J. Power Sources. 64 (1997) 147–152.
- [2] P.T. Moseley, D.A.J. Rand, K. Peters, Enhancing the performance of lead-acid batteries with carbon In pursuit of an understanding, J. Power Sources. (2015). DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.07.009.
- [3] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova, Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries, J. Power Sources. 191 (2009) 58–75. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.11.056.
- [4] L.T. Lam, N.P. Haigh, C.G. Phyland, D.A.J. Rand, US Patent 8 232 006, 2012.
- [5] A. Cooper, J. Furakawa, L. Lam, M. Kellaway, The UltraBattery A new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage, 188 (2009) 642–649. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.11.119.
- [6] A.I. Belyakov, O.G. Dashko, V.A. Kazarov, S.A. Kazaryan, S.V. Litvinenko, V.I. Kutyanin, P.A. Schmatko, V.I. Vasechkin, J.M. Vol'fkovich, US Patent 6 195 252, 2001.
- [7] Y.M. Vol'fkovich, T.M. Serdyuk, Electrochemical Capacitors, Russ. J. Electrochem. 38 (2002) 935–958.
- [8] E. Buiel, E. Dickinson, A. Stoermer, S. Schaeck, "Dynamic charge acceptance of lead-acid batteries in micro hybrid board net", Proceedings of the 12th Europoean Lead Battery Conference, Istanbul, Turkey, in: n.d.
- [9] V. Dantam, "PbC battery powered class 8 and the engineering of the class 8 hybrid", Greater Indiana Clean Cities Coalition workshop on electric, plug-in hybrid electric, heavy duty hybrid vehicles, Indianapolis, USA, in: n.d.
- [10] H. Bode, Lead-acid batteries, John Wiley & Sons, Inc., London, 1977.
- [11] P. Faber, D.H. Collins (Ed), power Sources, vol. 4, Oriel press, Newcastle upon Tyne, in: D.H. Collins (Ed.), Power Sources 4, Power Sour, 1974: pp. 525–538.
- [12] M. Inai, C. Iwakura, H. Tamura, The improvement of the characteristics of DSA type positive grids in lead-acid batteries by surface treatment of the titanium base, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 745–751. DOI : 10.1007/BF00614969.
- [13] I. Kurisawa, K. Fujita, M. Shiomi, S. Osumi, K. Matsui, Study of an advanced VRLA battery with titanium electrode, in: Telecommun. Energy Conf. 2009, IEEE 30th Int. INTELEC, 2009: pp. 1–6.
- [14] N. Yu, L. Gao, S. Zhao, Z. Wang, Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO2/AC hybrid capacitor, 54 (2009) 3835–3841. DOI : 10.1016/j.electacta.2009.01.086.
- [15] C. Zhang, K.B. Hatzell, M. Boota, B. Dyatkin, M. Beidaghi, D. Long, W. Qiao, E.C. Kumbur, Y. Gogotsi, Highly porous carbon spheres for electrochemical capacitors and capacitive flowable suspension electrodes, Carbon N. Y. 77 (2014) 155–164. DOI : 10.1016/j.carbon.2014.05.017.
- [16] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, Enhancement of reversible hydrogen Capacity into activated carbon through Water Electrolysis, Electrochem. Solid State Lett. 4 (2001) a27– a29. DOI: 10.1149/1.1346896.

- [17] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials, Appl. Phys. A. 78 (2004) 981–987. DOI: 10.1007/s00339-003-2418-8.
- [18] F. Béguin, K. Kierzek, M. Friebe, A. Jankowska, J. Machnikowski, K. Jurewicz, E. Frackowiak, Effect of various porous nanotextures on the reversible electrochemical sorption of hydrogen in activated carbons, Electrochim. Acta. 51 (2006) 2161–2167. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.086.
- [19] D. Pavlov, G. Petkova, M. Dimitrov, M. Shiomi, M. Tsubota, Influence of fast charge on the life cycle of positive lead-acid battery plates, J. Power. 87 (2000) 39–56.
- [20] D. Pavlov, G. Petkova, Phenomena that timit the capacity of the positive lead acid battery plates I. The charge potential transient as an indicator of positive plate state of charge and state of health, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A644–A653. DOI : 10.1149/1.1468644.
- [21] W. Zhang, H. Lin, H. Lu, D. Liu, J. Yin, Z. Lin, On the electrochemical origin of the enhanced charge acceptance of the lead-carbon electrode, J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain. 3 (2015) 4399–4404. DOI: 10.1039/C4TA05891G.
- [22] K.Y. Lee, H. Qian, F.H. Tay, J.J. Blaker, S.G. Kazarian, A. Bismarck, Bacterial cellulose as source for activated nanosized carbon for electric double layer capacitors, J. Mater. Sci. 48 (2013) 367–376. DOI : 10.1007/s10853-012-6754-y.
- [23] D.P. Boden, D. V Loosemore, M.A. Spence, T.D. Wojcinski, Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation, J. Power Sources. 195 (2010) 4470– 4493. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2009.12.069.
- [24] D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev, Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part II. Effect of carbon additives on the processes of charge and discharge of negative plates, J. Power Sources. 195 (2010) 4444. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2009.12.132.
- [25] P. Kurzweil, H.J. Fischle, A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy, J. Power Sou. 127 (2004) 331–340. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2003.09.030.
- [26] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, J. Power Sources. 101 (2001) 109–116.
- [27] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance, J. Power Sources. 158 (2006) 765–772. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2005.09.008.
- [28] A. Kirchev, A. Delaille, M. Perrin, E. Lemaire, F. Mattera, Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications Part II. Impedance of the positive plate revisited, J. Power Sources. 170 (2007) 495–512. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.03.045.
- [29] A. Oury, A. Kirchev, Y. Bultel, Potential response of lead dioxide/lead(II) galvanostatic cycling in methanesulfonic acid: a morphologico-kinetics interpretation, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) 148–154. DOI: 10.1149/2.025302jes.
- [30] A. Oury, A. Kirchev, Y. Bultel, E. Chainet, PbO₂/Pb²⁺ cycling in methanesulfonic acid and mechanisms associated for soluble lead-acid flow battery applications, Electrochim. Acta. 71 (2012) 140–149. DOI : 10.1016/j.electacta.2012.03.116.
- [31] E. Meissner, E. Voss, Reversible capacity decay of positive electrodes in lead/acid cells, J. Power Sources. 33 (1991) 231–244.

CHAPITRE 5 : Optimisation de l'électrode négative plomb-carbone.

I. Objectif et gamme de ratios testés.

Le but initial de l'inclusion de carbone activé dans la matière active négative est l'augmentation de l'utilisation du plomb, et le maintien de cette dernière. Les plaques plombcarbone avec une grande quantité de carbone (57,7 %m) étudiées précédemment montrent une utilisation du plomb très faible. Une large gamme de fraction de carbone, allant de 29 à 3,3 %m, a donc été testée pour déterminer la quantité pour laquelle l'utilisation est optimale. A noter que de la silice pyrogénée est ajoutée dans l'électrolyte (2 %m) pour gélifier ce dernier et augmenter la cyclabilité de l'électrode positive (plus particulièrement en micro-cyclage).



II. Impact de la fraction de carbone sur la formation et le rodage. II.1. Formation.

Figure 5-1 : Evolution du potentiel de l'électrode négative durant la formation, avec différents ratios de carbone.

La formation d'une électrode négative sans et avec une grande quantité de carbone a déjà permis d'établir que le carbone n'influe pas vraiment sur les mécanismes mis en jeu. C'est pourquoi ils ne seront pas détaillés ici. En revanche, il a été vu que la polarisation de l'électrode diminue lorsque le carbone est majoritaire. Pour vérifier que ce résultat est toujours valide quand le carbone est minoritaire, il faut comparer le potentiel d'une électrode avec une quantité de carbone inférieure à 57,7 %m mais toujours importante (C10, 14,5 %m), et celui d'une autre utilisant une quantité relativement faible (C25, 3,2 %) (Figure 5-1). Pour rappel, les profils des cellules C30 et C36 apparaissent dans l'encart de cette figure (100 et 57,7%m de carbone respectivement). On peut voir que les profils présentés suivent la même tendance : la diminution du carbone implique une augmentation de la polarisation. Cette dernière favorise le dégazage, ce qui perturbe la fin de la formation. Cependant, la diminution de la quantité de carbone est préférable car une formation incomplète peut être palliée par le rodage, contrairement à la perte d'utilisation du plomb liée à une trop grande fraction de carbone.



II.2. Rodage.

Figure 5-2 : Evolution du courant, de la tension (a) et des potentiels d'électrodes (b) des cellules C11 (17 %m) et C24 (4,9 %m) durant les 5 premiers cycles.

CHAPITRE 5 : Optimisation de l'électrode négative plomb-carbone

Cette partie s'intéresse seulement au plomb et à son utilisation. Pour cette raison, l'algorithme de cyclage est similaire à celui des cellules témoins, avec une tension de fin de décharge fixée à 1,8 V et un régime de décharge de 0,05C. Il y a cependant deux différences dans le protocole. La première étape de charge galvanostatique utilise désormais un courant correspondant au régime 1*C*, contre 0,2C précédemment. Ce fort régime permet d'assurer l'oxydation de la couche résistive de PbO_n, et par la même occasion d'augmenter le caractère abusif et la rapidité de la charge. La deuxième modification est le temps de repos qui passe de 30 à 60 min. Avec seulement 30 min de repos, la concentration est loin d'être homogénéisée, le potentiel des électrodes est donc légèrement polarisé. Cette polarisation est suffisante pour masquer la présence du coup de fouet en début de décharge. Or ce phénomène est un marqueur de charge complète, et son absence peut amener à augmenter la surcharge inutilement. Le passage de 30 à 60 min semble donc un compromis acceptable pour laisser du temps aux électrodes de se rapprocher de l'état d'équilibre tout en l'empêchant de l'atteindre pour maintenir le caractère faiblement abusif du cyclage.

Comme pour la formation, l'impact de la fraction de carbone sur le rodage a été déterminé en utilisant deux fractions de carbone parmi les plus extrêmes de la gamme testée. Les cellules C11 et C24, qui ont respectivement une fraction de carbone de 17 et 4,9 %m dans la MAN, ont été sélectionnées (Figure 5-2). Le profil de tension de la cellule C11 (Figure 5-2a) montre une formation qui semble optimale, l'utilisation maximale étant atteinte dès la deuxième décharge (durée la plus longue des cinq cycles). Cette observation est confirmée par l'étude des potentiels d'électrodes (Figure 5-2c), qui montre que l'électrode négative est bien l'électrode limitante dès le premier cycle. Cependant, un régime de décharge de 0,05C doit théoriquement mener à une durée de décharge de 20 h, or le profil de tension montre que cette durée ne dépasse pas les 9 h. Les performances maximales d'une électrode avant une grande fraction d'additifs carbonés sont donc atteintes rapidement mais ce résultat est tempéré par la faible utilisation. Ces données confirment l'utilisation insuffisante (7 %) du plomb des électrodes contenant 57,7 %m de carbone. Les profils de la cellule C24, présentés dans les Figure 5-2b et d, montrent que la plaque positive n'est pas complètement formée puisqu'elle est limitante lors du premier cycle, ce qui explique la présence du pic d'oxydation du PbO_n. Il suffit cependant d'une seule charge pour qu'elle soit formée, du moins suffisamment pour que sa capacité soit supérieure à celle de la plaque négative. Cette dernière montre dès les premiers cycles ses performances maximales, avec des durées de décharge de l'ordre de 30 h qui laissent présager une excellent utilisation. Le raccourcissement régulier de l'étape à tension constante traduit un changement des paramètres physiques d'une ou des deux matières actives formées. La Figure 5-2d montre que c'est le profil en charge de la plaque négative qui se modifie au cours du cyclage. L'utilisation semblant déjà maximale dès les 2-3 premiers cycles, l'hypothèse la plus logique est que durant les premières charges une partie de plus en plus grande de la matière active se reforme sur la surface du carbone activé, qui finit par faire partie intégrante du squelette de cette dernière [1,2]. La conductivité du carbone étant supérieure à celle du sulfate de plomb, cela explique la meilleure acceptance de charge. De même, le fait qu'une partie de la matière active se charge et se décharge à la surface du carbone activé, et non à la surface du plomb et des cristaux de sulfate résiduels, permet de maintenir plus longtemps la surface active, et donc améliore la cyclabilité.

L'amélioration de l'acceptance de charge, signalée par la réduction du plateau à tension fixe, est également visible pour cellule C11 (Figure 5-2a). On peut supposer que la concentration en carbone est suffisante pour que le plomb soit éparpillé par agglomérats dans la matière active au lieu de former un squelette continu, le volume du carbone étant plus de quinze fois supérieur à celui du plomb très dense. Comme pour la cellule C36 (57,7 %m), le carbone doit inhiber la réaction électrochimique du carbone, en utilisant le courant pour stocker de l'hydrogène, charger sa double couche électrique et électrolyser l'eau.

L'évolution du facteur de charge et de la capacité déchargée normalisée par la masse de la MAN (Figure 5-3), confirme et complète les précédentes observations. Sous cette forme, on voit que la capacité maximale est atteinte dès le deuxième cycle pour les deux cellules. Cependant, celle contenant le plus de carbone (17 %m) montre une très faible utilisation de la matière active, qui se traduit par une capacité inférieure et un facteur de charge qui reste très élevé, environ 190 %. Celle contenant une quantité plus mesurée, 4,9 %m, montre une capacité spécifique supérieure à celle des cellules témoins, 174 contre 145 mAh.g_{MAN}. Contrairement aux cellules témoins, la capacité spécifique de la matière active de ces deux cellules se stabilise dans les dix premiers cycles, après avoir atteint la valeur maximale. Le carbone activé a donc bien un apport notable sur deux plans. Il améliore tout d'abord la formation, même si la polarisation de la plaque négative est plus importante pour une faible fraction de carbone. Dans un deuxième temps, il améliore le maintien de l'utilisation durant les premiers cycles.



Figure 5-3 : Capacité spécifique et facteur de charge des électrodes limitantes des cellules C11 et C24.

III. Fraction de carbone et utilisation de la matière active.

III.1. Utilisation maximale.

Les données précédentes ont mis en avant l'avantage de l'incorporation du carbone activé dans la matière active, notamment sur sa faculté à améliorer la capacité déchargée par le plomb durant les premiers cycles lorsqu'il est utilisé en faible quantité. Cette partie est consacrée à la détermination de ratio de carbone correspondant à la meilleure utilisation du plomb.



Figure 5-4 : Utilisation maximale à faible régime (0,05C) de la matière active négative en fonction de la fraction de carbone.

Les utilisations maximales obtenues pour chacune des fractions de carbone testées apparaissent dans la Figure 5-4. Les électrodes ont été conçues de manière à avoir une capacité théorique du même ordre de grandeur, pour éviter que l'épaisseur influe sur les résultats. Les utilisations ont toutes été atteintes dans les deux premiers cycles du rodage. L'utilisation maximale de la MAN d'une des cellules témoins ne contenant pas de carbone activé (C07) est également présentée, afin de permettre la comparaison. Il semble que la quantité de carbone en dessous de laquelle la réaction du plomb n'est pas inhibée se situe entre 17 et 9,3 %m. Dans cette gamme se situe donc la valeur limite qui différencie un squelette composé majoritairement de carbone ou de plomb. Pour une concentration égale ou inférieure à 9,3 %m, le carbone a un effet positif sur l'utilisation du plomb. La fraction massique de carbone qui exhibe la meilleure utilisation de la matière active est 4,9 %m, avec 71 %, les ratios proches ayant une utilisation maximale variant entre 68 et 70 %. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles des MAN sans carbone (environ 55 %). L'observation de l'utilisation maximale n'est cependant pas le seul paramètre à prendre en compte pour déterminer le meilleur ratio de carbone, la rétention de cette utilisation est également primordiale.

III.2. Rétention de la capacité et évolution en fonction du régime de décharge.

Les ratios pour lesquels l'utilisation du plomb est maximale ont été sélectionnés pour évaluer la rétention de ce paramètre durant les premiers cycles (Figure 5-5). La capacité spécifique du plomb, qui est de 259 mAh.g⁻¹, apparaît en rouge sur les figures et représente la valeur théorique de la capacité spécifique. On peut voir qu'après avoir atteint l'utilisation maximale, la capacité décroit lentement mais de façon régulière. Cette baisse d'utilisation est néanmoins beaucoup moins marquée pour la MAN ayant une concentration de carbone de 4,9 %m, qui montre une bonne rétention sur les 15 premiers cycles. Après une capacité initiale de 183 mAh.g⁻¹_{Pb}, qui correspond à une utilisation de 71 %, cette valeur diminue jusqu'à 146 mAh.g⁻¹_{Pb} (56 % d'utilisation). Pour les MAN sans carbone, les 10-15 cycles qui suivent l'utilisation maximale (\sim 55 %) voient l'utilisation chuter jusqu'à 40-45 %, et continue de diminuer par la suite, sans doute à cause de la compression. Malgré la baisse, l'utilisation de la MAN avec une fraction massique de carbone égale à 4,9 %m reste donc légèrement supérieure à la valeur maximale d'une MAN sans carbone.



Figure 5-5 : Evolution de la capacité spécifique de la MAN pour chaque concentration massique de carbone.

L'utilisation de la matière active négative à différent régimes est un autre paramètre à étudier pour vérifier que l'utilisation n'est pas seulement excellente lorsque le courant de décharge est faible. Les droites de Peukert des ratios montrant la meilleure utilisation initiale à faible régime apparaissent dans la Figure 5-6. Six régimes de décharge sont testés, dans une gamme allant de 0,05*C* à 3*C*. On remarque que tous les ratios testés montrent un coefficient de Peukert *n* assez proche et dans la gamme de 1,18-1,21, ce qui traduit une bonne rétention. Cette gamme est similaire à celle obtenue avec la plupart des cellules témoins (C01, C02, C04, C07) et inférieure aux valeurs obtenues pour des MAN ayant une grande fraction de carbone (environ 1,26, Figure 4-8c). Ce résultat prouve que le carbone ne se contente pas d'améliorer l'utilisation maximale mais également d'augmenter la capacité déchargée à haut régime. Ces valeurs sont malgré tout légèrement à tempérer, car il y faudrait d'un point de vue métrologique les résultats d'au moins trois électrodes ayant la même concentration de carbone afin de statuer de manière quantitative sur la rétention de l'utilisation. Nous avons déjà évoqué les raisons qui nous ont

empêchées de faire ce type d'étude : manque de voie, reproductibilité limité (à cause des nombreuses étapes de fabrication) et dégradation prématurée de quelques cellules. Nous avons néanmoins pu faire quelques doublons, comme l'illustre la Figure 5-6b. Cette dernière montre une légère mais notable variation du coefficient de Peukert, qui peut être due à une compression légèrement différente entre les deux cellules, et qui confirme que la répétabilité est perfectible.



Figure 5-6 : Courbes de Peukert de cellules ayant différentes fraction de carbone : 4,9 %m (a), 4,5 %m (b), 3,9 %m (c) et 3,3 %m (d).

IV. Impact de l'épaisseur.

Les données précédentes ont désigné la concentration optimale en carbone : 4,9 %m. Son coefficient de Peukert est parmi les plus faibles (1,19), mais c'est surtout son utilisation maximale et sa rétention durant les premiers cycles qui ont fait la différence. L'utilisation, bien que supérieure à l'objectif initial de 65 %, est néanmoins légèrement inférieure à l'objectif fixé (80-85 %). Une étude plus poussée portant sur l'impact de l'épaisseur a donc été réalisé avec cette fraction.


Figure 5-7 : Impact de l'épaisseur sur l'utilisation maximale à faible régime (0,05C) d'une MAN (C : 4,9 %m).

N'ayant pas un accès direct à la valeur de l'épaisseur, il a fallu déterminer un paramètre servant d'indicateur. La capacité théorique dépend de la masse de la MAN, donc du volume déposé. Pour s'approcher au maximum d'un indicateur d'épaisseur, il suffit de diviser cette capacité par la surface de l'électrode (27,5 cm²). Une partie des données confirment qu'une épaisseur plus fine mène à une augmentation nette de l'utilisation maximale, qui atteint 89 % pour l'électrode ayant une capacité théorique surfacique de 6,2 mAh.cm⁻² (Figure 5-7). Cependant, les électrodes négatives dont la matière active a une capacité théorique inférieure à 6,2 mAh.cm⁻² montrent une utilisation maximale qui diminue à nouveau. Deux phénomènes sont donc en compétition. Le premier, reliant la diminution de l'épaisseur à l'augmentation de l'utilisation maximale, a été abordé dans l'étude bibliographique et l'analyse des données des cellules témoins. Il s'agit de la diffusion à l'intérieur des pores qui peut devenir un facteur limitant à haut régime et/ou lorsque l'épaisseur est trop grande [3]. Le phénomène responsable de la chute de l'utilisation pour des épaisseurs très fines est très probablement physique. Il doit s'agir des microfissures présentes dès le premier cycle, et des pertes de contact entre de petites zones de la MAN et le collecteur, causées par ces fissures. Elles ont un impact marqué ici car l'épaisseur devient tellement fine que la moindre zone isolée fait perdre un pourcentage non négligeable de la capacité. Pour de plus grandes épaisseurs, les zones isolées dès le début du cyclage et les pertes de capacités associées sont négligeables au vu de la capacité totale disponible. A ce stade, la meilleure épaisseur est celle correspondant à une capacité théorique surfacique dans la gamme de 6,2-17,4 mAh.cm⁻². Dans cette gamme l'épaisseur est assez fine pour ne plus être limitée par la diffusion, tout en étant suffisamment grande pour atténuer l'impact des zones isolées par les microfissures.

La diminution de l'épaisseur joue donc sur l'utilisation maximale, en l'augmentant. Il est également nécessaire de vérifier si l'épaisseur a également une influence sur le maintien de l'utilisation durant les premiers cycles. Pour cela l'utilisation des cycles de rodage des cellules C14, C15 et C24 ont été tracées dans la Figure 5-8. On peut voir pour les trois cellules que la tendance est très similaire, avec une chute faible mais régulière de l'utilisation durant les premiers cycles, indiquant que l'épaisseur joue essentiellement sur l'utilisation et non sur le maintien de celle-ci. L'utilisation à faible régime restant quand même de l'ordre de 73 et 71 % après quinze cycles, respectivement pour la cellule C14 et C15. Ce résultat est logique puisque l'épaisseur n'influe pas sur la morphologie, seulement sur la quantité de matière active et la distance que doit parcourir l'acide pour atteindre les pores internes de la MAN.



Figure 5-8 : Evolution de l'utilisation durant les premiers cycles pour deux matières actives négatives (C14, C15) ayant la même concentration en carbone que la cellule C24 (4,9 %m) mais une épaisseur plus fine.

Les cellules fines montrant la meilleure utilisation initiale ont testé différents régimes de décharge afin de tracer les droites de Peukert (Figure 5-9). Le coefficient n est légèrement plus élevé que celui de la cellule plus épaisse (C24, 1,20), tout en restant à la valeur moyenne des VRLA. Pour information, la cellule VRLA-AGM⁷ testée par nos soins a montré, pour des régimes de décharge allant de 0,05C à 2C, un coefficient de Peukert de 1,31. Trois raisons peuvent expliquer l'augmentation légère du coefficient n pour les cellules C14 et C15. La première est qu'un régime de décharge supplémentaire a été testé, 5C. Rajouter un point supplémentaire correspondant à un haut régime augmente forcement la valeur du coefficient n. Cette influence a été évaluée en effectuant la régression linéaire uniquement sur les points correspondant à la gamme [0,05C;3C]. Elle donne respectivement pour les cellules C14 et C15 des valeurs de n égales à 1,24 et 1,23. Le régime de décharge supplémentaire joue donc, mais peu. La deuxième raison est l'inconvénient intrinsèque à la finesse de la MAN, à savoir le nombre limité des interconnections du squelette. Or les forts régimes produisent des cristaux de sulfate plus petits mais très nombreux qui couvrent la matière active plus rapidement qu'à faible courant. La difficulté du courant à accéder aux zones les plus éloignées des connectiques ou à celles peu interconnectées est donc exacerbée. La troisième raison, qui est certainement celle qui a le plus d'influence, est le fait que l'utilisation n'était pas complètement stabilisée au moment où

⁷ Batterie YUASA REC14-12 12 V 14 Ah.

le cyclage à différents régimes a été réalisé. L'utilisation à haut régime est donc inférieure à ce qu'elle aurait été en cas de stabilisation.



Figure 5-9 : Courbes de Peukert des cellules les plus fines avec une fraction de carbone de 4,9 %m (C14, C15).

Le fonctionnement en décharge/charge d'une électrode négative fine utilisant la meilleure fraction de carbone a aussi été étudié (Figure 5-10). Ceci afin de voir si l'optimisation, ainsi la modification du début de la charge, influent sur la polarisation. On peut voir sur le profil de la décharge (Figure 5-10a) que la polarisation devient notable à partir du régime 1C, avec environ 100 mV, et qu'elle augmente progressivement jusqu'à 400 mV à 5C. En comparant ces données avec celles d'une électrode négative des cellules témoins, on réalise que la polarisation est légèrement inférieure pour les cellules contenant du carbone, un peu moins de 100 mV à 3C (le régime 5C n'ayant pas été testé sur les cellules témoins). C'est sans aucun doute le carbone qui augmente la conductivité dans la MAN et donc explique cette diminution, déjà visible au moment de la formation. Le fait qu'elle ne soit pas très marquée est causé par carbone activé qui est moins conducteur que du graphite ou des fibres de carbone. La légère inflexion visible en fin de décharge à faible régimes semble être le signe d'une réaction parasite. Le potentiel de l'électrode, bien supérieur à -0,7 V vs. Ag/Ag₂SO₄ permet d'éliminer la décharge de l'énergie stocké sous forme d'hydrogène atomique. Une hypothèse développée par Rand dans les années 1980 explique ce phénomène [4]. Les faibles courants de décharge mènent à des cristaux de sulfates relativement peu nombreux mais gros, en comparaison de ceux formés à haut régime. Ces cristaux obstruent les pores de la matière active en fin de décharge et finissent par limiter la diffusion des ions HSO₄, tandis que les ions H⁺, moins grands, circulent facilement. Le pH peut donc localement devenir plus basique, et d'après les diagrammes de Pourbaix le plomb peut commencer à former du PbO.PbSO₄ (1BS). Cette phase étant réduite durant la charge suivante. On voit également que le potentiel de fin de décharge augmente pour les plus hauts régimes, ce qui traduit le fait que les plaques positives polarisent plus fortement que les négatives, ce qui est normal car le collecteur positif est par nature plus résistif que le négatif.



Figure 5-10 : Evolution du potentiel d'une électrode négative fine avec 4,9 %m de carbone (C15) durant la décharge à différents régimes (a), et durant la recharge (b) FC = 110 %.

En ce qui concerne la charge, le protocole est le même après chaque décharge (Figure 5-10b). Les couleurs servent ici à relier la charge au régime de décharge qui la précède. Les profils montrent un comportement similaire à celui des électrodes témoins, avec cependant une polarisation un peu plus rapide, ce qui est normal puisque le courant de l'étape galvanostatique initiale utilise désormais un courant correspond à un régime 1C au lieu de 0,2C. L'augmentation du régime n'est cependant pas préjudiciable, car l'acceptance de charge est sensiblement améliorée grâce à la présence de carbone activé. On note en effet la récupération de 74 et 90 % de récupération de la capacité déchargée une fois la tension limite atteinte (2,45 V), respectivement après une décharge à 0,05 et 5*C*. On note aussi la stabilisation du potentiel en fin de charge à 1,2 V vs. Ag/Ag₂SO₄, qui correspond à l'électrolyse de l'eau et qui indique la fin d'une charge complète ou quasi-complète avec un facteur de charge à 110 %. L'ajout de carbone activé augmente donc l'acceptance de charge, quel que soit le régime de décharge. Ce qui permet d'augmenter le régime de charge et d'accélérer la recharge. Ce paramètre est souvent décisif lors du choix d'un système de stockage.

V. Cyclabilité de la fraction optimale de carbone en cyclage profond.

V.1. Electrode avec une épaisseur optimale.

La cellule C15, l'une des deux cellules montrant les meilleures performances en termes d'utilisation, a été sélectionnée pour étudier l'évolution de ses performances lorsqu'elle n'est soumise qu'à du cyclage profond. Afin de mesurer l'impact du carbone activé sur le cyclage à long terme, l'évolution de l'utilisation de la MAN de cette cellule ainsi que d'une cellule qui n'en contient pas ont été tracées dans la Figure 5-11. Là encore le cyclage à faible régime a été privilégié. La comparaison des deux cellules permet dans un premier temps d'appréhender toutes les observations faites sur la première partie du cyclage. A savoir la formation améliorée et l'augmentation significative de l'utilisation engendrée par la combinaison de la faible épaisseur et d'un ratio optimal de carbone. Cependant, malgré le fait que la concentration de carbone utilisée

(4,9 %m) soit celle montrant la meilleure utilisation et le meilleur maintien de cette dernière durant les premiers cycles, on s'aperçoit qu'elle chute régulièrement jusqu'à se stabiliser vers 47 % au cycle 126. Cette chute régulière est certainement à l'origine de l'augmentation légère du coefficient de Peukert abordé précédemment (Figure 5-9). Le cyclage à différents régimes, permettant d'apprécier l'utilisation en fonction du régime, a été réalisé après la stabilisation de l'utilisation qui est visible entre les cycles 5 et 10. Il semble cependant que ce n'était qu'un palier, car peu après l'utilisation se remet à chuter, tout en restant assez importante. On note d'ailleurs qu'en début de vie, pour un régime 1C, l'utilisation gagne 10 %. Le fait d'avoir 47 % d'utilisation à faible régime après plus de 120 cycles reste malgré tout une donnée très positive. Cette valeur est proche des utilisations maximales de l'état de l'art des batteries VRLA [5,6], qui sont obtenues en début de vie et qui se dégradent par la suite. L'ajout de carbone activé augmente donc manifestement l'utilisation et remplit l'objectif fixé lors de son ajout à la matière active négative.



Figure 5-11 : Comparaison de l'évolution de l'utilisation de la MAN entre une cellule sans (C04) et avec carbone activé (C15).

V.2. Origine de la dégradation prématurée des performances.

On décèle une stabilisation de l'utilisation entre les cycles 100 et 120 (Figure 5-11), et on peut supposer que la cellule aurait pu continuer à fonctionner dans cet état pendant encore quelques dizaines de cycles au minimum. Toutefois, on voit qu'à partir du cycle 120 l'utilisation obtenue avec le régime 0,1C augmente, et finit par être supérieure à l'utilisation mesurée avec le régime inférieur, ce qui est aberrant. Afin de déterminer l'origine de ce phénomène, l'observation visuelle ainsi que le suivi des potentiels d'électrodes ont été regroupés dans la Figure 5-12. La

présente l'évolution du potentiel de l'électrode négative pendant la décharge à différents régimes, avant et après l'anomalie (Figure 5-12a), permet de voir pour les deux régimes une augmentation de la durée de la décharge, ainsi que la disparition de l'inflexion de fin de décharge (associé à la formation de 1BS). Le fait qu'il n'y ait plus qu'un seul plateau de potentiel laisse à penser que seule l'oxydation du plomb en sulfate de plomb a lieu. D'une manière ou d'une autre la matière active négative gagne donc en capacité et ce gain est directement relié à l'intensité du courant car l'utilisation obtenue à 0,1C est devenue nettement supérieure à 0,05C.



Figure 5-12 : Profils avant et après dégradation des potentiels d'électrodes en décharge (a). Observation post-dégradation des connectiques de la cellule C15 (d). Potentiels d'électrode en circuit ouvert avant (b et e) et après (c et f) dégradation des performances.

L'observation des connectiques, visibles dans la Figure 5-12b, montre que si les connectiques de l'électrode négative (câble bleu) restent intactes après plus de 180 cycles, ce n'est pas le cas de celles de l'électrode positive (câble rouge). Les plaques de cuivre, qui servent de support aux connectiques et qui sont placées sur la languette des électrodes, sont censées être protégées de l'acide et de ses vapeurs grâce à une gaine thermique dans laquelle est inséré un joint plastique. Or, si le joint n'est pas parfaitement réalisé, l'acide réussit à diffuser jusqu'au cuivre et l'attaque, ce qui s'est déroulé ici comme le montre l'état de la plaque de cuivre. L'autre indication étant la coloration légère de l'électrolyte en bleu et la présence de paillettes de cuivre qui surnagent à la surface de l'électrolyte. Cette dégradation est sans doute liée à l'anomalie détectée dans les capacités déchargées. Une fois que le nombre de paillettes est suffisant pour former une connexion physique assez large et peu résistive entre l'électrode positive et négative, la cellule est en court-circuit et ne fonctionne plus. C'est ce qui est arrivé après le cycle 181. Avant d'en arriver à ce point, on peut supposer que les paillettes ne forment qu'un contact de type dendritique, un micro court-circuit, entre les plaques. Ainsi, la réaction électrochimique peut en partie se dérouler, et le courant correspondant circuler sous forme ionique entre les électrodes. Dans le même temps, du courant peut circuler directement à travers le chemin de cuivre formé par les paillettes. L'évolution observée en décharge dans la Figure 5-12a semble confirmer cette hypothèse. En effet, l'augmentation de la durée de décharge sans palier(s) supplémentaire(s) peut être expliquée par du courant circulant de l'électrode positive vers l'électrode négative, augmentant virtuellement la capacité de cette dernière. L'augmentation du régime de courant de décharge implique que le passage à travers la dentrite de cuivre est facilité, ce qui explique pourquoi l'augmentation de la capacité déchargée est plus notable pour le régime 0,1C que 0,05C. Un autre indicateur de ce faible court-circuit est l'évolution des potentiels d'électrode en circuit ouvert (Figure 5-12c-f). Les Figure 5-12c et e permettent de comparer les potentiels en circuit ouvert avant et après l'anomalie de l'électrode négative. On peut voir qu'avant l'anomalie (Figure 5-12c), le potentiel prend un certain temps avant d'atteindre ou d'approcher le potentiel d'équilibre, le potentiel après charge (pointillés) s'en rapprochant plus vite qu'après la décharge (traits pleins). Après l'anomalie (Figure 5-12e), le potentiel d'après charge atteint directement le potentiel d'équilibre. Les potentiels d'après décharge montrent eux un phénomène parasite. Quel que soit le régime, le potentiel se stabilise à des valeurs inférieures à celles d'avant l'anomalie, et finit pas redescendre, ce qui est le signe clair d'une autodécharge. L'électrode positive, à l'origine de la défaillance de l'électrode négative, montre également une chute plus rapide du potentiel après la charge et un potentiel d'après décharge qui se stabilise à une valeur inférieure (Figure 5-12d et f). Ce dernier phénomène est néanmoins moins marqué sur cette électrode, certainement parce qu'elle n'est pas limitante et donc jamais totalement déchargée. Toutes ces données confirment l'existence d'un court-circuit, qui possède malgré tout une certaine résistance permettant à la cellule de continuer à fonctionner.

V.3. Evolution de la résistance.

Les spectres d'impédances montrés jusqu'à présent dans ce chapitre étaient surtout utilisés pour observer l'électrochimie des plaques négatives, et l'impact de certains paramètres comme le cyclage partiel et l'utilisation de silice pyrogénée dans l'électrolyte sur les deux électrodes. Ces données ont néanmoins laissé apparaître une résistance des collecteurs aux phénomènes de dégradation. Le cyclage profond de longue durée étudié sur les électrodes plombcarbone est donc l'occasion d'étudier plus en détails la résistance des collecteurs et son évolution, notamment celle de l'électrode positive puisque le processus de dépôt d'ATO a été modifié après l'étude des cellules témoins. La dégradation intervenue sur la cellule C15 rend cependant l'évaluation difficile. Il est donc nécessaire d'étudier en parallèle les données d'une cellule similaire, qui n'a effectué que du cyclage profond sur une durée au moins équivalente, et qui utilise une feuille de titane comme collecteur positif. La seule cellule correspondante est la cellule C13. La différence entre ces deux cellules est la plus grande concentration de carbone dans la cellule C13, 9,3 %m contre 4,9 %m pour la cellule C15. Nous avons vu que les concentrations différentes de 4,9 %m montraient une moins bonne rétention de l'utilisation. Or, l'impact d'une moins bonne utilisation sur la résistance n'est pas notable car la porosité, qui est le paramètre majeur influant sur l'utilisation, n'influe pas sur la résistance de la matière active. C'est la raison pour laquelle la comparaison des deux cellules reste cohérente. Le protocole d'impédance a été modifié. La Figure 4-9 a montré que la durée de repos avant la mesure d'impédance influe sur la partie basse fréquence des spectres d'électrodes négatives déchargées. Les durées de repos avant les mesures (EDC = 100 %) a donc été augmentée, passant de deux à douze heures afin de se rapprocher de l'état d'équilibre et de faire une analyse plus qualitative permettant d'isoler des tendances.

La comparaison des spectres d'impédance des électrodes des cellules C15 et C13 (Figure 5-13) permet de conclure sur le mode de dégradation des performances de la cellule C15 ainsi que sur le vieillissement réel des plaques. On peut tout d'abord s'apercevoir que la forme du spectre de l'électrode positive de la cellule C15 varie peu au cours du cyclage, surtout durant les 100 premiers cycles, si ce n'est qu'il se décale vers les plus hautes résistances (Figure 5-13a). Cette donnée indique que l'électrochimie de la plaque positive est quasiment inchangée et qu'un phénomène détériore la résistance du collecteur ou des connectiques. L'absence d'une boucle relative à la passivation confirme que le seul mode de détérioration important dont souffre la cellule est l'attaque des connectiques par l'acide. Les spectres de l'électrode positive d'une cellule pour laquelle l'étanchéité des connectiques a été mieux réalisée (C13, Figure 5-13c), montrent le véritable impact du cyclage profond sur la plaque positive. En effet, le spectre est similaire à celui de l'électrode positive de la cellule C15 en début de cyclage, et le décalage vers les plus hautes résistances est nettement moins important. La légère modification du spectre de l'électrode positive de la cellule C15 (Figure 5-13a), réalisé au cycle 158 et donc après l'anomalie apparue dans l'utilisation (vers le cycle 110) doit correspondre à l'apparition du contact de type dendritique entre les électrodes causé par les paillettes de cuivre. On peut voir en comparant ces spectres à ceux de l'électrode négative (Figure 5-13b) que les deux plaques sont impactées, car le spectre réalisé au cycle 158 montre aussi un changement de la forme ainsi qu'un décalage marqué vers les plus hautes résistances. Sans cette dégradation, l'électrode aurait

certainement eu le même vieillissement que l'électrode négative de la cellule C13 (Figure 5-13d). C'est-à-dire aucune modification majeure de fonctionnement qui impacte sa forme, et une résistance particulièrement stable après plus de 160 cycles. Ces spectres permettent par ailleurs d'affirmer qu'il n'y a pas de passivation du collecteur, l'absence d'une boucle caractéristique de ce phénomène sur les deux électrodes étant la preuve irréfutable. Le dépôt d'ATO par trempage a donc résolu le problème de passivation.



Figure 5-13 : Comparaison des spectres d'impédance des électrodes de la cellule C15, détériorées par le courtcircuit (a : positive ; b : négative), et de la cellule C13, non détériorées (a : positive ; b : négative). (TCO = 12 h).



Figure 5-14 : Evolution de la résistance des électrodes de la cellule C15 (a), détériorée par un court-circuit, et de la cellule C13 (b), non détériorée.

Pour mieux appréhender l'augmentation de la résistance des électrodes, les valeurs de ce paramètre ont été extraites des spectres et tracées dans la Figure 5-14. L'impact de l'attaque des connectiques et du micro court-circuit qui en découle est encore plus visible lorsque l'on compare les résistances de la cellule C15 à celles de la cellule C13. On peut voir que les connectiques de l'électrode positive de la cellule 15 sont attaquées dès le début du cyclage (Figure 5-14a). L'augmentation de la résistance est immédiate et continue, jusqu'à atteindre un palier vers le cycle 110, ce qui correspond au moment où le contact de type dendritique apparaît. Entre le début et la fin du cyclage la résistance de cette plaque augmente de 252 %. La comparaison avec les données de la cellule C13 (Figure 5-14b) montre que sans cette dégradation l'augmentation n'est que de 21 % après 160 cycles. Pour information, l'augmentation de la résistance mesurée au cycle 180 (C13, Figure 5-14b) est associée avec le début de la dégradation des connectiques par l'acide. Le cuivre de la plaque positive a en effet montré les mêmes signes que la cellule C15, à la différence que cela est arrivé bien plus tard dans le cyclage. Le cyclage a donc été arrêté, après plus de 200 cycles. L'observation des résistances des électrodes négatives montre que ces dernières sont très stables, avec des valeurs initiales entre 20 et 25 Ω. La dégradation de la cellule C15 ne fait augmenter la résistance de cette électrode que de 31 % (Figure 5-14a), tandis qu'une électrode non dégradée voit sa résistance n'augmenter que de 9 % après plus de 180 cycles. Toutes ces données confirme donc la stabilité des collecteurs sur près de 180 cycles.

V.4. Ajustement de la quantité d'expandeur.

L'ajout de carbone, principalement sous forme de carbone activé, a montré un effet bénéfique indéniable sur les performances de l'électrode négative. Pourtant, les utilisations excellentes observées en début de cyclage ne se maintiennent pas et chutent durant les 100 premiers cycles, même pour les matières actives utilisant une concentration optimale de carbone (4,9 %m). La perte d'utilisation est attendue puisque la technologie plomb-acide, contrairement au lithium, est basée sur le changement d'état des espèces réactives. La répétition des cycles

implique une modification de la structure même de la matière active, ce qui mène à une perte de performances. Malgré la rétention tout à fait respectable observée sur la cellule C15 après 120 cycles, nettement supérieure à celle des cellules témoins, la baisse d'utilisation semble trop importante. Deux hypothèses peuvent expliquer la chute de la capacité déchargée. La première est la diminution de la porosité, comme cela a été le cas lors de l'étude des modes de dégradation des cellules témoins (cf. CHAP 3, §V.1). L'utilisation de carbone activé, et donc l'apport d'une porosité incompressible, semble néanmoins réfuter cette hypothèse. Pour s'en assurer, l'observation d'une coupe transversale d'une électrode négative contenant du carbone est nécessaire. Intuitivement, notre choix s'est porté sur une des électrodes contenant la fraction optimale de carbone (4,9 %m). Malheureusement, à ce stade des expérimentations, seules trois cellules utilisaient ce ratio et seulement une, la C15, fonctionnait en cyclage profond. L'observation de la matière active négative était donc compromise à cause de l'impossibilité de recharger complètement la cellule. Or, pour une analyse la plus qualitative possible il est nécessaire que la MAN soit chargée. En effet, le volume molaire du sulfate de plomb est supérieur à celui du plomb (48,2 contre 18,2 g.cm⁻³), ce qui signifie qu'une MAN partiellement déchargée fausserait l'analyse de l'épaisseur. Il a donc fallu sélectionner une cellule ayant effectué plusieurs centaines de cycles profond et n'étant pas détériorée de façon significative. La cellule 13 a été sélectionnée car elle répond à ces critères. Elle est comparée à la cellule témoin C05, (Figure 5-15). Pour rappel, la MAN de la cellule C05 (Figure 5-15a) ne contient pas de carbone activé, seulement des fibres de carbone (4,1 %m) qui apparaissent sous forme de point et de traits noirs. La MAN de la cellule C13 contient une plus grande part de carbone (9,3 %m), essentiellement constituée de carbone activé. Ces deux cellules ont effectué plus de 200 cycles profonds avant d'être nettoyées, séchées et mises en résine.



Figure 5-15 : Observations MEB de coupes transversales d'électrodes négatives sans (a) et avec carbone activé (b), après cyclage.

CHAPITRE 5 : Optimisation de l'électrode négative plomb-carbone

Une comparaison rapide permet de noter que la cellule contenant du carbone activée semble beaucoup plus poreuse que la cellule qui n'en contient. Pour le vérifier le ratio épaisseur/masse (MAN) de l'électrode négative a été calculé. Les calculs montrent que pour une même masse de matière active, la MAN sans carbone activé est presque trois fois moins épaisse que celle avec carbone activé. Cela traduit une forte résistance à la compression des matières actives contenant du carbone activé, qui est due à sa porosité incompressible. Une MAN avec une concentration de carbone inférieure, typiquement 4,9 %m, doit logiquement exhiber un ratio épaisseur/masse moindre que celui affiché par la cellule C13, mais néanmoins nettement supérieur à celui de la cellule C05. Cette analyse étant bien entendu plus qualitative que quantitative. Elle sert à montrer l'impact du carbone sur la morphologie de la MAN.

L'hypothèse de la baisse de porosité venant d'être réfutée, il reste une deuxième hypothèse pour expliquer la chute d'utilisation. Celle d'une passivation de la matière causée par la sulfatation dure dont les étapes sont illustrées dans la Figure 5-16. Elle se caractérise par la présence de gros cristaux de sulfate de plomb qui ne peuvent pas, ou seulement partiellement, être reconverti en une forme électrochimique active, ce qui induit une perte de capacité. Les cristaux de sulfate de plomb sont thermodynamiquement stables, ce qui leur permet d'atteindre une taille ne permettant pas leur totale dissolution en phase de recharge. Durant les périodes de repos, un processus de dissolution/précipitation provoque la croissance des gros cristaux aux dépens des petits [7].



Figure 5-16 : Nouveau modèle de sulfatation de la matière active négative, d'après [7].

Le Vanisperse A, présent dans la matière active, est censé prévenir l'apparition de ce phénomène et maintenir la rhéologie de la matière active négative. Pour cela, il s'adsorbe sur la surface de la matière active, empêche la formation d'une couche homogène de sulfate de plomb à la surface de la matière active, et facilite plutôt la formation d'une couche poreuse constituée de

cristaux individuels [8]. Ce processus permet d'augmenter et de maintenir la capacité de l'électrode négative. La concentration de ce composant était initialement de 0,2 %m par rapport à la masse d'oxyde de plomb utilisée [9,10]. Elle a été conservée lors de l'ajout de carbone dans la pâte. Or, certaines études suggèrent que l'ajout de carbone nécessite une augmentation de la quantité d'expandeur, pour compenser l'adsorption de ce dernier sur la surface du carbone activé [11,12]. En se basant sur la dernière étude, la décision a été prise d'augmenter la fraction de Vs-A et de la passant à 0,6 %m vs. m_{PbO}. A ce moment des expérimentations, seule trois électrodes contenant 4,9 %m de carbone avaient été réalisées (C14, C15 et C24). Pour permettre l'étude de l'épaisseur sur l'utilisation maximale, dont les résultats apparaissent dans la Figure 5-17, il a été décidé de déposer des quantités de matières de manière à avoir deux cellules avec des MAN plus épaisses (C27 et C28) et une cellule avec une MAN très fine (C29). En effet, l'impact de l'expandeur est surtout visible sur la durée du cyclage. Comme les utilisations maximales sont atteintes durant les deux premiers cycles, il semble logique que les utilisations soient directement reliées à l'épaisseur et non pas à la quantité d'expandeur. L'analyse des résultants confirme cette hypothèse car l'utilisation de la MAN fine (C29) s'est révélée inférieure à celle des plaques un peu plus épaisses.

De même, l'impact de l'augmentation de la quantité de Vs-A est peu visible sur les premiers cycles, comme le montre la Figure 5-17. La tendance est similaire dans la baisse de l'utilisation, si ce n'est qu'elle est légèrement inférieure après quinze cycles pour les MAN contenant le plus de Vs-A : la cellule C24 perd 11 % d'utilisation tandis que les cellules C27 et C28 perdent 10 %.



Figure 5-17 : Evolution de l'utilisation durant les premiers cycles pour deux MAN (C28, C29) utilisant 4,9 %m de carbone, une fraction de Vs-A dans la pâte de 0,6 %m et deux épaisseurs différentes. Les données de la cellule C24, qui utilise moins de Vs-A (0,2 %m) et dont l'épaisseur est dans l'intervalle de celle des cellules C28 et C29, permet la comparaison.



Figure 5-18 : Courbes de Peukert des cellules ayant une concentration de carbone de 4,9 %m et une fraction de Vs-A augmentée (0,6 %m contre 0,2 %m précédemment). La MAN épaisse est celle de la cellule C28, la fine étant celle de la cellule C29.

L'impact réel du Vanisperse-A commence à se voir lors du cyclage à différent régimes. Comme pour les cellules précédentes, huit régimes de décharge allant de 0,05C à 5C ont été testées (Figure 5-18). Les trois cellules, indépendamment de l'épaisseur, montrent une meilleure rétention de la capacité en fonction du régime de décharge. Le coefficient de Peukert est en effet inférieur à toutes les valeurs précédentes, avec une valeur qui tourne autour de 1,13-1,14.

Cette tendance se confirme dans la suite du cyclage, comme l'illustre la Figure 5-19. Pour la cellule C15, l'utilisation à faible régime semblait se stabiliser vers 74 %, avant de recommencer à chuter une fois le cyclage à haut régime débuté (Figure 5-11). L'utilisation finit par se stabiliser autour de 47 %m au cycle 120, avant la dégradation de la cellule. La cellule C29, qui possède la MAN la plus fine, montre une tendance similaire à la différence près que la chute est beaucoup moins marquée après le cyclage à haut régime (Figure 5-19a). L'utilisation finie par se stabiliser autour de 55 % après 70 cycles, soit une perte finale de 20 %. Ce résultat est bien plus conforme à nos objectifs. On peut d'ailleurs noter que l'utilisation de la cellule C28 est légèrement tronquée car l'épaisseur, qui est la plus grande de la gamme testée, induit une plus faible utilisation. Cette cellule a néanmoins permis d'étudier le comportement de l'électrode négative à long terme. La donnée majeure obtenue est qu'après avoir atteint la stabilisation dans les 100 premiers cycles, l'utilisation reste extrêmement stable (environ 44 %), et ce durant plus de 600 cycles. Ce qui prouve que l'ajustement de la quantité de Vs-A a permis d'obtenir le maintien de l'utilisation.



Figure 5-19 : Evolution de l'utilisation de MAN de deux cellules (a : C28 ; b : C29) ayant une concentration de carbone de 4,9 %m, une fraction de Vs-A de 0,6 %m (contre 0,2 %m précédemment) et une épaisseur différente (a : fine ; b : épaisse).

La baisse d'utilisation qui semble commencer au cycle 600 est uniquement due à une baisse d'utilisation de la plaque négative, comme le montre la Figure 5-20. On peut voir que la plaque positive est stable et que c'est bien la durée de décharge de l'électrode négative qui se raccourcit. Pour information une plaque industrielle fabriquée par l'entreprise Trojan a été utilisée comme contre électrode, afin de gagner du temps lors de la fabrication de la cellule. Le cyclage a été arrêté à la fin des 600 cycles.



Figure 5-20 : Potentiels d'électrodes de la cellule C28 en décharge, à faible régime (0 ,05C), illustrant la perte de capacité de la plaque positive en fin de cyclage.

CHAPITRE 5 : Optimisation de l'électrode négative plomb-carbone

L'étude du collecteur négatif a jusqu'à maintenant été faite sur des collecteurs n'ayant pas effectué plus de 250 cycles profonds. Cette cellule est celle qui a effectué le plus de cycles profonds, pour une durée d'environ sept mois. Ce qui est beaucoup plus représentatif des conditions réelles d'utilisation, la durée de vie attendue d'une cellule étant de l'ordre de quelques mois à quelques années, en fonction des conditions de fonctionnement (stationnaire ou mobile, type énergie ou puissance). Pour une étude complète de la résistance, les spectres d'impédance à différents étapes du cyclage (EDC = 100 %), la comparaison de l'impédance à l'état chargé (EDC = 100 %) et déchargé (EDC = 0 %), ainsi que l'évolution de la résistance de l'électrode négative ont été étudiés (Figure 5-21). Les diagrammes de Nyquist (Figure 5-21a), montrent une stabilité de la résistance (à $Z'' = 0 \Omega$). La légère diminution de la résistance après le cycle 10, environ 1 $m\Omega$, est causée par le fait que la mesure d'impédance de ce cycle a été réalisée sur une autre voie que celle utilisée pour les autres mesures. Pour mieux apprécier la stabilité de la résistance, cette valeur a été extraite de toutes les mesures d'impédance effectuées durant le cyclage (Figure 5-21b). On peut voir que la résistance, d'une valeur de 22 Ω , de ne varie pas durant les 250 premiers cycles, puis commence à augmenter doucement à partir du cycle 350 (5 %) jusqu'à atteindre 25 au cycle 600, ce qui représente une augmentation finale de 14 %. Ce résultat prouve la capacité du collecteur à résister à la corrosion et à la passivation sur la durée, conclusion renforcée par le fait que les conditions de cyclage sont proches des conditions réelles d'utilisations. En effet, le courant et le potentiel de charge sont assez importants, sans compter la surcharge finale et les temps de repos relativement courts. Avec des paramètres plus cléments, on peut espérer maintenir la stabilité de la résistance pendant quelques dizaines/centaines de cycles supplémentaires.

La Figure 5-21a montre cependant un changement pour les faibles fréquences dans les diagrammes de Nyquist de la cellule à l'état chargé. Le spectre du cycle 10 est constitué d'un arc capacitif incomplet, ce qui a déjà été observé précédemment (Figure 4-9). Ce type de spectre est typique d'un phénomène capacitif avec une résistance de transfert de charge considérable. Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode est environ -1,0 V vs Ag/Ag₂SO₄, ce qui est bien en dessous du potentiel d'équilibre de l'électrode d'hydrogène (-0,7 V vs Ag/Ag₂SO₄). On suppose donc que la résistance de transfert de charge observée peut être associée à la production d'hydrogène. Or, on s'aperçoit qu'au fur et à mesure du cyclage que la résistance de transfert de charge diminue car l'arc de cercle est remplacé par un demi-cercle incomplet de plus petite taille. La stabilité de la résistance indique que ce phénomène est lié uniquement à la matière active et non au collecteur. L'hypothèse la plus logique est que la surface du carbone activé est réduite au cours du cyclage, ce qui permet de saturer plus vite sa surface d'hydrogène atomique. L'explication de ce phénomène vient certainement du mécanisme de reformation de la matière active négative. Le fait que le plomb peut se former indifféremment sur le carbone activé ou sur à la surface de MAN résiduelle augmente l'utilisation [2]. Ainsi, le carbone se retrouve progressivement inclut dans la matière active, sa surface se retrouvant occupée par cette dernière, et ses pores bouchés également par des particules de plomb. La surface accessible restante se retrouve donc plus vite saturée par les ions, ce qui facilite la production d'hydrogène.



Figure 5-21 : Evolution des spectres d'impédance à l'état chargé (a) et de la résistance (c) au cours du cyclage de l'électrode négative de la cellule C28. Spectres d'impédance à l'état chargé et déchargé au cycle 10 (b). Mesures faites après 12 h de repos en circuit-ouvert. Les valeurs à côté des marqueurs correspondent à la fréquence (Hz).

L'approche Kurzweil et Fischle [13], apporte certaines précisions (Figure 5-21c). A l'état chargé (EDC = 100 %), on peut voir que la capacitance réelle à faible fréquence est de l'ordre de 3 F. Rapporté à la masse de carbone présente dans la MAN cela donne 18 F.g⁻¹_{carbone}. A l'état chargé, la surface du carbone est saturée d'hydrogène atomique neutre, ce qui l'empêche de fonctionner avec la même capacitance qu'à l'état déchargé et explique pourquoi la faible capacitance réelle de la cellule C28 est similaire à celle de la C34 (14 F.g⁻¹_{carbone} à l'état chargé, Figure 4-9). La comparaison est privilégiée avec cette cellule car elle possède la même concentration de f-SiO₂ dans l'électrolyte, or on a pu observer que cela influe sur la diffusion des ions et donc sur les spectres (Figure 4-9). Les spectres à l'état déchargé apparaissent aussi dans la

Figure 5-21c. On peut voir qu'au début du cyclage, la capacitance après douze heures de repos est de 6 F, soit 36 F.g⁻¹_{carbone}, ce qui est inférieure aux valeurs de la cellule C34 (141 F.g⁻¹_{carbone} après 2 h de repos, 73 $F.g_{carbone}^{-1}$ après 65 h, Figure 4-9). Après 600 cycles, cette valeur chute à 25 $F.g_{carbone}^{-1}$. Cette diminution est l'indication qu'une partie de la surface du carbone n'est plus disponible car elle est occupée par de la matière active. On peut imaginer que ses plus petits pores se retrouvent également bouchés au cours du cyclage, ce qui empêche l'accès des ions à la surface du carbone activé et accélère la perte de perte de capacitance. La dernière partie de l'analyse de la résistance s'intéresse à l'évolution de la résistance à l'état déchargée (Figure 5-21d), qui permet la comparaison, entre le début et la fin du cyclage, des diagrammes de Nyquist à l'état chargé et déchargé. Au cycle 10, on peut voir qu'à l'état déchargé la résistance augmente à 38 Ω , ce qui est cohérent avec les données de la cellule C34 (40 Ω , Figure 4-9). La forme du spectre est semblable à celle de la cellule C34 avec un spectre caractéristique d'une électrode limitée par la diffusion, la circulation des ions étant gênée par la silice pyrogénée contenue dans l'électrolyte, et ses pores bouchés par des cristaux de sulfates de plomb. Après 600 cycles (Figure 5-21d) La résistance à l'état déchargée augmente jusqu'à 41 m Ω , et la partie basse fréquence du spectre s'abaisse légèrement, ce qui peut être considéré comme le signe d'une électrode encore plus limitée par la diffusion. La petite augmentation de la résistance à l'état déchargé (+8 %) peut être due à une légère sulfatation et/ou une dégradation mécanique du collecteur causée éventuellement par le dégazage. Ces résultats permettent de confirmer le blocage des pores par des petits cristaux de sulfate de plomb, qui doit être le phénomène responsable de la diminution d'utilisation observée au 600^{ème} cycle.

VI. Cyclabilité de la fraction optimale de carbone en cyclage partiel.

La caractérisation électrochimique de nos cellules s'est en partie effectué à travers du cyclage profond. Ce type de cyclage n'est cependant pas représentatif de toutes les applications des systèmes électrochimiques. Pour une caractérisation plus complète, nos cellules plombcarbone ont été testées avec un cyclage en état de charge partiel à haut régime, comme cela a été le cas avec les cellules C34, C35 et C36. Deux protocoles de cyclage partiel ont été testés.

VI.1. Cyclage partiel n°1.

La cellule testée avec ce cyclage est la C14, qui est similaire à la cellule C15, c'est-à-dire avec une fine épaisseur, une fraction de carbone de 4,9 %m et 0,2 %m de Vs-A. Nous venons de voir que l'augmentation de Vs-A augmentait significativement la cyclabilité de la MAN. Dans le cas du cyclage partiel, l'état de charge est maintenu dans des valeurs assez hautes. L'impact de l'expandeur est donc amoindri car la majorité du squelette formé par la MAN ne participe pas à la réaction électrochimique.



Figure 5-22 : Protocole du cyclage partiel n°1 utilisé sur la cellule C14.

Comme pour les cellules citées précédemment, la droite de Peukert est utilisée pour déterminer précisément le courant correspondant à une durée de décharge de 12 min, et donc le régime 5C réel. On note au passage que la densité de courant utilisée, 9,8 mA.cm⁻², est dans la gamme de celles utilisées pour les cellules C34-C36 (entre 9 et 11 mA.cm⁻²), et que le rodage et la caractérisation ont nécessité 24 cycles profonds. Une fois le courant déterminé, le protocole de cyclage décrit par la Figure 5-22 est appliqué à la cellule C14. Le protocole est proche de celui expérimenté sur les ces cellules C34, C35 et C36, avec quelques modifications. La première est l'augmentation de la profondeur de décharge, qui passe de 5 à 10 %. Dix microcycles correspondent donc à un cycle complet. La deuxième est l'état de charge initial qui est fixé à 85 %. Ce point appartient à une gamme d'état de charge plus représentative des conditions réelles d'utilisations. En effet il est rare qu'une cellule/batterie soit complètement chargée quand elle est utilisée dans une application dite fréquentielle. De plus, un état de charge trop haut implique qu'une partie importante de l'énergie insufflée est utilisée pour l'hydrolyse de l'eau, car la cellule est polarisée par le courant. Ainsi, le rendement énergétique mesuré est inférieur à la valeur obtenue lorsque l'état de charge est plus bas, cas pour lequel l'essentiel de l'énergie sert à la transformation du plomb. A contrario, un état de charge trop bas implique une fin de cyclage anticipée. Le troisième changement est le facteur de charge qui est diminué à 100,5 %, car la diminution de l'état de charge est censée améliorer l'acceptance de charge. La quatrième modification est la durée de repos en circuit ouvert qui passe de 10 à 20 s. Elle est doublée, pour suivre la même augmentation que la durée de charge/décharge. Enfin, la dernière modification est la durée du micro-cyclage. Le micro-cyclage des cellules C34 à C36 a été maintenu jusqu'à ce que la tension limite de 1 V soit atteinte, car c'est avant tout la matière active, son évolution ainsi que l'interaction du carbone et du plomb lorsque ce dernier est en faible quantité, qui étaient étudiés. Or ici, la concentration de carbone activé est dans la gamme de celles utilisées et analysées dans de nombreuses études portant sur le micro-cyclage [2,14-16]. Le nombre de cycles achevés par les MAN testées est l'un des paramètres étudié, ce qui minimise l'intérêt de tester ce paramètre avec notre cellule. Le nombre maximal de cycle que peut atteindre l'électrode négative reste intéressant, notamment parce que la MAN est plus fine que celles testées dans les

études, mais c'est surtout l'évolution de l'utilisation de la MAN et la cyclabilité des collecteurs qu'il importe d'étudier. C'est pour cette raison que le cyclage partiel a été volontairement arrêté à de nombreuses reprises, pour effectuer des cycles profonds de contrôle et faire des mesures d'impédance. La cellule étant ensuite à nouveau déchargée jusqu'à 85 % d'état de charge avant subir à nouveau le protocole de cyclage partiel.

Quelques précisions sont nécessaires avant l'analyse pure des données du cyclage partiel (Figure 5-23). La cellule a dans un premier temps cyclé avec le potentiostat/galvanostat à notre disposition⁸. A partir du cycle équivalent 4380, la cellule est passée sur une machine plus récente dont une voie s'est libérée⁹. Le logiciel de cette dernière, qui permet le calcul du rendement énergétique, est la raison de ce basculement. Le deuxième point à éclaircir concerne le début du micro-cyclage (Figure 5-23a). Les 500 premiers cycles montrent un comportement erratique de la cellule, qui est dû à un contact électrique défectueux. La connectique responsable (pince crocodile corrodée) a été remplacée avant de continuer le cyclage. La dernière précision concerne le reste du micro-cyclage et les variations visibles sur la tension maximale (et sur le rendement énergétique à partir du cycle équivalent 4404). Elles ont plusieurs origines. La première est l'arrêt fréquent du micro-cyclage, relatif aux mesures d'impédance et d'utilisation. Au début de la relance du micro-cyclage, qui succède à la décharge permettant d'atteindre les 85 % d'EDC, la cellule montre presque systématiquement une polarisation légèrement élevée de la tension, qui diminue rapidement avant de se stabiliser. Cette diminution de la tension est corrélée avec l'augmentation du rendement énergétique, on peut donc relier la surtension des premiers microcycles avec une électrolyse plus importante. La deuxième raison est pratique. Il n'est pas possible de maintenir le micro-cyclage pendant plus de 300-350 cycles équivalents, sous peine d'avoir des fichiers trop lourds qui sont difficiles à traiter. Une fois le nombre limite atteint, la cellule est mise en circuit ouvert (repos), ce qui implique une diminution de la tension car les électrodes tendent vers leur potentiel d'équilibre. Quand les cellules sont relancées, la cellule se polarise donc avant de se stabiliser. La troisième raison de la variation de la tension est l'ajout d'eau. Cet appoint est peu fréquent mais régulier, de l'ordre de quelques gouttes par semaine. Lors d'une période d'absence (ex : congés) une plus grande quantité est ajoutée afin de compenser la perte d'eau causée par l'électrolyse et l'évaporation. Cet ajout dilue légèrement l'électrolyte, ce qui diminue la tension de la cellule car ce paramètre est directement relié à la concentration d'acide sulfurique. L'assèchement progressif de l'électrolyte induit l'augmentation régulière de la tension cellule. Ce phénomène est visible aux alentours des cycles 5500 et 6500. Ces indications permettent d'isoler les évolutions liées directement au micro-cyclage.

⁸ Solartron 1470 contrôlé avec un logiciel CorrWare.

⁹ ARBIN BT2000, contrôlé avec un logiciel MITS Pro.





Figure 5-23 : Evolution des paramètres de la cellule C14 employant une électrode négative « plomb-carbone » (C : 4,9 %m) durant le micro-cyclage n°1 à 9,8 mA.cm⁻² (a). Courbes de la tension et des potentiels absolus d'électrodes après 4500 (b), 6245,6 (c) et 7233,9 (f) cycles équivalents.

On peut tout d'abord voir que le comportement de la cellule est stable durant près de 6000 cycles équivalents, avec une tension maximale qui se stabilise entre 2,7 et 2,8 V, et une tension minimale d'environ 1,95 V (Figure 5-23a). L'électrode négative à une très bonne acceptance de charge, avec une polarisation d'environ 30 mV en décharge partielle et durant une bonne partie de la charge partielle (Figure 5-23b-d). Elle se polarise jusqu'à -1,3 V vs Ag/Ag₂SO₄, ce qui n'est pas très important pour le régime utilisé ($5C_{réel}$). L'augmentation de la polarisation de la négative en fin de charge partielle est associée au début d'un dégazage plus important qui indique que la matière active se rapproche d'un état de charge important, ce qui est logique puisque l'EDC initial est de 85 %. L'électrode positive quant à elle se polarise de manière plus rapide et importante, notamment durant la charge partielle (environ 350 mV). Cette polarisation est comparable avec celle des plaques conventionnelles utilisées dans les batteries VRLA gel et AGM (entre 300 et 400 mV lorsque la tension est fixée à 2,75 V [17]).

La mesure du rendement énergétique, possible à partir du cycle 440, montre qu'il oscille entre 81 et 82 % jusqu'au cycle équivalent 6246 5. Cette valeur est dans la gamme haute des rendements des batteries VRLA (entre 70 et 82 % [17]). On peut donc déjà en conclure que ce concept de cellule offre des performances électriques quasiment identiques, voire légèrement

CHAPITRE 5 : Optimisation de l'électrode négative plomb-carbone

meilleures, à celles de l'état de l'art. Au cycle 6246, la limite de tension est atteinte, indiquant la décharge complète de la cellule. L'étude du cycle équivalent correspondant, qui apparaît dans la Figure 5-23c, montre que c'est bien l'électrode négative qui est déchargée, la positive semblant toujours aussi stable. Après les cycles profonds de caractérisation et les mesures d'impédances, la cellule est à nouveau soumise au cyclage partiel, avant d'atteindre à nouveau la limite de tension au cycle équivalent 7234. Là encore, c'est la plaque négative qui est complètement déchargée. On note que cette deuxième séquence de micro-cyclage voit son rendement énergétique monter sensiblement pour se stabiliser entre 83 et 84 %. Le fait que la deuxième décharge complète de cette électrode soit arrivée après relativement peu de cycles équivalents (988 contre 6246 avant la première décharge) laissait supposer une dégradation de la matière active. Après les cycles de caractérisation, il a donc été décidé de relancer la cellule une dernière fois, sans l'interrompre pour des mesures d'impédance, afin de déterminer le nombre de cycle équivalents que la cellule pouvait atteindre. La seule interruption inévitable était celle déclenchée lorsque la taille du fichier atteignait la taille limite. La cellule a donc été étroitement surveillée pour limiter au maximum les durées de repos et la baisse de polarisation. Malheureusement, peu de temps après la relance, une coupure électrique générale a interrompu le micro-cyclage. Elle a ensuite été relancée sans aucune mesure ou recharge préalables. On peut voir qu'à partir de ce moment les tensions maximale et minimale sont inférieures. Ce phénomène est plus visible sur la tension maximale avec une polarisation qui diminue jusqu'à 2,4-2,5 V. La coupure électrique a eu lieu pendant une décharge partielle. L'hypothèse avancée est que les données des dernières secondes n'ont pas été enregistrées par le logiciel. Lors de la relance, la durée de la décharge partielle a donc été plus importante puisque ces quelques secondes n'ont pas été décomptées. Le cyclage partiel a néanmoins été maintenu. Le nombre maximal de cycle équivalent, que l'on supposait à ce stade inférieures à 1000 cycles équivalents à causes des données précédentes, s'est révélé être nettement plus important avec plus de 1600 cycles achevés. Ce nombre aurait pu être encore plus grand, mais une seconde coupure électrique a interrompu le cyclage. Il a donc été décidé de faire des cycles de contrôles et d'arrêter le cyclage de cette cellule. La conclusion que l'on peut tirer de la fin du cyclage partiel est donc qu'un état de charge légèrement inférieur, que l'on suppose entre 60 et 80 %, permet d'augmenter le nombre de cycle que la cellule peut achever sans interruption. Ce qui semble logique car dans cette gamme le squelette de la matière active reste en majorité constitué de Pb ou de PbO₂ et le dégazage de fin de charge est diminué.



Accumulateurs hautes performances de type plomb-étanche-AGM avec collecteurs innovants et flexibles

Figure 5-24 : Evolution de l'utilisation de la MAN de la cellule C14 mesurée après des cycles profond de contrôle (a) ; Evolution de la résistance des électrodes de la cellule à l'état chargé (a); Spectres d'impédance à différentes étapes (état : chargé, repos :12 h) de l'électrode positive (c) et négative (c). Les valeurs à côté des marqueurs correspondent à la fréquence (Hz).

L'étude des paramètres comme les potentiels d'électrodes et le nombre de cycle équivalents achevés ont permis de tirer quelques enseignements sur le comportement de nos cellules en cyclage partiel. Cependant, ce sont les évolutions de l'utilisation de la matière active négative et des résistances qui sont les paramètres principaux de cette étude. Ces données, ainsi que les spectres d'impédances à l'état chargé des électrodes de la cellule C14, sont tracées dans la Figure 5-24. Pour mesurer l'utilisation, la cellule est soumise à du cyclage profond (3-10 cycles), jusqu'à stabilisation de son utilisation. L'évolution de l'utilisation de la MAN (Figure 5-24a) montre que le cyclage partiel a peu, voir aucune influence sur l'utilisation d'une MAN fine contenant 4,9 %m de carbone, car après 8850 cycles elle est quasiment identique à la valeur avant le micro-cyclage¹⁰. Ce résultat confirme l'hypothèse initiale selon laquelle l'influence de la quantité d'expandeur sur l'utilisation est moindre en cyclage partiel. La chute de l'utilisation, puis sa remontée à la valeur initiale semble associée au changement de potentiostat, et par

¹⁰ Le cycle équivalent 0 correspond au 24^{ème} cycle (= rodage + caractérisation avec différents régimes)

CHAPITRE 5 : Optimisation de l'électrode négative plomb-carbone

extension à la capacité de fixer le facteur de charge après le cycle 4381. En effet, durant la première partie du micro-cyclage, la durée des étapes de charge était fixée pour correspondre à un facteur de charge final de 115-120 %. Durant les premiers cycles, qui montrait une faible utilisation, la cellule était donc plus surchargée (jusqu'à 140 %), avant que cette valeur diminue jusqu'à 120 % et que l'utilisation se stabilise. Le banc ARBIN permet lui d'arrêter la charge une fois le facteur de charge atteint. La surcharge inhibe donc légèrement l'utilisation. Cette inhibition peut être expliquée par le fait que la surcharge accentue le stockage d'hydrogène atomique dans le carbone activé, ce qui diminue la surface accessible pour la reformation de la matière active négative.

Avant d'analyser l'évolution de la résistance des électrodes (Figure 5-24b), deux précisions sont nécessaires. Le collecteur qui constitue l'électrode positive de la cellule C14 est un déployé de titane et la résistance de l'électrode positive, mesurée juste après la formation est de 61 mΩ. Cette valeur initiale est quasiment identique à celle des autres électrodes constituées d'un déployé et qui ont subi les mêmes traitements (ATO déposé par trempage, PbO₂ dense électrodéposé). Ces électrodes similaires sont au nombre de trois, C08, C10 et C12, pour une résistance initiale respective de 59, 59 et 60 m Ω . Cette information est importante car l'évolution de la résistance des électrodes, qui apparaît dans la Figure 5-24b, montre que la résistance de l'électrode positive a déjà augmenté avant même le début du cyclage partiel, c'est-à-dire entre la formation et le 24^{ème} cycle, qui regroupe le rodage et les cycles de caractérisation (Peukert). La résistance passe en effet de 61 à 72 %, soit 18 % d'augmentation. Cette augmentation est régulière et continue durant la suite du cyclage, jusqu'à atteindre 103 mOhm (+ 69 %) au cycle équivalent 8850. L'observation de la connectique au cours du cyclage partiel a montré le même type de dégradation que la cellule C15 (Figure 5-24b), c'est-à-dire la corrosion de la plaque de cuivre servant de support aux connectiques de la plaque positive. A la différence près que les signes visibles sont apparus plus tard, et que très peu de paillettes de cuivre ont été observées dans l'électrolyte. Cela signifie que la protection des connectiques n'a pas été parfaite, mais suffisante pour que l'accès de l'acide aux connectiques soit minime. Le simple fait que la cellule C14, et en particulier l'électrode positive, ait pu cycler sans disfonctionnements pendant plus de 8850 cycles équivalents, sur une durée d'un an, est la preuve du caractère minime de la défaillance. Néanmoins, le peu d'acide parvenant aux connectiques les dégradent progressivement. L'étude des spectres d'impédances permet de le confirmer et d'apporter des informations supplémentaires sur le mode de dégradation.

Les spectres les plus significatifs de l'électrode positive sont regroupés dans la Figure 5-24c. Entre le début du cyclage partiel et le cycle équivalent 1403, la forme globale du spectre reste quasiment inchangée, et seul un décalage des spectres vers les plus hautes résistances les différencient. Ce décalage a été observé sur la cellule C15 et prouve l'attaque des connectiques par l'acide sulfurique contenu dans l'électrolyte. Au cycle équivalent 6246, le spectre évolue. En plus du décalage causé par la corrosion progressive, on peut voir l'apparition d'une toute petite boucle aux moyennes fréquences (encart de la Figure 5-24c) qui signale le début d'un changement physique. Le spectre du cycle équivalent 8850 montre qu'il s'agit d'une passivation du collecteur, le demi-cercle étant une preuve irréfutable de la formation de TiO₂. L'apparition tardive de cette passivation est une nouvelle preuve que le défaut dans la gaine de protection est

mineur, car la zone protégée n'est pas recouverte d'ATO et la formation de TiO₂ n'est empêchée que par l'interface de cuivre qui la sépare de l'acide. Il a donc fallu plusieurs mois avant que l'acide corrode le cuivre et parvienne au contact du titane. En fin de cyclage, une polarisation de la tension maximale aurait dû être observée (Figure 5-23a). Le fait que la coupure électrique du cycle équivalent 7234 ait entraîné une chute de l'état de charge a sans doute masqué cette polarisation. Au final et malgré cette dégradation, l'électrode positive a parfaitement remplit son rôle, prouvant elle aussi sa capacité à tenir en cyclage partiel. Le fait d'utiliser de la silice pyrogénée dans l'électrolyte a permis de maintenir l'intégrité de la MAP, confirmant les observations tirées du cyclage partiel des premières cellules plomb-carbone (Figure 4-10). Le fait de surdimensionner la capacité de l'électrode a également aidé (C_{théo,pos} = 4,6 C_{théo,neg}).

L'évolution de l'impédance de l'électrode négative avant le début du cyclage partiel et après 763 cycles équivalents (Figure 5-24) suit la même tendance que la cellule C28 (Figure 5-21). La différence avec cette cellule est la forme du spectre qui se stabilise et reste quasiment identique durant tout le micro-cyclage. Ce phénomène est cohérent avec l'hypothèse émise durant l'étude des spectres de la cellule C28 selon laquelle le carbone activé est petit à petit incorporé dans la matière active, ce qui diminue sa capacitance car sa surface devient inaccessible à l'électrolyte et empêche le stockage d'hydrogène atomique. Contrairement au cyclage profond, où la majorité de la matière active subit le processus de dissolution/précipitation, la plage de l'état de charge dans laquelle est maintenu l'électrode implique qu'une plus faible partie de la matière active négative participe à la réaction électrochimique. Au lieu de se reformer en majorité sur le carbone activé, le plomb se reforme en majorité sur la MAN résiduelle et en plus faible partie sur le carbone activé. Il semble que la partie du carbone qui participe à la reformation de la matière active, et qui est intégré à cette dernière, prévient l'intégration du carbone activé restant, et ce durant le reste du cyclage partiel. La nouvelle surface de matière active devient probablement le substrat préférentiel du processus de précipitation de plomb. L'intégrité de la MAN se maintient donc plus longtemps avec du cyclage partiel qu'avec du cyclage profond.

VI.2. Cyclage partiel n°2.

Le premier protocole de cyclage partiel à haut régime a permis de voir l'excellente cyclabilité de nos cellules et en particulier celle d'une électrode négative qui a été optimisée en taille et en composition de carbone. La dernière question qui reste en suspens est la cyclabilité de l'électrode négative dans un cyclage partiel utilisant de plus faibles régimes de courant. Pour cela, un protocole de cyclage partiel inspiré d'une norme internationale¹¹ a été utilisé sur quelques cellules. Notre protocole, qui est explicité dans la Figure 5-25, diffère de cette norme car cette dernière est basée sur la charge/décharge d'une quantité fixe d'énergie (en Wh) tandis que notre micro-cyclage est basé sur une quantité de charge (en Ah), comme cela a été le cas avec le cyclage partiel n°1. Il est composé de deux périodes de charge et de décharge qui s'alternent, elles-mêmes décomposées en une partie de 60 s à I(2*C*) et une autre de 120 s à I(1*C*). Là encore, la courbe expérimentale de Peukert est utilisée pour déterminer le courant réel correspondant à

¹¹Norme **IEC 61427-2**

une décharge de 30 min (2*C*), le régime 1*C* étant déduit en divisant I(2*C*) par deux. Avant de lancer le protocole de cyclage partiel, la cellule est déchargée afin de fixer l'état de charge à 70 %. Cela permet de vérifier si la polarisation de l'électrode négative, qui est observée en fin de charge (Figure 5-23), est toujours présente pour de plus faibles régimes et avec un état de charge favorisant l'acceptance de charge. Le calcul du nombre de microcycles correspondant à un cycle complet est plus légèrement plus complexe que dans le cas du cyclage partiel n°1. Comme un microcycle est en fait composé de deux sous microcycles, chacun ayant une profondeur de décharge de 6,7 %, cela implique que 7,5 microcycles correspondent à un cycle équivalent. On note également qu'aucun temps de repos n'est présent dans ce protocole, maintenant la cellule dans un état dynamique constant.



Figure 5-25 : Protocole du cyclage partiel n°2 utilisé sur les cellules C24, C25 et C27.

Ce protocole a tout d'abord été expérimenté sur la cellule C27 qui possède une électrode négative optimisée (C : 4,9 %m; Vs-A : 0,6 %m) et une contre plaque positive Trojan, utilisée pour gagner du temps sur la fabrication. Le micro-cyclage précédent ayant montré que l'utilisation reste quasiment inchangée, il a été décidé de maintenir le cyclage partiel jusqu'à ce que la tension limite soit atteinte puis d'effectué des cycles profonds pour contrôler l'évolution de l'utilisation. Le rendement faradique a tout d'abord été fixé à 100 % avant d'être augmenté à 100,5 %, valeur identique à celle du cyclage partiel n°1. A cause d'une erreur de programmation qui a ensuite été corrigée, la séquence de cyclage à 100,5 % est précédée d'une séquence à 100,4 %. La séquence de micro-cyclage avec un rendement faradique de 100 % permet de déterminer la cyclabilité d'une MAN lorsqu'aucune surcharge n'est appliquée, mais elle sert aussi de point de comparaison en permettant d'évaluer l'influence de la surcharge sur la polarisation de l'électrode négative. Cette comparaison est possible avec la Figure 5-26, dans laquelle apparaissent les évolutions des tensions maximale et minimale, ainsi que celle du rendement énergétique de cette cellule.

Le premier enseignement que l'on peut tirer de cette figure est qu'une surcharge, même faible, augmente significativement la cyclabilité de la matière active négative. En effet, les deux séquences consécutives de cyclage à 100 % de rendement faradique montrent que la cellule est

déchargée après 300 cycles équivalents. Une fois le rendement faradique augmenté à 100,4 % ce nombre est triplé avec 900 cycles équivalents achevés. Le rendement faradique a ensuite été corrigé et fixé à 100,5 %, et le cyclage est toujours en cours au moment de la rédaction de ce rapport, après plus de 2000 cycles équivalents. On peut néanmoins supposer que le nombre de cycles équivalents atteint avec ce rendement sera encore supérieur à celui atteint avec un rendement de 100,4 %. Pour information, c'est bien l'électrode négative qui est limitante lorsque la cellule atteinte la tension minimale limite aux cycles équivalents 324,7, 629,2 et 1532,3 (Figure 5-27b). L'analyse du rendement énergétique montre que le passage de 100 à 100,5 % influe peu sur ce paramètre, avec une valeur initiale d'environ 90 % pour les deux premières séquences, et une valeur de l'ordre de 88-89 % pour les séquences suivantes (100,4 et 100,5 %). Ces valeurs, excellentes, sont néanmoins à tempérer, car l'utilisation d'une plaque industrielle comme contre-électrode a forcément une influence, même faible, sur le rendement énergétique. En ce qui concerne la polarisation de la cellule, on peut voir que l'augmentation du rendement faradique a une très faible influence sur la tension maximale atteinte durant un microcycle, cette dernière oscillant essentiellement dans la gamme de 2,3-2,4 V. Le seul paramètre directement impacté par la faible augmentation du facteur de charge est donc le nombre de cycle qu'est capable d'effectuer la cellule.



Figure 5-26 : Evolution du rendement énergétique et des tensions maximale et minimale atteintes durant un microcycle (cyclage partiel n°2), en fonction du nombre de cycles équivalents, de la cellule C27 (C : 4,9 %m ; Vs-A : 0,6 %m).

La polarisation de la cellule a été étudiée plus en détail, à l'aide des profils de tension des potentiels d'électrodes de la cellule C36. La Figure 5-27 en présente deux d'entre eux. La Figure 5-27a montre ceux de la cellule au cycle équivalent 1800, qui appartient à la séquence utilisant le plus grand facteur de charge (100,5 %). L'acceptance de charge de la négative est toujours

excellente, comme le prouve la faible polarisation sur l'ensemble du microcycle. Le pic de polarisation intervient à la fin de la première période de charge partielle (t = 360 s), avec un potentiel qui atteint 1,1 V. En comparaison du cyclage partiel n°1, pour lequel une polarisation nette apparaît en fin de charge (1,3 V, Figure 5-23), ce cyclage partiel ne montre pas de signe de dégazage. La diminution de l'état de charge ainsi que l'utilisation de plus faibles régimes expliquent sans doute ce phénomène. La Figure 5-27b présente à titre indicatif le moment du microcycle durant lequel la tension minimale est atteinte. L'électrode négative étant toujours responsable de la décharge, et la limite toujours atteinte dans la première étape de décharge, durant la décharge à I(2C).



Figure 5-27 : Profils de tension/potentiels de la cellule C36 en fonctionnement durant le micro-cyclage n°2 (a). Profil de tension durant un microcycle où la cellule atteint la limite de tension signalant l'état déchargé (b). Une plaque Trojan est utilisée comme contre-plaque positive, et $i(2C) = 23,6 \text{ mA.cm}^2$.

L'utilisation de régimes légèrement plus faibles et d'un état de charge inférieur viennent d'être évoquées pour expliquer la plus faible polarisation. Pourtant, l'absence de temps de repos et les plus longues durées de décharge/charge peuvent favoriser la polarisation. La quantité de d'expandeur contenu dans la pâte n'est donc pas à exclure, car ce paramètre est différent pour les deux cellules testées avec les deux protocoles (n°1 : C14/0,2 %m; n°2 : C27/0,6 %m). Les observations faites grâce à la cellule C14 ont permis de déduire que ce paramètre n'influe pas sur l'utilisation de la MAN, raison pour laquelle la cellule C27, seule cellule disponible au moment du test, a été utilisée pour tester le deuxième type de micro-cyclage. Pour vérifier le rôle joué par l'expandeur ce micro-cyclage a donc été testé sur deux autres cellules (C24 et C25) dont la concentration en Vs-A est de 0,2 %m. Cette analyse complémentaire été l'occasion de de comparer et d'analyser d'autres paramètres. Le premier est la concentration de carbone. L'optimisation de ce paramètre a été faite par le biais du cyclage profond, or l'impact de la concentration carbone dans une MAN soumise à du cyclage partiel peut confirmer ou non le fait que 4,9 %m soit la fraction optimale pour ce type d'utilisation. Le deuxième intérêt de l'étude de ces deux cellules additionnelles est le fait qu'elles n'utilisent pas de plaque conventionnelle comme contre-électrode positive, ce qui est le cas de la cellule C27, mais bien une électrode positive réalisée par nos soins et qui utilise un collecteur de titane, ici sous forme de feuille recouvert d'ATO. La comparaison de ces cellules avec la C27 permettra donc d'évaluer la

différence de polarisation entre nos collecteurs et ceux d'une plaque industrielle, nos matières actives étant similaires. Ceci afin d'apporter une validation définitive au remplacement des collecteurs conventionnels (grilles de plomb) par nos collecteurs innovants.



Figure 5-28 : Profils de tension/potentiels de deux cellules en fonctionnement durant le micro-cyclage n°2 : La cellule C24 (a), qui utilise la même fraction de carbone que la cellule C36 (4,9 %m ; $i(2C) = 6,0 \text{ mA.cm}^2$) ; la cellule C25 (b), qui utilise une plus petite fraction (3,2 %m ; $i(2C) = 4,5 \text{ mA.cm}^2$). Les deux MAN sont composées de 0,2 %m de Vs-A (expandeur).

Ces différentes analyses peuvent être effectuées grâce aux profils de la tension et des potentiels d'électrodes durant un microcycle des cellules C24 et C25 (Figure 5-28). Ces profils sont issus de la partie du micro-cyclage où le comportement de ces cellules s'est stabilisé, pour un facteur de charge de 100,5 %. La première des observations est la polarisation moyenne des électrodes négatives, qui est visiblement inférieure à celle de la cellule C27. L'état de charge étant identique, cette différence est probablement causée par la densité de courant utilisée. Les cellules C24 et C25 utilisent en effet des MAN ayant une capacité inférieure à celle de la cellule C27. Il en résulte, après caractérisation, que les courants correspondants au régime 2C réel, et donc les densités de courants associés, diffèrent : 23,6 mA.cm² pour la cellule C27, 6,0 mA.cm² pour la cellule C24 et 4,5 mA.cm² pour la cellule C25. Pour ce qui est de l'influence de la quantité d'expandeur et de carbone, elle se remarque à t = 360 s. Malgré la polarisation moyenne moins importante, les cellules C24 et C25 montrent un pic maximal de polarisation de l'électrode négative qui égale ou dépasse celui de la cellule C27. La cellule C24, qui possède la même concentration de carbone que la cellule C27, est pourtant celle qui polarise le plus. Ce résultat permet d'établir que l'utilisation d'une plus faible quantité de Vs-A n'influe pas sur l'utilisation de la MAN en cyclage partiel, mais qu'elle influe sur la polarisation maximale de polarisation, et donc sur le dégazage en charge. En ce qui concerne l'influence du carbone, on remarque que la cellule C25, qui utilise une plus petite fraction de ce composant (3,2 %m contre 4,0 %m pour la C24) polarise moins. Ce phénomène est logique car le carbone favorise le dégazage. Une fraction plus faible de carbone ainsi qu'une plus grande quantité d'expandeur semblent donc conseillées pour l'utilisation de ces cellules en cyclage partiel. Les plaques positives et leur étude permet également de tirer des conclusions. En comparant le profil des plaques positives on peut voir que le comportement est similaire mais que les électrodes utilisant du titane (sous forme de feuille) comme collecteur polarisent plus que l'électrode conventionnelle, respectivement 1,42 V et 1,38

V contre 1,27 V, soit une différence de 10 % environ. La différence d'épaisseur des collecteurs, 3 mm pour la plaque Trojan, et 120 μ m pour les feuilles de titane traitées, implique que cette différence serait significativement réduite pour des épaisseurs similaires. Le rendement énergétique qui n'apparaît pas sur ces profils, confirme cette incidence modérée sur les performances. Il est en moyenne de 86 % pour la cellule C24 et 88 % pour la cellule C25, ce qui est comparable à celui de la cellule C27 (88-89 %). L'écart est d'autant plus faible si l'on prend en compte la fine épaisseur des collecteurs positifs ainsi que la quantité insuffisante d'expandeur dans la négative qui augmente la polarisation de cette dernière et diminue donc légèrement le rendement énergétique.

Cellule	Nombre de cycles équivalents	Résistance [mΩ]			
		Electrode positive		Electrode négative	
			Après µ-	Avant µ-	Après μ-
		cyclage	cyclage	cyclage	cyclage
C24	1630,8	20	25 (+25 %)	33	33 (=)
C25	4154,8	20	24 (+20 %)	27	34 (+26 %)
C27	1532,3	10	11 (+10 %)	30	34 (+13 %)

Tableau 5-1 : Comparatif des résistances des électrodes de trois cellules, avant et après le cyclage partiel n°2.

Comme pour tous les types de cyclage expérimenté, les résistances des électrodes ont été extraites des mesures d'impédances. Le Tableau 5-1 regroupe les valeurs en début et après quelques milliers de cycles équivalents des cellules C24, C25 et C27. A noter que les cellules C25 et C27 sont toujours en cours de cyclage. On peut voir que l'augmentation de la résistance de l'électrode négative varie entre 0 et 13 % après 1500 cycles. Elle est de 22 % après 3300 cycles équivalents. Ces chiffres montrent la même tendance que celles observées précédemment avec les autres électrodes négatives, c'est-à-dire une excellente cyclabilité due à sa résistance à la corrosion et à la dégradation. Cette même tendance apparaît avec les électrodes positives. Le fait que l'augmentation de la résistance d'une électrode positive ayant achevée plus de 3300 cycles équivalents (10 %, C25) soit supérieure à l'augmentation après 1600 cycles équivalents (25 %, C24) est due au fait que la cellule C25 a été réalisée sans plaque de cuivre au niveau des connectiques, ce qui a facilité l'isolation de ces dernières vis-à-vis de l'acide. On suppose donc que cette électrode est plus représentative de la corrosion réelle de la plaque positive utilisant du titane. En ne prenant en compte que la résistance de cette électrode, on peut voir que l'augmentation est similaire à celle de la plaque industrielle, environ 10 %. On note cependant que la résistance de la plaque industrielle est deux fois moins importante, ce qui explique la polarisation inférieure observée avec cette plaque (Figure 5-27). Le rapport 25 entre les épaisseurs des plaques incite à penser que la différence de résistance entre nos plaques innovantes et les plaques industrielles est ténue, confirmant que le titane traité est bien une excellente alternative pour du cyclage partiel.



VII. Bilan de l'optimisation et perspectives.

Les expérimentations détaillées précédemment ont présenté un grand nombre de données concernant la cyclabilité. Chacun des fragments de ces données, qu'il concerne du cyclage profond ou partiel, a montré les excellentes performances de nos cellules. La mise en commun de ces données est pourtant nécessaire pour appréhender complètement ces performances. C'est pourquoi les résultats des cellules utilisant 4,9 %m de carbone ont été regroupés et tracés dans la Figure 5-29, issue de la littérature et dans laquelle sont tracées les performances des technologies plomb-acide existantes sous forme de nombre de cycles achevés en fonction de la profondeur de décharge (« DoD » en anglais) [18]. Le terme « SLI » fait référence aux batteries de démarrage, tandis que « EFB » fait référence aux batteries à électrolyte liquide sans entretien. C'est à la dernière catégorie, «AGM», que nos batteries appartiennent et à laquelle elles peuvent directement être comparées. Ces données semblent indiquer la durée de vie des technologies en termes de cycles, mais il est possible qu'il s'agisse du nombre de cycles maximum atteignable avant qu'une recharge soit nécessaire. C'est la raison pour laquelle ces deux paramètres apparaissent pour chaque cyclage partiel testé. En gardant à l'esprit que la cellule C27, soumise au micro-cyclage n°2, est toujours en fonctionnement, on peut néanmoins déjà conclure que nos prototypes démontrent une cyclabilité bien au-dessus de toutes les technologies existantes. En effet, même en ne considérant que la cyclabilité maximale (sans recharge ou cycles de contrôles intermédiaires), le nombre de cycle est au minimum deux fois supérieur à celui d'une batterie AGM conventionnelle, qui est la meilleure des technologies industrielles. En imaginant les performances d'une cellule complètement optimisée, et fabriquée à l'aide d'une ligne pilote, on peut facilement envisager gagner quelques milliers de cycles partiels supplémentaires. Cette comparaison permet de conclure que les améliorations et les modifications dans la conception de nos prototypes Pb-acide-AGM apportent une réelle plus-value à la technologie existante, et ce quel que soit le type d'utilisation. Cette technologie pourrait sans difficulté être intégrée à toute une gamme d'applications, que ce soit dans système micro-hybride automobile ou encore un système stationnaire de stockage d'énergies renouvelables. Le fait que les collecteurs classique en

Figure 5-29 : Comparaison de la cyclabilité de nos prototypes avec les technologies Pb-acide existantes [18].

plomb soient remplacés par des collecteurs innovants participe à cette plus-value, car l'impact sur la polarisation est quasiment négligeable et la durée de vie de ces collecteurs est grandement supérieure à celle des grilles actuelles, en particulier celle les positives. Ces dernières se corrodant et finissant par être partie intégrante de la matière active positive, ce qui mène à terme à des pertes de capacité irréversibles. Les résistances de nos collecteurs peuvent de plus être diminuées en jouant sur le type de substrat et son épaisseur, mais également sur les compositions et épaisseurs des dépôts additionnels (Pb et PbO₂ électrodéposé et ATO).

VIII. Références du chapitre.

- [1] P.T. Moseley, D.A.J. Rand, K. Peters, Enhancing the performance of lead-acid batteries with carbon In pursuit of an understanding, J. Power Sources. (2015). DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.07.009.
- [2] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova, Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries, J. Power Sources. 191 (2009) 58–75. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2008.11.056.
- [3] H. Bode, Lead-acid batteries, John Wiley & Sons, Inc., London, 1977.
- [4] D.A.J. Rand, Power sources for electric vehicles, Elsevier, 1984.
- [5] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries, Third Edition, McGraw-Hill Book Co, New York, 2004. DOI : 10.1016/0378-7753(86)80059-3.
- [6] A.J. Salkind, A.G. Cannone, F.A. Trumbure, Handbook of Batteries, D. Linden, T.B. Reddy (Eds.), McGraw-Hill Book Co, New York, 2002.
- [7] Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, S. Hara, In situ analysis of electrochemical reactions at a lead surface in sulfuric acid solution, J. Power Sou. 85 (2000) 22–28.
- [8] D.P. Boden, Comparison of methods for adding expander to lead-acid battery plates Advantages and disadvantages, J. Power Sources. 133 (2004) 47–51. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2003.12.006.
- [9] D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev, Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part II. Effect of carbon additives on the processes of charge and discharge of negative plates, J. Power Sources. 195 (2010) 4444. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.132.
- [10] D. Pavlov, B.. Myrvold, T. Rogachev, M. Matrakova, A new generation of highly efficient expander products and correlation between their chemical composition and the performance of the lead–acid battery, J. Power Sources. 85 (2000) 79–91. DOI : 10.1016/S0378-7753(99)00386-9.
- [11] D.P. Boden, D. V Loosemore, M.A. Spence, T.D. Wojcinski, Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation, J. Power Sources. 195 (2010) 4470–4493. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2009.12.069.
- [12] T. McNally, J. Klang, Benefit of increasing the organic expander dosage on the high temperature performance of the negative electrode of lead-acid batteries, J. Power Sources. 116 (2003) 47–52. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00682-1.
- [13] P. Kurzweil, H.J. Fischle, A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy, J. Power Sou. 127 (2004) 331–340. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2003.09.030.
- [14] J. Xiang, P. Ding, H. Zhang, X. Wu, J. Chen, Y. Yang, Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-ofcharge operation, J. Power Sources. 241 (2013) 150–158. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.04.106.
- [15] Q. Long, G. Ma, Q. Xu, C. Ma, J. Nan, A. Li, H. Chen, Improving the cycle life of lead-acid batteries using three-dimensional reduced graphene oxide under the high-rate partial-state-of-charge condition, (2017). DOI : 10.1016/j.jpowsour.2017.01.056.
- [16] D. Pavlov, P. Nikolov, Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead-acid batteries and elementary processes on cycling, J. Power Sources. 242 (2013) 380–399. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.05.065.
- [17] D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, Valve-regulated lead-acid batteries, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [18] J. Garche, E. Karden, P.T. Moseley, D.A. Rand, Lead-acid batteries for future automobiles, (2017).

CHAPITRE 6 : Optimisation de l'électrode positive.

I. Objectif et paramètres testés.

Le cyclage des cellules qui ont permis l'étude et l'optimisation des électrodes négatives plomb-carbone a également servi, jusqu'à un certain point, à l'optimisation de l'électrode positive. Quelques-uns des modes de dégradations ont en effet pu être résolus. L'un d'entre eux est la méthode de dépôt d'ATO, qui n'était pas optimale pour les électrodes des cellules témoins, et qui a pu être remplacée et testée avec succès. Un autre est la perte d'intégrité de la matière active positive. L'ajout de silice pyrogénée dans l'électrolyte a permis de limiter la perte de capacité. Deux fractions massiques ont été testées, 1 et 2 %m, et les MAP des cellules utilisant 2%m ont exhibé la meilleure rétention de la capacité. Un regain de capacité et une bonne rétention ont d'ailleurs été observés après avoir laissé l'électrolyte sécher, confirmant l'impact positif de la silice pyrogénée contre le ramollissement de la MAP. Cette partie se propose d'optimiser ce paramètre, de même que la concentration de l'électrolyte et l'épaisseur de la MAP, en testant différentes valeurs de ces paramètres via du cyclage profond et partiel.

Néanmoins, un autre paramètre peut influer sur la rétention de la capacité : l'ouverture du déployé. Le seul déployé utilisé jusqu'à présent, visible dans la Figure 2-1a, utilise une ouverture qui semble trop grande, car elle amplifie la baisse de capacité causée par le ramollissement de la MAP. C'est pour cette raison que du titane sous forme de feuille a aussi été utilisé, en parallèle de ce déployé, pour la suite des expérimentations sur les électrodes négatives, afin de prévenir une fin de cyclage prématurée, causée par l'électrode positive. Le fait qu'elle soit utilisée comme contre électrode, avec une capacité théorique bien supérieure à celle de la négative, a cependant empêché l'étude de l'impact du substrat en titane sur l'évolution de la capacité. Cette partie, qui se concentre sur l'électrode positive, est l'occasion d'étudier plus en détail l'influence du type de collecteur. En plus du déployé initial et d'une feuille de titane, notre laboratoire a pu avoir accès à des échantillons de déployés supplémentaires ayant une ouverture inférieure. L'étude d'électrodes utilisant ces différents collecteurs permettrait d'évaluer plus précisément le type de déployé le plus efficace.

L'étude de différents collecteurs n'est cependant pas l'objectif principal de l'optimisation. Hormis le problème concernant le maintien de l'utilisation, l'étude du profil de potentiel de l'électrode positive a montré un comportement très similaire à celui d'une électrode

conventionnelle en termes de polarisation. Ce résultat amène à reconsidérer le besoin de la couche de PbO₂ électrodéposée qui se situe entre la couche d'ATO (SnO₂ dopé Sb) et la matière active positive, permettant la compatibilité entre ces deux couches. La présence nécessaire ou non de cette couche est d'une grande importance pour cette technologie, particulièrement si elle est produite à l'échelle industrielle, car cette étape est très couteuse et particulièrement technique. Elle nécessite en effet un réapprovisionnement quotidien du bain électrolytique en réactif afin de maintenir une concentration identique, ce qui est complexe à mettre en place dans un procédé de type Roll-to-roll, qui est celui qui nous semble le plus apte à la production de masse. La réduction des coûts et du niveau de complexité sont donc des facteurs primordiaux qu'il faut prendre en compte. C'est pour cela que tous les collecteurs des électrodes positives étudiées dans cette partie, hormis celui de la cellule C37 (déployé de la Figure 2-1a), ont été réalisés sans dépôt électrochimique de PbO₂. Ceci afin de comparer l'impact de cette couche, notamment sur le profil en charge et en décharge, et d'évaluer la possibilité de se passer de cette couche.

A noter que les plaques de cuivre ne sont pas utilisées sur les connectiques, pour empêcher la corrosion de ces dernières et ses conséquences (augmentation de la résistance, courts-circuits). Les caractéristiques des électrodes, ainsi que celles des électrolytes, figurent en annexes et seront détaillées le cas échéant.

II. Rodage.

Pour étudier l'impact du type de collecteur ainsi que celui de la couche de PbO₂ électrodéposée sur le cyclage de l'électrode positive, trois différents collecteurs ont été réalisés, empâtés, et montés avec une plaque Trojan servant de contre-électrode négative. Les cellules correspondantes sont la C37, la C38 et la C39. L'électrode positive des cellules C37 et C39 utilise un déployé de titane de type A (possédant la plus grande ouverture), tandis que celle de la cellule C38 utilise une feuille de titane. Le collecteur positif de la cellule C37 est le seul à posséder une couche de PbO₂ électrodéposée. Il est également important de préciser que l'électrolyte des cellules C37 et C38 est identique (1,24 g.cm⁻³ + 2 %m de f-SiO₂) tandis que celui de la cellule C39 est moins concentré (1,15 g.cm⁻³). La Figure 6-1 présente, pour chacune des cellules, les profils de tension, de courant et de potentiel de demi-cellules durant l'un de leurs premiers cycles. Il est en effet important de considérer le début de vie des électrodes, car au fur et à mesure du cyclage le PbO₂ dense participe à la réaction électrochimique et finit par faire partie intégrante de la MAP.



Figure 6-1 : Profils de tension, courant et potentiel de demi-cellule durant un des premiers cycles de décharge/charge des cellules C37, C38 et C39, utilisant comme collecteur positif respectivement un déployé de titane A recouvert d'une couche de PbO₂ électrodéposée (a et b), une plaque de titane sans PbO₂ électrodéposé (c et d) et un déployé de titane A sans couche de PbO₂ électrodéposée (e et f).

Intéressons-nous tout d'abord au profil de tension en décharge à faible régime (0,05C) des cellules. La polarisation initiale des électrodes positives en début de décharge (Figure 6-1b, d et f), montre une différence infime entre ces dernières. La différence est à peine notable entre l'électrode positive des cellules C37 et C39, toutes deux composées d'un déployé. Cette écart d'une dizaine de millivolt n'est pas attribué à la présence de PbO₂ sur le déployé de la cellule C37 mais plutôt à la plus faible concentration de la cellule C39. La présence de PbO₂ dense ne
semble donc pas influer sur la polarisation de l'électrode. Ces deux électrodes ne montrent cependant pas la même utilisation de la matière active positive. Pour le même régime de décharge, la MAP de la C37 montre en effet une décharge correspondante à une utilisation de 65 % de la MAP tandis que l'utilisation celle de la cellule C39 n'est que de 45 %. Cet écart s'explique par là encore par la plus faible concentration d'acide, mais également par la plus grande épaisseur de la MAP de la cellule C39. Sa capacité théorique est deux fois celle de la MAP de la cellule C37. La réaction est donc limitée par la diffusion, ce qui confirme l'importance d'appliquer de faibles épaisseurs et d'utiliser un acide suffisamment concentré. L'utilisation obtenue avec la plaque ne possédant pas de PbO₂ dense (C38) est de 61 %, ce qui est intéressant mais inférieur à celle obtenue avec le déployé de la cellule C37 (65 %). L'utilisation d'un déployé, et par extension d'une plus faible surface de contact entre le collecteur et la MAP, ne pénalise donc pas l'utilisation sur les premiers cycles, validant ainsi le choix du déployé initial (Figure 6-1a). Ce résultat est logique si on considère que le déployé permet à l'acide se situant à l'arrière de l'électrode de circuler dans l'électrode et de de participer à la réaction.

L'impact de la couche de PbO_2 semble plus visible dans les premiers cycles au moment de la charge des cellules, et plus particulièrement au tout début de la charge des électrodes positives. On observe une courte mais forte polarisation durant les premières secondes de charge (courant constant) sur les électrodes positives ne possédant pas le dépôt de PbO_2 dense (C38 et C39, Figure 6-1d et f), ce qui n'est pas le cas pour celle qui la possède (C37, Figure 6-1f). Ce pic est caractéristique de la formation d'une couche fine de PbO_n [1–4]. Ce pic a été étudié plus en détails grâce à la Figure 6-2, qui regroupe les zooms des profils de potentiel des électrodes positives en début de charge.



Figure 6-2 : Profils de potentiel de la plaque positive en début de charge, et durant les premiers cycles, des cellules C37, C38 et C39, utilisant respectivement comme collecteur positif un déployé de titane A recouvert d'une couche de PbO₂ électrodéposée (a), une plaque de titane sans PbO₂ électrodéposé (b) et un déployé de titane A sans couche de PbO₂ électrodéposée (c).

On peut voir dans un premier temps qu'une polarisation très faible est également présente sur l'électrode possédant le dépôt de PbO₂ (C37, Figure 6-2a). Du PbO_n est donc également formé sur cette électrode. L'absence d'un pic intense de polarisation permet de tirer une conclusion : le PbO_n se forme principalement à l'interface entre le collecteur et la MAP. En effet, si le PbO_n se formait dans la MAP, le pic de polarisation devrait également apparaître ou du moins être plus visible car nous avons vu avec la décharge que la présence ou non de cette couche jouait peu sur la polarisation générale de l'électrode. La couche interfaciale conductrice de PbO_2 dense, qui garde son intégrité durant les premiers cycles, permet ainsi de contrebalancer la grande résistivité du PbO_n avoisinant et facilite son oxydation.

Ce fait pris en compte, il a été décidé d'évaluer la quantité de cette phase présente dans chaque électrode. Pour cela, deux méthodes ont été utilisées. La première consiste à mesurer la durée nécessaire à l'oxydation de cette phase, puis de calculer la quantité de charge (ou capacité) correspondante à partir du courant de charge utilisé. Le rapport entre cette capacité et la capacité totale de l'électrode permet de déterminer la fraction de PbO₂ qui est réduite en PbO_n à la fin de la décharge. La deuxième méthode n'est applicable qu'aux cellules C38 et C39, et consiste à mesurer la durée du pic de polarisation à mi-hauteur, puis de calculer la quantité de charge correspondante avant d'estimer à nouveau la fraction de PbO2 réduite en PbOn en faisant un rapport de capacité. L'estimation de la fraction de PbO_n avec méthode n°1 permet une première observation : la quantité de cette phase est faible, quel que soit le support utilisé, avec ou sans couche de PbO₂ dense. La quantité maximale estimée étant celle du déployé sans PbO₂ dense (C39) avec 2,1 %m de la MAP. Le fait qu'elle soit presque trois fois supérieure à celle du déployé de la cellule C37 n'est probablement pas imputable à l'absence de PbO₂ dense, qui semble avant tout jouer sur l'oxydation du PbOn plutôt que sur sa formation. La plus faible concentration d'acide de la cellule C39 (1,15 g.cm⁻³) et la plus grande épaisseur de la MAN sont plus vraisemblablement à l'origine de cette différence. La formation de cette phase est en effet reliée à la concentration, et plus précisément la chute de cette dernière en fin de décharge. Cette chute est logiquement plus marquée pour la cellule C39 dont l'électrolyte est initialement moins concentré que celui des cellules C37 et C38, et amplifiée par la plus grande épaisseur qui épuise plus rapidement l'électrolyte environnant. Cette hypothèse semble validée par la quantité estimée de PbO_n sur l'électrode positive des cellules C37 et C38, qui est quasiment identique (respectivement 0,86 et 0,87 %m, via la méthode n°1). La cellule C38 utilise pourtant une feuille de titane sans PbO₂ dense. Sa plus grande surface de contact, ainsi que l'impossibilité de l'acide situé à l'arrière de l'électrode d'accéder à la matière active, devrait impliquer une plus grande quantité de PbO_n formé. Sa faible épaisseur de MAP, inférieure à celle de la cellule C37, corrélée avec la concentration élevée de l'électrolyte (1,24 g.cm⁻³, identique à celle de la C37) explique donc la quantité très proche de PbOn formée sur ces deux électrodes. La méthode n°2 donne des quantités de PbOn encore plus faibles pour les cellules C38 et C39, respectivement 0,03 et 0,05 %m. Le fait que la valeur de la C39 soit supérieure valide les conclusions énoncées plus tôt.

Le dernier point d'intérêt de cette figure est la résistance de la phase de PbO_n, estimée à partir du courant de charge et de la variation de la polarisation, et qui peut être reliée à l'épaisseur de cette phase. Il s'avère que la résistance estimée sur l'électrode positive de la cellule C38 est sept fois plus grande que celle de la cellule C39 (6,80 contre 0,96 Ω). Ce qui peut sembler étrange étant donné que la fraction estimée de PbO_n est plus faible pour la cellule C38. Deux hypothèses peuvent être avancées. La première concerne le courant utilisé. Le fait que le régime de charge de la cellule C39 (0,5*C*) soit légèrement supérieur à celui de la cellule C38 (0,33*C*) n'explique certainement pas une telle différence. Cependant, la différence de capacité des deux MAP est très marquée, celle de la cellule C39 étant plus de trois fois supérieure à celle de la cellu C38. Cela induit un courant absolu de charge bien supérieur. Un courant plus important

facilite l'oxydation du PbO_n attenant au collecteur, ce qui diminue la hauteur du pic de polarisation. La deuxième hypothèse concerne la composition de la phase PbO_n . L'indice « n » peut en effet varier entre 1 et 1,6 [1–4]. On peut donc supposer que la valeur de ce paramètre est différente entre C38 et C39, certainement à cause des concentrations d'électrolyte et des épaisseurs, qui sont différentes. La phase de PbO_n de la cellule C38 serait donc plus résistive. La valeur estimée des résistances ne remet donc pas en cause les fractions de PbO_n calculées.

L'étude de ce pic en début de charge a été réalisée en tout début de cyclage, durant le rodage, pour une bonne raison. Les électrodes positives électrodéposées avec du PbO₂ finissent après le rodage par exhiber elles aussi ce pic en début de charge, signe que la couche de PbO₂ s'intègre rapidement à la MAP. Les observations faites sont donc valables en début de cyclage. C'est pour cette raison que toutes les électrodes positives des parties précédentes, qui possèdent cette couche, montrent ce pic de polarisation dans le cyclage à différents régimes qui a lieu après le rodage et donc après l'intégration de cette couche dans la MAP. De plus, on peut en déduire que l'utilisation durant le premier cycle de la MAP de la cellule C37 (65 %) n'est pas surévaluée en négligeant la contribution de la couche de PbO₂ électrodéposée, ce qui valide la comparaison avec les utilisations des autres MAP.

III. Fonctionnement à différents régimes.

La partie précédente a permis de d'établir l'impact de la couche dense de PbO_2 , principalement localisé sur le début de la charge. Le fait que cet impact disparaisse après le rodage laisse à penser que l'absence de cette couche n'est pas préjudiciable aux performances de l'électrode. Cette impression est confirmée par la bonne utilisation à faible régime de décharge de l'électrode utilisant une feuille de titane non électrodéposé avec du PbO_2 dense (C38, 61 %). Ce constat fait, il a été décidé de se concentrer sur la comparaison des différents types collecteurs (feuille et déployés) ne possédant pas ce dépôt, et de vérifier les performances obtenues à différents régimes de charge/décharge.

Pour réaliser cette analyse les cellules C38, C39 et C40 ont été cyclées à différents régimes, allant de 0,05*C* jusqu'à 20*C*. Les données sont regroupées dans la Figure 6-3. Elles ont été sélectionnées car chacune possède un collecteur positif différent. La cellule C38 utilise une feuille de titane, tandis que les deux autres utilisent un déployé, celui avec la plus grande ouverture pour la cellule C39 (déployé A, Figure 2-1a) et celui avec la plus petite ouverture pour la cellule C40 (déployé c, Figure 2-1c). Pour une analyse plus complète, il a été décidé d'utiliser une concentration plus faible pour les cellules C39 et C40 que pour la cellule C38 (1,15 contre 1,24 g.cm⁻³ respectivement) et ce pour deux raisons. La première est parce que le déployé permet à l'électrolyte situé derrière l'électrode de circuler à l'intérieur de la MAP. La circulation facilitée de l'acide réduit donc le besoin d'une concentration élevée, utilisée pour contrebalancer la chute de concentration à l'intérieur de la MAP. Or, la diminution de la concentration d'acide dans l'électrolyte est intéressante car cela réduit la corrosion des électrodes. La deuxième raison est

l'effet bénéfique sur la cyclabilité des MAP. Une étude a en effet démontré que le recours à un électrolyte moins concentré augmente la cyclabilité de la MAP [5]. Ce facteur est important car la plus faible interface entre un déployé et la MAP semble accélérer cette perte de cyclabilité, comme l'ont montré les cellules témoins limitées par des électrodes positives employant le déployé A (cf. CHAP 3, V.2). Cependant, cette étude précise que la cyclabilité améliorée s'accompagne d'une contrepartie : la chute d'utilisation de la MAP, limitée par la diffusion. Cette dernière a été observée à faible régime (0,05*C*) avec la cellule C39 (Figure 6-1).



Figure 6-3 : Courbes de décharge à différents régimes, courbes de Peukert, et profils du potentiel de l'électrode positive en fonction du régime de charge, des cellules C37 (a, b et c :déployé de titane A, couche fine de MAP, d_{H2S04} = 1,24), C40 (d, e et f : déployé de titane C, couche fine de MAP, d_{H2S04} = 1,15) et C39 (g, h et i : déployé de titane A, couche plus épaisse de MAP, d_{H2S04} = 1,15).

La comparaison de l'évolution des capacités spécifiques déchargées par chaque type d'électrode positive permet de tirer les premiers enseignements (Figure 6-3a, d et g). On peut tout d'avoir s'apercevoir que l'électrode utilisant une feuille de titane (C38) est celle qui montre la meilleure capacité spécifique à faible régime avec 138 mAh.g⁻¹, ce qui correspond à 61 % d'utilisation (Figure 6-3a). Les cellules C39 et C40 montrent elles une capacité spécifique correspondant à une utilisation de l'ordre de 50 % (Figure 6-3d et g). Ces plus faibles valeurs sont causées par la plus faible concentration d'électrolyte [5]. La cellule C37, utilisant un déployé et une concentration similaire à celle de la cellule C38 (1,24 g.cm⁻³), a montré pour ce même régime de 0,05*C* une utilisation de 65 % (Figure 6-1b). Cela ne remet donc pas en cause l'utilisation d'un déployé comme collecteur positif, mais prouve que l'utilisation pâtie du manque d'acide.

D'autres régimes de décharge ont aussi été testés (Figure 6-3a, d et g). A haut régime, la MAP de la cellule C38 montre une chute de l'utilisation plus marquée que celle de la cellule C40. Pourtant, la cellule C38 utilise une plus forte concentration que la cellule C40, et possède l'avantage d'avoir une capacité inférieure (= plus faible épaisseur), ce qui devrait réduire significativement la chute d'utilisation causée par la diffusion. La plus libre circulation de l'électrolyte, engendrée par la perméabilité d'un déployé est donc démontrée ici. On peut cependant penser que le fait d'utiliser les électrodes en mode cellule amplifie ce phénomène. Une électrode positive est dans le cas pratique presque systématiquement intercalée entre deux électrodes négatives (mode batterie). Cette meilleure rétention montrée avec un déployé n'est cependant valable que pour de faibles épaisseurs de matériaux, comme le montre la chute significative d'utilisation de la MAP de la cellule C39 (Figure 6-3g). Cette MAP a une capacité de 1,64 Ah, bien supérieure aux deux autres MAP (C38 : 0,54 Ah ; C40 : 0,86). On peut noter que sa capacité spécifique déchargée à 4C est inférieure à celle montrée aux régimes 15 et 12C, respectivement par les cellules C38 et C40. La circulation supplémentaire d'électrolyte ne permet donc pas de compenser la plus faible concentration d'électrolyte, d'autant plus que le déployé utilisé (type C, Figure 2-1c) possède une plus faible ouverture, ce qui limite la circulation depuis l'arrière de l'électrode. Les droites de Peukert, visibles dans les Figure 6-3b, e et h, confirme ces résultats. Malgré une utilisation à faible régime supérieure, la cellule C38 a le plus coefficient de Peukert le plus élevé avec n = 1,22. On note cependant que les cellules utilisant un déployé un coefficient qui n'est que légèrement meilleure (C40 : 1,19 ; C39 : 1,20). Un acide moins concentré que 1,24 g.cm⁻³ peut donc être envisagé dans le cadre de l'utilisation de déployés, à condition que les épaisseurs de MAP soit minces, et que cette concentration ne soit supérieure à 1,15 g.cm⁻³. On peut imaginer qu'une concentration de 1,20 g.cm⁻³ serait plus appropriée que 1,15, car elle permettrait d'augmenter l'utilisation tout en réduisant la corrosion. L'observation sur la cyclabilité de la MAP n'étant à ce stade des expérimentations pas effectuée.

Les observations précédentes concernent la partie décharge, il reste donc à étudier les performances en charge de ces collecteurs, et plus particulièrement sur l'oxydation du PbO_n en début de charge. Le profil de potentiel de l'électrode positive de la cellule C38, en début de charge, apparaît dans la Figure 6-3c. Le régime de charge utilisé, 1*C*, est sélectionné pour assurer un courant suffisamment élevé pour surmonter la résistance du PbO_n et permettre son oxydation. On peut voir que l'historique de décharge est le paramètre influant sur le début de charge. Plus le

régime de la décharge précédent est élevé, plus la hauteur du pic est réduit, jusqu'au point régime 4C pour lequel la charge consécutive ne montre aucun pic. La fin prématurée de la décharge, causée par la consommation trop rapide de l'acide et la diffusion insuffisante de celui-ci depuis le reste de la MAP, prévient sans doute la formation de PbO_n. Le fait que le potentiel ne fasse qu'augmenter est en effet caractéristique de la seule présence PbSO₄, qui s'oxyde en PbO₂. Le même comportement est visible avec la cellule C39, utilisant un déployé, avec la disparition du pic indiquant la présence du PbOn au régime 2C (Figure 6-3i). L'étude de la charge de cette cellule a été l'occasion de tester la validité des deux hypothèses avancées pour expliquer la différence de résistance de la phase PbO_n observée entre les cellules C38 et C39 (Figure 6-2). Pour cela, le régime de charge 0,5C a été sélectionné car il permet d'avoir un courant (ou une densité de courant) du même ordre de grandeur de celui de la cellule C38. En considérant une charge effectuée après la décharge à 0,2C, on peut s'apercevoir que la polarisation de l'électrode positive de la cellule C39 reste là encore bien inférieure avec un pic à 1,42 V contre 1,99 V pour la cellule C38, ce qui traduit une résistance bien inférieure. Le courant n'influe donc pas sur la valeur estimée de la résistance du PbO_n. Il semble donc que la composition précise de la phase PbO_n est différente entre les cellules C38 et C39. On suppose qu'une plus grande concentration favorise la formation d'une phase de PbO_n plus résistive sur le collecteur positif de la cellule C38. Cette conclusion est confirmée par les données de la cellule C40 (Figure 6-3f), qui possède la même concentration que la cellule C38 et montre le même pic de polarisation atteignant 2 V à 0,2C, impliquant cette phase de PbO_n plus résistive. Cette cellule a également testé un régime de courant de charge plus important que les autres cellules, sans effet notable sur ce pic de polarisation, si ce n'est que sa disparation nécessite un plus haut régime (8C).

L'étude de cette figure permet de faire un premier bilan sur les premiers cycles. La formation de PbO_n dépend avant tout du régime de décharge, qui doit être faible ou moyen. La composition de cette phase semble elle dépendre de la concentration d'acide utilisée. Plus elle est concentrée, plus la phase est résistive. Il n'en reste pas moins que la quantité formée reste faible dans tous les cas, et s'oxyde dans les premières secondes de la recharge. Si on prend en compte les données des Figure 6-1 et Figure 6-2, on peut également conclure qu'une électrode utilisant le déployé de titane ayant la plus grande ouverture a des performances similaires voire supérieures à celles utilisant une feuille, dans le cas où la concentration est identique, et les épaisseurs de MAP fines.

IV. Cyclabilité de la MAP en cyclage profond.

L'étude des premiers cycles et des différents régimes de charge/décharge testés a montré que le déployé utilisant la plus grande ouverture (type A) offre des performances comparables voire supérieures à une feuille de titane. Dans le même temps, il a été noté qu'une concentration de 1,15 g.cm⁻³ est trop faible car elle diminue l'utilisation. Ces données complètent celles des cellules témoins, qui utilisaient ce déployé et un électrolyte ayant une concentration de 1,18 g.cm⁻³, et qui ont montré une chute régulière de l'utilisation de la MAP, qui passe de 60 à 21 % après 145 cycles.

Toutes ces informations prises en compte, on comprend que le type de collecteur n'est pas le seul facteur influant sur la cyclabilité. Il a donc été décidé de regarder la cyclabilité de la MAP lorsque la gamme de concentration est plus importante (1,20-1,24 g.cm⁻³). Pour cette étude, les cellules C37, C38, C41 et C46 sont utilisées. Les électrodes positives des cellules C38 et C46 utilisent toutes les deux une feuille de titane comme collecteur. Les électrodes positives des cellules C37 et C41 utilisent un déployé, respectivement de type A (la plus grande ouverture) et C (la plus petite ouverture). La capacité des MAP des cellules C38 et C46 est similaire (540 et 480 mAh) et inférieure à celle des cellules C37 et C41 (800 et 820 mAh). L'utilisation d'une MAP un peu plus fine pour les cellules utilisant une feuille de titane est censée compenser la plus grande capacité spécifique observée plus tôt avec les déployés. Ces derniers permettant la diffusion de l'électrolyte depuis l'arrière de l'électrode, ce qui augmente l'utilisation. La cellule C41 utilise un acide un peu moins concentré que les autres cellules (1,2 contre 1,24 g.cm⁻³). Mis à part la cellule C46, toutes possèdent 2% m de silice pyrogénée dans leur électrolyte. Ceci afin de vérifier si l'impact de cet additif apparaît sur le long terme.

La cellule C37 semble avoir été mal formée, raison pour laquelle sa capacité spécifique initiale est très faible et monte rapidement (Figure 6-4a). Avec une formation complète, on peut supposer que la capacité spécifique initiale, obtenue au régime 0,05C, serait similaire à celle des autres cellules, entre 140 et 150 mAh.g⁻¹ (62-67 % d'utilisation). Les capacités des MAP cellules semblent avoir été bien équilibrées, la capacité spécifique initiale de la cellule C41 (Figure 6-4b) étant de très peu supérieure à celle des cellules C38 et C46 (Figure 6-4c et d). Après une centaine de cycle, on observe que la capacité spécifique de la cellule C37 (à 0,05 C) est supérieure à celle la cellule C41, respectivement 60 et 30 mAh.g⁻¹ (27 et 13 % d'utilisation). Ce qui peut sembler étrange car la cellule C41 utilise le déployé ayant la plus petite ouverture, ce qui devrait diminuer la perte de contact avec la MAP située à l'intérieur du déployé et donc diminuer la perte de capacité associée. Une partie de cet écart peut s'expliquer par le fait que le déployé de la cellule C37 est celui possédant le dépôt de PbO₂ dense. Le fait qu'il s'intègre à la MAP augmente virtuellement la capacité de la MAP. Néanmoins, ce dépôt est dense et la porosité développée à la surface de cette couche pendant le cyclage ne doit certainement pas permettre d'utiliser une grande quantité du PbO₂. Tout au plus quelques dizaines de milliampères-heures, ce qui reste faible devant la capacité de la MAP (800 mAh). On en déduit que c'est la concentration qui limite l'utilisation au cours du cyclage, celle de la cellule C41 étant inférieure à celle de la cellule C37 (1,20 contre 1,24 g.cm⁻³). L'utilisation d'une concentration un peu plus faible n'améliore donc pas la cyclabilité de la MAP en cyclage profond



Figure 6-4 : Evolution de la capacité spécifique déchargée et de la résistance interne (CC) à l'état chargé et déchargé des cellules C37, C41, C38 et C46, utilisant respectivement comme collecteur positif un déployé de titane A et 2 %m de f-SiO₂ (a), un déployé de titane C et 2 %m de f-SiO₂ (b), une plaque de titane sans f-SiO₂ (c), une plaque de titane et 2 %m de f-SiO₂ (d).

Pour comparer la différence de cyclabilité des MAP avec un déployé et une feuille de titane, on utilise le cycle 90, pour lequel les cellules C37, C38 et C46 utilise le même régime de 0,2*C* (Figure 6-4a, c et d). La capacité spécifique de la MAP de la cellule C37 n'est que de 35 mAh.g⁻¹ (16 % d'utilisation), tandis qu'elle est d'environ 75-80 mAh.g⁻¹ (34-36 % d'utilisation) pour les cellules C38 et C46. Le facteur deux entre les deux types de collecteurs confirme que le vieillissement de la MAP en cyclage profond est amplifié par l'utilisation d'un déployé. L'utilisation d'une feuille, ou d'un déployé avec une ouverture plus petite est donc conseillée pour ce type de cyclage. L'influence de la silice pyrogénée sur la cyclabilité en cyclage profond est quant à elle peut notable. En effet, la comparaison des cellules C38 et C46, qui diffèrent par l'absence de silice pyrogénée dans la cellule C46, montre que la chute de capacité est similaire (Figure 6-4c et d). On se concentre surtout ici sur les premiers et les derniers cycles, car la voltampérométrie cyclique effectuée semble avoir légèrement passivé la cellule C38 au cycle 120, qui met quelques cycles avant de regagner de la capacité.

L'étude de la résistance interne apporte quelques informations supplémentaires. La résistance à l'état déchargé de la cellule C41, utilisant le déployé de titane avec la plus petite ouverture, est de 72 Ω . Elle est assez proche de celle des cellules utilisant des feuilles avec 62 Ω (Figure 6-4c et d). La résistance est plus marquée avec le déployé ayant la plus grande ouverture avec 85 Ω (Figure 6-4a). A l'état déchargé, cette différence est plus marquée, avec une différence de plus de 50 % entre la résistance de la cellule C37 et celle des cellules C38 et C46. Ce qui est logique car la plus grande surface de contact diminue la résistance de l'électrode positive.

Au final, une feuille de titane est le choix permettant la meilleure cyclabilité de la MAP en cyclage profond. L'utilisation d'un déployé peut être envisagée, à condition que celui-ci ait une très faible ouverture (<0,2 mm). L'utilisation d'une concentration de 1,24 g.cm⁻³ est conseillée pour obtenir les meilleures utilisations. Le recours à la silice pyrogénée ne semble pas influer sur la cyclabilité de la MAP lorsque celle-ci est soumise à du cyclage profond.

V. Cyclabilité de la MAP en cyclage partiel.

V.1. Protocoles utilisés.

En parallèle de l'étude en cyclage profond, l'impact du type de collecteur sur les performances en cyclage partiel a aussi été mené. Cette étude a été réalisée à l'aide de cinq cellules : C39, C42, C43, C44 et C45. Comme pour le cyclage profond, le type de collecteur utilisé dans l'électrode positive n'est pas le seul paramètre étudié. Toutes les caractéristiques sont disponibles en annexes, mais pour des raisons de lisibilité celles qui sont importantes pour l'analyse sont regroupées dans le Tableau 6-1.

Cellule	Collecteur Ti	C _{MAP} [Ah]	H ₂ SO ₄ [g.cm ⁻³]	f-SiO ₂ [%m]
C39	Déployé A	1,68	1,15	0
C42	Déployé A	0,86	1,22	3
C43	Déployé B	0,78	1,22	3
C44	Feuille	0,84	1,22	3
C45	Déployé A	1,54	1,15	2

Tableau 6-1 : Caractéristiques des cellules étudiée en cyclage partiel.

Là encore, trois sortes de collecteur sont utilisés : une feuille, et deux déployés (type A et type B, Figure 2-1). Le déployé de type B a une ouverture très légèrement supérieure à celle du type C, on le range donc dans la catégorie des ouvertures fines. Pour mieux différencier leur influence sur la cyclabilité, les cellules C42, C43 et C44 ont été réalisées. Chacune des électrodes positives utilise un collecteur de titane différent, mais le reste des caractéristiques est identique (capacité, concentration et fraction de silice pyrogénée). La capacité de ces électrodes correspond à une gamme d'épaisseur moyenne parmi toutes celles testées. On a pu observer en testant une concentration de 1,15 g.cm⁻³ et une autre de 1,20 g.cm⁻³ que cela n'augmentait pas la cyclabilité

en cyclage profond, en plus de réduire l'utilisation des MAP. Une concentration de 1,22 g.cm⁻³ a donc été choisie pour ces cellules, car une diminution même très légère peut permettre de réduire la corrosion des électrodes, qui est déjà faible. En ce qui concerne la quantité de silice pyrogénée dans l'électrolyte, une fraction supérieure à celles testées précédemment est utilisée : 3 %m. Le micro-cyclage des premières cellules plomb-carbone a prouvé que sa présence augmente significativement la cyclabilité de la MAP. Cependant, la quantité optimale n'a pas vraiment été déterminée, car celle permettant la meilleure cyclabilité était la plus grande fraction utilisée, 2 %m. C'est pourquoi les cellules C42, C43 et C44 testent une fraction plus importante, afin de statuer plus précisément sur la quantité optimale. Les premiers cycles de caractérisation, ainsi que le cyclage profond prolongé, ont montré que certains paramètres sont préjudiciables aux performances de l'électrode positive, que ce soit en termes d'utilisation et de rétention de cette dernière. Ces caractéristiques sont le recours au déployé avec la plus grande ouverture (type A), le dépôt d'une MAP que l'on considère épaisse par rapport à la gamme utilisé, et l'utilisation d'une faible concentration d'acide sulfurique. Or, on peut supposer que les performances de l'électrode positive sont moins sensibles à ces paramètres en cyclage partiel. C'est pourquoi les deux autres cellules soumises au cyclage partiel sont les cellules C39 et C45. L'un de ces cellules, la C45, utilise une fraction de silice pyrogénée de 2 %m dans son électrolyte, tandis que l'autre n'en contient pas. La cellule C38 est donc considérée comme celle susceptible de voir ses performances se dégrader le plus rapidement, car elle possède les caractéristiques les plus critiques, que ce soit en cyclage profond ou partiel.

Le cyclage partiel testé sur ces cellules, et qui est inspiré d'une norme de test de batteries de démarrage¹², diffère de ceux testés précédemment. Tout d'abord, le courant utilisé est le courant réel correspondant à une décharge de 20 h (déterminé grâce à la droite de Peukert), multiplié par cinq. Le régime de décharge est donc proche de celui permettant une décharge de 4 h, même s'il n'est pas exactement celui correspondant au régime $0.25C_{réel}$ que l'on peut calculer grâce à la droite de Peukert. Pour information, le courant spécifique de décharge est dans la gamme de 26-27 mA. g_{MAP}^{-1} pour toutes les cellules. La deuxième différence avec les protocoles de cyclage partiel précédents est la profondeur de décharge. La troisième est la profondeur de décharge, deux profondeurs significatives étant testées ici : 25 et 50. Enfin, le protocole de charge partiel ne consiste plus en une charge galvanostatique utilisant le même courant servant à la décharge. Le protocole se rapproche plus de la charge réalisée après une décharge profonde, avec une première étape galvanostatique à 0,5C qui s'arrête une fois la tension limite de 2,4 V est atteinte. S'ensuit une étape potentiostatique à 2,4 V, qui s'arrête une fois le courant correspondant à 0,03C est atteint. La dernière étape est une charge à 0,03C. Le rendement faradique est fixé à 110 %. Le temps de repos fixé entre la décharge et la charge est fixé à 5 min. Les régimes de courant utilisés en charge sont eux calculés à partir de la capacité nominale, donc de la capacité théorique de la MAP. Seul le courant de décharge est calculé à partir de la courbe de Peukert. Les profils du potentiel de l'électrode positif et du courant durant un cycle charge/décharge, pour les deux profondeurs de décharge (Δ EDC = 50 et 25 %), apparaissent dans les Figure 6-5e et f. Ces profils permettent de confirmer que le PbO_n se forme bien en fin de décharge. En effet, le pic de

¹² NF EN 50342A1 (2007).

polarisation en début de charge est plus grand pour la cellule ayant subi la décharge la plus profonde (C42, Figure 6-5e).



V.2. Résultats et analyses.

Figure 6-5 : Potentiel de l'électrode positive en fin de décharge des cellules C42, C43 et C44 après 50 % de décharge (a). Potentiel de l'électrode positive en fin de décharge des cellules C45 et C39 après 50 % de décharge jusqu'à la décharge complète, puis 25 % de décharge (b). Résistance interne (CC) mesurée à la fin de la charge et de la décharge (c et d). Profil de potentiel de l'électrode positive et du courant durant une décharge de 50 % (e) et 25 % (f) de l'état de charge. Le courant utilisé correspond à une décharge de 4 h.

Les données correspondantes au cyclage partiel commencent à partir des cycles 35-40 (Figure 6-5a-d), car les cycles précédents sont les ceux de la caractérisation (rodage + série de Peukert). En regardant le nombre de cycles effectués par cellules C42, C43 et C44 à 50 % de décharge (Figure 6-5a), on remarque que les deux premières cellules, celles qui utilisent un déployé, sont complètement déchargées après 31 cycles partiels. C'est deux fois moins que la cellule C44, qui achève 65 cycles partiels avant d'être déchargée. Le type de collecteur étant la seule variante entre ces cellules, on en déduit que l'utilisation d'un déployé entraîne une baisse marquée de la cyclabilité, même si le déployé à une faible ouverture (C43). Les cellules C39 et C45, qui utilisent le déployé de type A, confirment cette tendance, avec respectivement 27 et 42 cycles partiels (Figure 6-5b). Ces cellules indiquent au passage que l'utilisation d'une concentration faible (d = 1,15 g.cm⁻³) et d'une couche épaisse de MAP ne sont pas dommageables. Ce qui semble logique étant donné qu'environ 50 % de la MAP est conservée au cours du cyclage, la consommation d'acide est donc inférieure à celle en décharge complète, ce qui diminue le besoin d'acide. Le nombre légèrement plus important de cycle partiels effectués par la cellule C45 semble également indiquer qu'une faible concentration, combinée avec la présence de silice pyrogénée dans l'électrolyte, augmente la cyclabilité.

La cellule C45, qui a montré la meilleure cyclabilité, a ensuite été rechargée, puis mise en cyclage profond (10 cycles) à faible régime afin de régénérer la capacité de la MAP, avant d'être à nouveau soumise au même protocole (Δ EDC = 50 %, FC = 110 %). Elle a été capable de doubler sa cyclabilité avec 87 cycles partiels effectués. On peut supposer que la combinaison de la faible concentration et de la silice pyrogénée a un effet plus marqué sur le long terme. La cellule a une nouvelle fois été rechargée, puis soumise à nouveau au cyclage partiel sans cyclage profond préalable. La cellule n'effectue alors que 14 cycles partiels avant d'être déchargée. Ce qui montre la nécessité d'effectuer des cycles complets après la décharge de la cellule, car sans eux la MAP ne régénère pas sa capacité et perd sa cyclabilité.

Durant le cyclage partiel des cellules utilisant des électrodes négatives plomb-carbone, l'une des cellules a été mise au repos sans cycler le temps que l'électrolyte sèche et que la MAP se durcisse. Après réhydratation, cette cellule avait montré un regain de capacité et de cyclabilité. Cette expérience a été reproduite sur la cellule C42, qui n'avait réussi à effectuer qu'une trentaine de cycles partiels avant de se décharger. Là encore, le durcissement de la MAP a un effet drastique sur la cyclabilité, comme le montre la Figure 6-5a. La cellule a été relancée et a effectué plus de 240 cycles partiels, série en cours. La répétabilité de ce phénomène prouve l'impact de la morphologie de la MAP, et particulièrement du maintien de son intégrité. L'utilisation de silice pyrogénée semble donc indispensable, de même qu'une mise en sèche après le rodage des cellules, afin d'obtenir des performances optimales dès le début de l'utilisation des électrodes en cyclage partiel. Le fait d'avoir augmenté la fraction massique de cet additif de 2 à 3 %m n'améliore pas la cyclabilité, on peut donc considérer que 2 %m est la fraction optimale.

Après avoir testé une décharge de 50 % de l'état de charge, les deux cellules ayant montré la meilleure cyclabilité (C39 et C45) ont testé un cyclage partiel à 25 % de décharge (Figure 6-5b). La cellule C39 a jusqu'ici effectué 164 cycles avec ce nouveau régime de décharge avant d'être arrêtée pour analyses. La cellule C45 a elle effectué plus de 700 cycles partiels, avant d'être rechargée pour une mesure d'impédance. Elle a depuis été relancée (série en cours). On

peut donc conclure qu'un cyclage partiel avec une variation d'état mesurée de l'état charge facilite la cyclabilité de la MAP.

L'évolution des résistances internes (Figure 6-5c et d), apporte quelques informations supplémentaires. Pour les cellules dont l'électrolyte n'a pas été séché, on voit que la résistance interne de la cellule chargée, et donc par extension celle de l'électrode positive, est très stable. Ce fait est particulièrement visible avec la cellule C45 (Figure 6-5d), l'augmentation légère après le cycle 700 étant imputable à la sulfatation progressive de la MAP. La sulfatation des MAP est d'ailleurs réversible, comme le montre la diminution de la résistance interne en fin de décharge, après la régénération de la capacité. On note au passage que la cellule ayant la plus faible résistance interne à l'état chargé est celle utilisant une feuille de titane comme collecteur de l'électrode positive. L'évolution de la résistance interne de la charge est stable, mais plus grande d'environ 15 Ω . L'augmentation de la résistance interne en fin de décharge est beaucoup plus marquée, avec une valeur de 250 m Ω contre 165 m Ω au tout début de la première séquence de cyclage partiel. La sèche, qui augmente la cyclabilité, entraîne donc une modification profonde dans la structure de la MAP, probablement liée à l'adhésion de la silice pyrogénée à la surface de la MAP.



Figure 6-6 : Spectres d'impédance à l'état chargé de l'électrode positive de la cellule C45, au cycle 175 (a) et au cycle 691 (b).

La mesure de la résistance interne des cellules donne une indication de stabilité, mais ne permet pas de voir dissocier la résistance de chaque électrode. C'est la raison pour laquelle deux mesures d'impédance ont été réalisées sur l'électrode positive de la cellule C45 (Figure 6-6). Ces mesures ont été faites après la 2^{em} série de cyclage partiel ($\Delta EDC = 50$ %), au cycle 175 (Figure 6-6a), et après la 4^{em} séquence ($\Delta EDC = 25$ %), au cycle 691 (Figure 6-6b). On peut voir que la forme de l'impédance reste quasiment inchangée, de même que la résistance ohmique de l'électrode positive qui reste autour de 88 m Ω . Pour rappel, cette électrode utilise le déployé avec la plus grande ouverture. La stabilité de cette forme de collecteur est là encore démontrée, cette fois ci avec du cyclage partiel qui utilise des profondeurs de décharge assez importante. Le manque de cyclabilité visible avec ce déployé est donc bien causé par une dégradation de la structure de la MAP.

VI. Caractérisation de l'évolution de la matière active.

La faible cyclabilité a été reliée à la dégradation de la MAP. Cette partie se propose de l'étudier plus en détails. Pour cela, il a été décidé de comparer les caractéristiques d'une MAP avant et après vieillissement, ainsi qu'à l'état chargé et déchargé. Il faut pour cela sélectionner des cellules n'utilisant pas de silice pyrogénée, car elle aide au maintien de la structure et réduit la dégradation que l'on souhaite observer ici. Les cellules correspondant le mieux au cahier des charges de l'étude sont les cellules C39 et C40, respectivement pour l'observation d'une MAP vieillie et d'une autre ayant peu cyclé. La cellule C40 ayant en effet été arrêtée après le rodage et le cyclage à différents régimes, soit une vingtaine de cycles, tandis que la cellule C39 a achevé plus de 230 cycles. Les paragraphes suivant décrivent les résultats obtenus par le biais des différentes techniques de caractérisation employées.

VI.1. Microscopie électronique en transmission haute résolution.

Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons et focalisé sur l'échantillon par des lentilles électromagnétiques. Ce dernier doit avoir une épaisseur de l'ordre du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée. Le mode haute résolution fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, obtenant ainsi une figure d'interférence ou apparaissent des colonnes atomiques. Une image haute résolution n'est pas qu'une simple photographie où les points sont des atomes. Ces images, après traitements, permettent de tirer des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts qui s'y trouvent (joints de grain, dislocations...).

Quel que soit l'état de vieillissement et l'état de charge (0 et 100 %), on observe la présence de phases très cristallisées, avec des cristaux de plusieurs dizaines de nanomètres (Figure 6-7). La détection chimique disponible sur ce microscope indique la présence unique de la phase β -PbO₂ à l'état chargé, que ce soit en début de cyclage ou après vieillissement. Cette phase est aussi détectée à l'état déchargé, de même que le PbSO₄. Les cristaux de β -PbO₂, qui sont réguliers et très cristallins, sont probablement ceux observées [6,7].



Figure 6-7 : Observations MET-HR de cristaux de MAP : en début de cyclage (cellule C40) à l'état chargé (a) et déchargé (b) ; après vieillissement (cellule C39) à l'état chargé (c) et déchargé (d).



VI.2. Diffraction des rayons X.

Figure 6-8 : Spectres DRX d'une MAP en début de cyclage (C40, a) et en fin de cyclage (C39, b).

L'observation faite grâce au MET-HR ne permet pas une analyse quantitative des phases présentes dans la matière active, car l'échantillon testé est extrêmement mince et n'est donc pas représentatif de l'ensemble de la MAP. L'analyse quantitative peut être effectuée par le biais de la Diffraction des Rayons X (DRX).

La première information de ces spectres et la confirmation de l'absence de la phase α -PbO₂ (Figure 6-8). Cette phase est classiquement minoritaire [6,8], mais le ratio entre la phase α et β détermine les performances électrochimique de la MAP. Un mélange de ces phases et souhaitable, car le α-PbO₂ est plus conducteur, tandis que la phase β-PbO₂ a une capacité de réduction supérieure [7]. En l'absence de la phase α , les cristaux de β -PbO₂ ont tendance à croître et donc perdent une partie de leur réactivité car il sont plus stables [6]. Cette en effet ce que l'on observe avec les spectres à l'état déchargé. On voit, après seulement quelques cycles, qu'une partie du β -PbO₂ ne participe déjà plus à la réaction de décharge (Figure 6-8a). Au fur et à mesure du cyclage, cette part de β-PbO₂ augmente, au point d'être majoritaire dans la MAP déchargée après plusieurs centaines de cycles partiels (Figure 6-8b). Ces données rejoignent les observations MET-HR, qui montrent des cristaux de tailles importantes. La stabilité électrochimique, la plus grande résistance de la phase ainsi que et la baisse de porosité engendrée par le grossissement progressif des cristaux sont sans doute en grande partie responsables de la dégradation de la MAP (isolation d'une partie de la MAP, baisse de la porosité). La présence de la phase α ainsi que le ratio α/β peuvent être réglés en variant la composition de la pâte, ainsi que les conditions de préparation et de murissage [8,9].

VI.3. Spectroscopie de photoélectrons.

Une dernière caractérisation a été réalisée sur ces échantillons : la spectroscopie de photoélectrons (XPS). Cette technique permet d'obtenir la nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques de l'échantillon. Notre analyse s'est concentrée sur les spectres O 1s des quatre échantillons, qui apparaissent dans la Figure 6-9. Ces spectres permettent de déterminer tous les types de liaisons chimiques impliquant de l'oxygène. Pour faciliter les comparaisons, les intensités relatives sont utilisées.

Les spectres présentent deux pics, chacun ayant une ou plusieurs composantes. L'attribution des énergies aux types de liaisons présentes dans les MAP est faite au regard de la littérature [10–13]. Les pics situés aux alentours de 529-530 eV sont relatifs à la liaison O-Pb. On peut donc les attribuer aux phases PbO₂ et PbO, ce qui rejoint les observations précédentes montrant la présence de PbO₂ à L'état chargé et déchargé. Le pic plus ou moins discernable à environ 531 eV est relatif à la liaison O-S, et donc à la présence de PbSO₄. Les pics situés entre 531 et 533 eV sont eux associés à la liaison –OH. Ces pics témoignent de la présence d'eau mais surtout de phases PbO₂ hydratées. Ces phases hydrogénées ont déjà été observées dans différentes études, et beaucoup d'hypothèses existent sur leur composition exacte ainsi que sur les mécanismes réactionnels mis en jeu. Une thèse récente regroupe et compare ces études [9]. D'après l'auteur, ces phases hydratées sont ensuite oxydées en PbO₂ pendant la charge en une ou plusieurs étapes. Cette hypothèse est soutenue par nos spectres. On voit en effet que les l'intensité

relatives de ces phases diminue à l'état chargé tandis que celui du PbO_2 augmente et ce quel que soit l'état de vieillesse de la MAP. Le même auteur souligne en revanche les contradictions des différentes études quant à l'influence de ces phases hydratées sur l'activité électrochimique de la matière active.



Figure 6-9: Spectres O 1s, obtenus par XPS-HR, d'une MAP en début de cyclage (C40) à l'état chargé et déchargé (a), et d'une MAP vieillie (C40) à l'état chargé et déchargé (b). Les énergies de liaisons sont calibrées en prenant le pic de la C 1s à 284,4 eV.

Que ce soit à l'état chargé ou déchargé, le ratio entre les phases hydrogénées et la matière active résiduelle penche en faveur des phases hydrogénées en début de cyclage (Figure 6-9a). Après vieillissement ce ratio s'accentue en faveur des phases hydrogénées, signe d'une hydratation progressive de la matière active (Figure 6-9b). Ce phénomène est corrélé avec la baisse de cyclabilité de la matière active. L'hypothèse avancée est que les gros cristaux de β -PbO₂ stabilisés, qui ne réagissent pas ou peu, sont ceux qui s'hydratent le plus au fur et à mesure du cyclage.

VII. Bilan de l'optimisation.

L'objectif principal de l'optimisation de l'électrode positive était de tester la viabilité d'une électrode dont le collecteur ne possède pas de couche superficielle de PbO_2 électrodéposé. Or, cette couche n'a d'influence que sur le début du cyclage, en facilitant l'oxydation de la couche résistive de PbO_n en début de la charge. Après quelques cycles, le dépôt de PbO_2 s'intègre à la matière active, et l'électrode se comporte comme celles ne possédant pas cette couche à l'interface collecteur/MAP. De plus, l'utilisation de la matière active est indépendante de la présence de cette couche. On peut donc en conclure qu'elle n'est pas indispensable. Ce résultat est un point marquant, car il permet de faciliter considérablement les procédés industriels ainsi que les coûts inhérents à la réalisation de ce dépôt.

Cette étude a également été l'occasion de regarder l'influence de plusieurs paramètres sur les performances, comme l'épaisseur de la matière active, la concentration d'acide utilisé, le recours à un additif gélifiant dans l'électrolyte ainsi que le type de substrat de titane utilisé comme collecteur de courant.

Pour ce qui est du cyclage profond, les performances optimales sont obtenues lorsqu'une épaisseur fine de matière active positive est utilisée, avec une concentration d'électrolyte relativement élevée $(1,22-1,24 \text{ g.cm}^{-3})$. Un déployé permet une meilleure utilisation en début de cyclage, cependant une feuille démontre une meilleure rétention de la capacité au fur et à mesure du cyclage. Il est donc conseillé d'utiliser une feuille de titane comme collecteur de courant, ou alors un déployé ayant une très faible ouverture (<0,2 mm), car il permet une meilleure diffusion de l'électrolyte. Quant à la présence de silice pyrogénée dans l'électrolyte, elle n'influe pas sur les performances de manière notable.

En ce qui concerne le cyclage partiel, la cyclabilité est un peu moins sensible au type de collecteur utilisé, car une partie de la matière active ne participe pas à la réaction durant l'essentiel du cyclage. Un déployé possédant une fine ouverture peut être envisagé, même si là encore une feuille démontre de meilleures performances. Dans la même logique, l'épaisseur de la MAP n'influe pas ou peu sur les performances en micro-cyclage, une épaisseur de quelques centaines de micromètres étant néanmoins conseillée. Du fait de la consommation réduite d'électrolyte, il est possible d'employer de plus faibles concentrations (ex : 1,15 g.cm⁻³), ce qui permet de limiter la corrosion des collecteurs. Cette corrosion étant déjà minime au cours du cyclage. La présence de silice pyrogénée dans l'électrolyte, comme gélifiant, est le paramètre qui influence le plus la cyclabilité en cyclage partiel. Les essais ont montré que laisser sécher les cellules utilisant ce type d'électrolyte est conseillé pour maintenir l'intégrité de la structure de la MAP, surtout si celle-ci est utilisée avec un déployé comme collecteur de courant. Même sans sèche, sa simple présence aide à augmenter la cyclabilité. On note au passage que 2 %m est la fraction massique à partir de laquelle les meilleurs performances sont atteintes.

Enfin, l'étude de la matière active a montré un mode de dégradation qui est inhérent à la pâte. Au fur et à mesure du cyclage, les cristaux de β -PbO₂ grossissent, s'hydratent, et perdent de leur activité électrochimique. L'optimisation de la recette ainsi que des conditions de préparation et de murissage doivent donc encore être réalisées. Malgré cela, les utilisations et la rétention de la capacité sont plus que prometteuses car elles sont au moins équivalentes aux meilleures données disponibles dans la littérature. Si on ajoute à cela le fait que ces électrodes résistent à la corrosion, on peut sans hésitation affirmer qu'elles sont une alternative viable aux technologies existantes.

VIII. Références du chapitre.

- [1] D. Pavlov, G. Petkova, M. Dimitrov, M. Shiomi, M. Tsubota, Influence of fast charge on the life cycle of positive lead-acid battery plates, J. Power. 87 (2000) 39–56.
- [2] D. Pavlov, G. Petkova, Phenomena that timit the capacity of the positive lead acid battery plates I. The charge potential transient as an indicator of positive plate state of charge and state of health, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A644–A653. DOI : 10.1149/1.1468644.
- [3] A. Oury, A. Kirchev, Y. Bultel, Potential response of lead dioxide/lead(II) galvanostatic cycling in methanesulfonic acid: a morphologico-kinetics interpretation, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) 148–154. DOI: 10.1149/2.025302jes.
- [4] A. Oury, A. Kirchev, Y. Bultel, E. Chainet, PbO₂/Pb²⁺ cycling in methanesulfonic acid and mechanisms associated for soluble lead-acid flow battery applications, Electrochim. Acta. 71 (2012) 140–149. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.116.
- [5] D. Pavlov, V. Naidenov, S. Ruevski, Influence of H₂SO₄ concentration on lead-acid battery performance H-type and P-type batteries, J. Power Sources. 161 (2006) 658–665. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.03.081.
- [6] P. Rüetschi, B.D. Cahan, Anodic corrosion and hydrogen and oxygen overvoltage on lead and lead antimony alloys, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 406–413. DOI : 10.1149/1.2428614.
- [7] P. Pascal, Nouveau traité chimie de chimie minérale, Tome VII, Masson, 1956.
- [8] H. Bode, Lead-acid batteries, John Wiley & Sons, Inc., London, 1977.
- [9] D. Imad, Etude comparative des propriétés électriques de PbO₂ préparé par voie chimique et électrochimique, Ferhat Abbas-Setif-1, 2014.
- [10] O. Shmychkova, T. Luk, R. Amadelli, A. Velichenko, Physico-chemical properties of PbO₂-anodes doped with Sn⁴⁺ and complex ions, J. Electroanal. Chem. 717-718 (2014) 196–201. DOI : 10.1016/j.jelechem.2014.01.029.
- [11] T. Nguyen, A. Atrens, Hydrometallurgy Composition and morphology of the fi lm formed on a lead alloy under conditions typical of the electro-winning of copper, Hydrometallurgy. 96 (2009) 14–26. DOI : 10.1016/j.hydromet.2008.07.014.
- [12] R. De Marco, J. Jones, Changes in positive lead/acid battery plates during charge/discharge cycling, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 77–83.
- [13] D. Pavlov, I. Balkanov, Hydration and amorphization of active mass PbO₂ particles and their influence on the electrical properties of the lead-acid battery positive plate, J. Electrochem. Soc. 136 (2003) 4–12.

Conclusion générale.

L'objectif de premier de cette thèse était la preuve de concept d'une cellule plomb-acide AGM utilisant des collecteurs de courant innovants. Ces collecteurs, basés sur des matériaux plus légers traités, étaient censés reproduire les performances des collecteurs actuels tout en ayant une plus longue durée de vie grâce à leur meilleure résistance à la dégradation. Force est de constater que le cyclage des premières cellules a démontré la capacité des matériaux sélectionnés (carbone pour la négative, titane pour la positive) à remplacer le plomb typiquement utilisé comme collecteur de courant dans l'état de l'art.

En parallèle de la preuve de concept, l'optimisation de la géométrie de la cellule était supposée permettre d'augmenter significativement les performances des cellules, en termes d'utilisation de la matière active et du maintien de cette dernière. Les premières cellules ont montré des performances encourageantes, avec des utilisations similaires à celle de l'état de l'art, mais une rétention insuffisante de la capacité. Pour améliorer les performances, un travail particulier a été réalisé sur chacune des électrodes.

La plus grand part de l'optimisation a porté sur l'électrode négative, suite à la décision d'ajouter du carbone activé dans la matière active. Cette modification a permis l'étude du système plomb-carbone, utilisé dans l'industrie depuis quelques années mais dont l'électrochimie n'est pas décrite dans la littérature. La gamme de fraction massique pour laquelle les meilleures performances ont été atteintes est 4-5 %m. Le travail portant sur l'épaisseur de la matière active a montré qu'une faible épaisseur (~100 µm), correspondante à une capacité théorique de 150-200 mAh, permettait d'atteindre près de 85 % d'utilisation de la matière active négative, tandis qu'épaisseur plus grande ($\simeq 500 \,\mu\text{m}, 0.8-1 \,\text{Ah}$) ne permet d'obtenir « que » 55 %. L'optimisation de la fraction d'expandeur dans l'une des matière active épaisse a d'ailleurs permis de maintenir 44 % d'utilisation pendant plus de 500 cycles. Au final, on estime qu'une matière active ayant une épaisseur moyenne de 200-300 µm, correspondante à gamme de capacité théorique de l'ordre de 300-400 mAh, et utilisant la bonne quantité d'expandeur, peut atteindre 70-75 % d'utilisation initiale, et maintenir 50-55 % d'utilisation pendant plusieurs centaines de cycles profonds. La comparaison avec l'état de l'art permet également de conclure que la réponse à haut régime est comparable aux meilleures technologies AGM actuelles (par comparaison des indices de Peukert), tout en permettant une cyclabilité augmentée. En parallèle du cyclage profond, des tests additionnels portant sur les performances en cyclage partiel ont démontré que nos cellules sont capables d'effectuer plusieurs milliers de cycles partiels avant la décharge, sans signes particuliers de dégradation de l'électrode négative (en termes de capacité et de résistance).

L'optimisation de l'électrode positive n'a pas porté sur la composition de la matière active, dont la composition est restée quasiment identique tout au long des tests. L'essentiel de l'optimisation a porté sur le collecteur de courant en titane. L'essai de différents substrats en titane a montré qu'une feuille permet une meilleure cyclabilité de la matière active, mais qu'un déployé avec une fine ouverture pouvait être employé dans le cas où les cellules sont utilisées en cyclage partiel. Une part importante des essais a été consacrée à l'optimisation des traitements réalisés sur le collecteur de courant. On a pu ainsi améliorer la méthode de dépôt de la couche d'ATO (SnO₂ dopé Sb), permettant d'obtenir une épaisseur de quelques micromètres en seulement un ou deux dépôts. Ce qui est une avancée notable de l'état de l'art. On a pu aussi vérifier la non nécessité d'un dépôt supplémentaire de PbO₂ électrodéposé, car la compatibilité entre la matière active et le collecteur de courant est suffisamment pour permettre le bon fonctionnement de l'électrode. Ces électrodes ont été capables d'atteindre 65 % d'utilisation maximale, mais conservent une cyclabilité moyenne. Cette cyclabilité a pu être améliorée en ajoutant de la silice pyrogénée dans l'électrolyte, à hauteur de 2 %m. En utilisant une matière active fine, correspondante à 300-400 mAh, on peut attendre une utilisation initiale de l'ordre de 70-75 %. Du travail reste encore à faire pour améliorer la cyclabilité. L'étude de la matière active positive avant et après vieillissement a donné une piste d'amélioration : la modification de la composition de la matière active.

Au final, les cellules utilisant des électrodes plus ou moins optimisées ont démontré des performances supérieures à l'état de l'art en termes de nombre de cycles, que ce soit en cyclage profond ou partiel. Dans le même temps, les collecteurs de courant ont prouvé leur capacité à remplacer ceux existant dans l'état de l'art, avec une grande résistance à la dégradation et une augmentation modéré de leur résistance (environ 25 % après plusieurs centaine de cycles profonds et plusieurs milliers de cycles partiels). Le fait que les expérimentations, pour la plupart, aient été réalisées dans un cadre légèrement abusif souligne la qualité des innovations apportées au système. A noter que les cellules testées utilisaient des électrodes empâtées uniquement sur une face. Dans la réalité, ces électrodes sont destinées à être empâtées des deux côtés, ce qui double la capacité théorique jugée optimale à 800 mAh (pour une électrode de 27,5 cm²).

Le seul point en suspens reste le coût d'un changement de matériaux, le titane étant plus onéreux que le plomb par exemple $(4,5 \in kg^{-1} \text{ contre } 2 \in kg^{-1} \text{ au moment de la rédaction})$. Il est supposé que le recours à des couches minces de matériaux diminue les coûts en même temps qu'il augmente les performances de la cellule, ce qui devrait palier en grande partie la différence de coût de matériaux. Pour information, le ratio massique MA/collecteur est typiquement de 1,5 pour les batteries actuelles. Si on néglige les performances améliorées de nos cellules et qu'on considère des performances équivalentes, un rapide calcul permet d'estimer qu'un ratio de l'ordre de 3,4 devrait être suffisant pour palier l'écart de coût. Or, un grand nombre des électrodes positives montrant de bonnes performances ont un ratio qui dépasse cette valeur. Le fait que l'empâtage sera à terme des deux côtés du collecteur augmentera encore ce ratio, ce qui permettra sans doute de palier l'augmentation éventuelle du prix du titane. Si la durée de vie allongée est aussi prise en compte, il est plus que probable que le coût de ce système de stockage soit très proche du coût actuel qui varie dans la gamme de 50-150 €.kWh⁻¹, qui est déjà le plus faible du marché [44].

Perspectives.

I. Augmentation de la cyclabilité de la matière active positive.

La cyclabilité insuffisante de la matière active positive a pu être limitée par l'utilisation de fines couches, d'un collecteur adapté et d'un gélifiant dans l'électrolyte. Ce paramètre reste néanmoins à améliorer. Il a été proposé de changer la composition de la pâte et les paramètres du murissage. Ces changements nécessitent de maitriser parfaitement les conditions de température et d'humidité, ce qui est compliqué à mettre en place. Durant le peu de temps à notre disposition, il a été décidé d'explorer une autre piste. L'étude de la littérature a révélé que l'ajout d'acide phosphorique dans l'électrolyte peut améliorer la cyclabilité de l'électrode positive, surtout lorsqu'il est combiné avec de la silice pyrogénée [1]. Cependant, deux études avancent que l'augmentation de la cyclabilité se fait aux dépens de l'utilisation avec une baisse d'environ 15 % de l'utilisation [2,3]. Différents électrolytes ont été testés, chacun avec une combinaison différente d'acide phosphorique, d'acide sulfurique et de silice pyrogénée. Une combinaison a permis d'améliorer significativement la cyclabilité de la matière active positive. Cette combinaison n'existe pas dans l'état de l'art, raison pour laquelle une demande de brevet est en court de rédaction. Ce brevet nous empêche de communiquer ici les valeurs exactes des concentrations. Néanmoins, certains des résultats peuvent être présentés, comme ceux de la Figure 10.



Figure 10 : Evolution de la tension en fin de décharge et de la résistance interne en fin de décharge et recharge d'une cellule sans acide phosphorique (a) et avec acide phosphorique (b), en cyclage partiel (50 % de décharge, norme EN 50342A1).

Cette figure compare la cyclabilité de deux cellules qui ne différent que par la présence ou non d'acide phosphorique dans l'électrolyte, et ce par le biais du protocole de cyclage partiel déjà utilisé (50 % de profondeur de décharge, norme EN 50342A1). On peut voir que la cellule sans acide phosphorique achève une quarantaine de cycles partiels avant d'être déchargée, tandis que la cellule contenant de l'acide phosphorique a effectué plus de 230 cycles. La comparaison de l'utilisation à différents régimes montre de plus que l'acide sulfurique augmente significativement l'utilisation à moyen et haut régime (Tableau 1).

Utilisation MAP	(56 mA.g ⁻¹)	(112 mA.g ⁻¹)	(224 mA.g ⁻¹)	(448 mA.g ⁻¹)
Sans H ₃ PO ₄	43 %	37 %	33 %	23 %
Avec H ₃ PO ₄	61 %	55 %	48 %	37 %

Tableau 1 : Utilisation de la matière active positive à différents régimes, pour une cellule ne contenant de l'acide phosphorique et une autre qui en contient.

II. Série finale et étude de l'impact de la température.

Pour valider définitivement la conception des cellules innovantes présentées dans ce manuscrit, il est nécessaire de réaliser une dernière série de cellule regroupant toutes les optimisations qui ont été développées. Cette étude est en effet nécessaire pour attester de la répétabilité des performances. En parallèle, il est aussi nécessaire d'étudier les performances de cette technologie à différentes températures, car nos cellules n'ont été testées qu'à 23°C. Or, ce paramètre a une influence sur le comportement du système qu'il est essentiel de quantifier.

III. Architecture bipolaire.

Les cellules testées correspondent à une architecture de batteries spiralées et prismatiques. Un autre type d'architecture peut également être envisagé, celles des batteries bipolaires. Cette technologie permet d'obtenir des batteries correspondantes à des applications haute puissance, car elle bénéficie d'une densité d'énergie nettement supérieure à celle d'une cellule prismatique [4,5]. Elles sont utilisées entre autres dans des véhicules hybrides. Elle souffre cependant de la corrosion rapide de l'électrode, et plus particulièrement du collecteur de courant (2 faces = 2 mécanismes de corrosions). Or, les collecteurs mis au point au cours de cette thèse ont prouvé leur résistance à la corrosion et à la passivation. Pour vérifier leur compatibilité en tant qu'électrode bipolaire, un collecteur positif et un autre négatif ont été assemblé en électrode bipolaire en utilisant une résine époxy conductrice chargée en noir de carbone et en fibres de carbone broyées (Figure 11). Deux électrodes bipolaires ont été réalisées. Les impédances menées à différentes amplitudes de fréquence sur ces cellules ont montré une résistance spécifique à la surface de 0,11 Ohm.cm² pour la première et 0,32 Ohm cm² pour la seconde. La plus faible des valeurs est comparable à celle d'un séparateur AGM fin (calculée pour une concentration d'électrolyte de 1,26 g.cm⁻³, une porosité de 85 % et une épaisseur de 0,8 mm) [6].



Figure 11 : Coupes transversales d'un collecteur de courant bipolaire laminé composé d'une feuille de titane recouvert d'ATO collée à une feuille de graphite recouverte de plomb électrodéposé (colle : résine époxy contenant du noir de carbone et des fibres de car



Figure 12 : Dessin assisté par ordinateur du cadre plastique dans lequel se loge l'électrode bipolaire (a) ; Cadre plastique (ABS) imprimé en 3D et assemblé avec l'électrode bipolaire, en attente de l'étape d'empâtage (b).

L'optimisation du procédé d'assemblage doit être faite, néanmoins un premier prototype de cellule bipolaire utilisant ces collecteurs est en cours de réalisation pour tester les performances électrochimiques. La Figure 12 présente un collecteur bipolaire, ainsi que le cadre plastique entourant ce dernier. Ce cadre est une pièce essentielle, car il permet à la fois d'assurer le maintien de l'électrode (= collecteur empâté) mais aussi l'étanchéité de la cellule. La construction de la batterie bipolaire consiste en un empilement de ces électrodes, isolées par un séparateur AGM et étanchéifiées avant d'injecter l'électrolyte et brancher les terminaux A noter qu'une feuille de plomb peut très bien être utilisée à la place d'une feuille de graphite électrodéposée avec du plomb dense, car l'électrode positive est l'électrode la plus concernée par les phénomènes de corrosion et de passivation.

IV. Modélisation.

Un des aspects de la thèse qui n'a pas été présenté concerne la modélisation. En parallèle de la preuve de concept et de l'optimisation, un modèle électrochimique de nos cellules devait être développé grâce au logiciel COMSOL Multiphysics. Ce modèle devait être capable de reproduire les performances de chacune des électrodes, avant de servir à l'optimisation du design de batteries prismatiques et spiralées de grande taille. Le but étant de fournir plusieurs designs correspondant à de futurs produits industrialisables, à minima le design offrant la densité d'énergie maximale, celui offrant la densité de puissance maximale et un troisième offrant le meilleur compromis entre les deux.

Dans un premier temps, un modèle 3D reproduisant la décharge à faible régime a pu être mis au point en utilisant les équations de base de l'électrochimie, comme la conservation de la matière, la variation de la porosité, la loi d'Ohm en phase solide et en solution ainsi que la cinétique en décharge (Figure 13).



Figure 13 : Simulation réussie des potentiels de demi-cellule durant une décharge à 0,05C.

L'impossibilité de faire fonctionner notre modèle à de plus hauts régimes a révélé un disfonctionnement du modèle. Il s'est avéré après plusieurs mois de débogage qu'un modèle électrochimique complet est beaucoup plus complexe à mettre au point que ce qui était prévu initialement. Le fait de ne pas avoir d'accès au solveur du logiciel, ni un budget supplémentaire permettant d'utiliser la « toolbox » spécialisée ou d'avoir une aide extérieure a notamment été un frein. La charge de travail nécessaire à la réalisation d'un modèle fonctionnel représentait au final une charge de travail beaucoup trop conséquente. Le travail expérimental a donc été privilégié. La poursuite de la modélisation peut s'envisager via un code numérique dédié crée avec un logiciel sans licence (Scilab). Ce modèle a néanmoins permis d'observer que même à faible régime, un gradient marqué de concentration apparaît. Ce qui prouve le besoin d'optimiser l'épaisseur et la porosité des matières actives et du séparateur.



VI. Ligne pilote.

Figure 14 : Schémas de lignes pilotes pour la fabrication de batteries VRLA-AGM prismatiques ou spiralées (a) et bipolaires (b).

En prenant en compte les données supplémentaires présentées dans cette partie, et en partant du principe que l'étude de répétabilité validera définitivement nos résultats, on peut considérer que cette technologie est mature pour être testée sur une ligne pilote de fabrication de batteries AGM ou VRLA-AGM. La Figure 14 présente de manière schématique les lignes pilotes qui pourrait être mises en place pour la fabrication de batteries prismatiques/spiralées et bipolaires. Les deux lignes utilisent le procédé Roll-to-roll, qui a beaucoup d'avantages comme le haut rendement, la main d'œuvre minime et la non nécessité d'avoir une atmosphère inerte (salle blanche, salle sèche). Ce procédé et néanmoins complexe à mettre en place, même si les machines existantes sont relativement faciles à adapter. Les vitesses des différentes lignes doivent en effet être surveillées et ajustées régulièrement. L'avantage de la ligne pilote des cellules

bipolaires est d'une part la réduction de l'étape Roll-to-roll, et d'autre part le fait de pouvoir réaliser l'empâtage des deux faces en une seule fois.

Les performances des cellules mises au point, ainsi que la gamme de coût estimée dans la conclusion générale (50-150 \in .kWh⁻¹), permettent d'envisager une gamme large d'applications : voiture micro-hybrides, stockage d'énergie renouvelable, systèmes d'urgence, véhicules de manutention etc.

VII. Références

- [1] O. Jache, 3,257,237, 1966.
- [2] E. Voss, Effects of phosphoric acid additions on the behaviour of the lead-acid cell. A review, J. Power Sources. 24 (1988) 171–184.
- [3] E. Meissner, Phosphoric acid as an electrolyte additive for lead/acid batteries in electric-vehicle applications, J. Power Sources. 7753 (1997).
- [4] The advanced lead-acid battery bipolar designs A commercial reality, http://www.alabc.org/publications/bipolar-designs.
- [5] J.L. Arias, J.J. Rowlette, E.D. Drake, Development status of a sealed bipolar lead-acid for high-power battery applications, J. Power Sources. 40 (1992) 63–72.
- [6] H. Bode, Lead-acid batteries, John Wiley & Sons, Inc., London, 1977.

Annexes

Annexes.

I. Propriétés de l'électrolyte.

I.1. Caractéristiques.

Le Tableau 2, établi d'après les travaux de Bode¹³, permet de montrer un certain nombre de relations entre le pourcentage en masse d'acide sulfurique et différentes propriétés physiques, voire électrique, de l'électrolyte d'une batterie plomb à une température de 25 °C.

Pourcentage en masse de H ₂ SO ₄ (%)	Pourcentage en volume de H ₂ SO ₄ (%)	Densité d (kg.L ⁻¹)	Molalité <i>m</i> (mol.kg ⁻¹)	Molarité <i>c</i> (mol.L ⁻¹)	Température de fusion <i>Tf</i> (°C)	Conductivité électrique σ (S.m ⁻¹)	Capacité équivalente (Ah.L ⁻¹)
6	2,55	1,0367	0,651	0,635	-2,51	26,67	17,0
8	3,38	1,0502	0,887	0,858	-3,68	34,84	23,0
10	4,24	1,0640	1,133	1,087	-5,00	42,61	29,1
12	5,14	1,0780	1,390	1,322	-6,41	50,02	35,4
14	6,07	1,0922	1,660	1,563	-8,04	56,83	41,9
16	7,04	1,1067	1,942	1,810	-10,14	62,78	48,5
18	8,04	1,1215	2,238	2,063	-12,95	67,84	55,3
20	9,08	1,1365	2,549	2,324	-16,00	72,08	62,3
22	10,17	1,1517	2,875	2,590	-18,91	75,58	69,4
24	11,29	1,1672	3,220	2,864	-22,10	78,37	76,8
26	12,47	1,1829	3,582	3,145	-26,21	80,49	84,3
28	13,68	1,1989	3,965	3,432	-31,59	81,93	92,0
30	14,95	1,2150	4,370	3,727	-38,00	82,64	99,9
32	16,26	1,2314	4,798	4,029	-48,21	82,62	108,0
34	17,64	1,2479	5,252	4,339	-58,26	82,00	116,3
36	19,06	1,2647	5,735	4,656	-59,71	80,89	124,8
38	20,53	1,2818	6,249	4,981	-57,78	79,26	133,5
40	22,05	1,2991	6,797	5,314	-55,00	77,05	142,4

Tableau 2 : Tableau des valeurs caractéristiques de l'électrolyte à 25 °C.

¹³ H. Bode, "Lead-Acid Batteries", Sponsored by The Electrochemical Society Inc., Wiley-Interscience Publication by John Wiley & Sons, Inc., London (1977)

I.2. Formulaire.

Le pourcentage en masse d'acide sulfurique w (en %) est égal au quotient de la masse de H₂SO₄ par la masse totale d'électrolyte :

$$w = \frac{100 \, w_{\rm H_2SO_4}}{w_{\rm H_2O} + \, w_{\rm H_2SO_4}} \tag{1}$$

De la même façon le pourcentage en volume d'acide sulfurique V (en %) est égal au quotient du volume de H₂SO₄ par le volume total d'électrolyte :

$$V = \frac{100 V_{\rm H_2SO_4}}{V_{\rm H_2O} + V_{\rm H_2SO_4}}$$
(2)

La densité d'acide sulfurique d (en g.cm⁻³) est équivalente à la masse volumique de l'électrolyte :

$$d = \frac{w_{\rm H_20} + V_{\rm H_2S0_4}}{V_{\rm H_20} + V_{\rm H_2S0_4}} = \frac{1 - V}{1 - w}$$
(3)

La molalité de l'acide sulfurique m (en mol.kg⁻¹) est égale au quotient du nombre de moles de soluté (H₂SO₄) par la masse de solvant (H₂O) :

$$m = \frac{1000 \, w_{\rm H_2SO_4}}{w_{\rm H_2O} \, M_{\rm H_2SO_4}} \tag{4}$$

où $M_{\rm H_2SO_4}$ représente la masse molaire (en g.mol⁻¹) du soluté.

La molarité ou concentration molaire de l'acide sulfurique c (en mol.L⁻¹) est égale au quotient de la quantité de matière de soluté par unité de volume de solution :

$$c = \frac{10 w d}{M_{\rm H_2SO_4}} \tag{5}$$

La quantité de charges d'une mole d'électrons est égale à la constante de Faraday et se note F (F = 96487 C.mol⁻¹). La capacité électrochimique théorique C_e (en Ah.L⁻¹), équivalente à une densité volumique de charges, est calculée sur la base de cette quantité de charges :

$$C_{\rm e} = \frac{F c}{3600} \tag{A.6}$$

Annexes

I.3. Conductivité.

La molarité de l'électrolyte d'une batterie de démarrage pleinement chargée se situe à environ 5 M (5 mol.L⁻¹), ce qui équivaut à un pourcentage en masse de H_2SO_4 d'environ 38 % à 25 °C. Or, d'après la Figure 15, cette valeur correspond à la conductivité électrique maximale de l'électrolyte, quelle que soit la température. Toujours d'après la Figure 15, les travaux de Bode montrent que la quantité d'acide sulfurique contenue dans l'électrolyte et la température ont un impact très important sur la conductivité.



Figure 15 : Evolution de la conductivité électrique de l'électrolyte (en S/cm) en fonction du pourcentage en masse de H₂SO₄ (en %) pour différentes températures d'après Bode.

II. Caractéristiques des cellules utilisées.

Composant	Collecteur de courant positif	Matière active	Capacité th	éorique (PbO ₂)	Vacab	Datia magginua
de la cellule	Ti/ATO(/PbO ₂)	positive (MAP)	MAP	Dépôt dense	/ WAP	MAP:collecteur
	[g]	[g]		[Ah]	[g.cm ²]	
C01	0,712	3,710	0,832	0,070	0,13	5,2
C02	0,700	3,417	0,766	0,069	0,12	4,9
C03	0,644	3,472	0,778	0,052	0,13	5,4
C04	0,702	3,316	0,743	0,069	0,12	4,7
C05	0,701	2,911	0,652	0,069	0,11	4,2
C06	0,713	3,155	0,707	0,070	0,11	4,4
C07	0.702	3,300	0.740	0.070	0.12	4.7
C08	0,979	3,440	0,771	0,118	0,13	3,5
C09	3,990	2.897	0.649	0.097	0.11	0.7
C10	0,988	2,926	0,656	0,120	0,11	3,0
C11	3.991	3.014	0.675	0.108	0.11	0.8
C12	0,995	3,407	0,764	0,120	0,12	3,4
C13	3,969	3.155	0.707	0.106	0.11	0.8
C14	0.986	3.355	0.752	0.120	0.12	3.4
C15	4.013	3.211	0.720	0.110	0.12	0.8
C16	0.977	3.197	0.716	0.117	0.12	3.3
C17	3,900	3.131	0.702	0.101	0.11	0.8
C18	0.443	3.570	0.800	0.120	0.13	8.1
C19	3,509	3.253	0.729	-	0.12	0.9
C20	3,529	2.691	0.603	-	0.10	0.8
C21	3.517	3.775	0.846	-	0.14	1.1
C22	3.539	4.636	1.039	-	0.17	1.3
C23	3.520	3.740	0.838	-	0.14	1.1
C24	3.538	3.553	0.796	-	0.13	1.0
C25	3.556	3.294	0.738	-	0.12	0.9
C26	3,468	2.638	0.591	-	0.10	0.8
C27	-,	Con	tre électrode	: plaque Trojan	-, -	- / -
C28		Con	tre électrode	: plaque Trojan		
C29	3,494	4,613	1,034	-	0,17	1,32
C30	0,405	1,995	0,447	-	0,07	4,93
C31	0,419	1,754	0,393	-	0,06	4,19
C32	0,405	1,892	0,424	-	0,07	4,67
C33	0,424	1,941	0,435	-	0,07	4,58
C34	0,419	2,307	0,517	-	0,08	5,51
C35	0,423	1,772	0,397	-	0,06	4,19
C36	0,420	1,821	0,408	-	0,07	4,33
C37	0,433	3,570	0,800	-	0,13	8,24
C38	3,487	2,410	0,540	-	0,09	0,69
C39	0.400	7.497	1.680	-	0.27	18.74
C40	0,830	3,838	0,860	-	0.14	4,62
C41	0.850	3,481	0,780	-	0.13	4.09
C42	0,401	3,838	0,860	-	0.14	9.57
C43	0.299	3,481	0.780	-	0.13	11 64
C44	3 357	3 7/8	0.840	_	0.1/	1 1 2
C/15	0 400	6 872	1 5/0	_	0.25	17 10
C46	3 478	2 142	0 480	-	0.08	0.62
010	3,170		0,400		0,00	0,02

Figure 16 : Caractéristiques des électrodes positives utilisées.

Annexes

Composant	Collecteur de Collecteur de Matière active Teneur en Capacité théorique (Pb		éorique (Pb)	VMAN	Ratio massique		
de la cellule	négatif C/Pb	négative (MAN)	carbone	MAN	Dépôt dense	IMAN	MAN:collecteur
	[g]	[g]	[g]	[A	\h]	[g.cm ²]	
C01	1,472	3,386	-	0,876	0,117	0,12	2,3
C02	1,391	2,698	-	0,698	0,108	0,10	1,9
C03	1,624	3,398	-	0,879	0,134	0,12	2,1
C04	1,365	1,550	-	0,401	0,105	0,06	1,1
C05	1,582	2,888	-	0,747	0,129	0,11	1,8
C06	1,611	3,170	-	0,820	0,132	0,12	2,0
C07	1,529	1,473	-	0,381	0,123	0,05	1,0
C08	1,512	2,212	0,642	0,406	0,121	0,08	1,5
C09	1,389	1,748	0,508	0,321	0,107	0,06	1,3
C10	1,297	1,468	0,249	0,315	0,097	0,05	1,1
C11	1,535	1,501	0,255	0,322	0,124	0,05	1,0
C12	1,556	1,584	0,147	0,372	0,126	0,06	1,0
C13	1,647	1,443	0,134	0,339	0,137	0,05	0,9
C14	1,495	0,692	0,034	0,170	0,461	0,03	0,5
C15	1,334	0,631	0,031	0,155	0,391	0,02	0,5
C16	1,390	1,247	0,362	0,229	0,415	0,05	0,9
C17	1,358	1,399	0,068	0,344	0,401	0,05	1,0
C18			Contre élect	rode : plaque	e Trojan		
C19	1,323	1,198	0,064	0,293	0,100	0,04	0,9
C20	1,502	1,263	0,068	0,309	0,120	0,05	0,8
C21	1,487	1,837	0,082	0,454	0,118	0,07	1,2
C22	1,382	1,910	0,085	0,472	0,107	0,07	1,4
C23	1,357	1,775	0,070	0,441	0,104	0,06	1,3
C24	1,331	1,946	0,095	0,479	0,101	0,07	1,5
C25	1,335	1,550	0,051	0,388	0,104	0,06	1,2
C26	1,527	2,019	0,098	0,497	0,123	0,07	1,3
C27	1,302	3,690	0,180	0,908	0,098	0,13	2,8
C28	1,522	3,393	0,165	0,835	0,122	0,12	2,2
C29	1,553	0,469	0,023	0,116	0,126	0,02	0,3
C30	2,634	0,939	0,939	0,000	0,198	0,03	0,4
C31	2,473	0,726	0,726	0,000	0,180	0,03	0,3
C32	2,967	0,852	0,852	0,000	0,236	0,03	0,3
C33	2,577	0,971	0,971	0,000	0,192	0,04	0,4
C34	2,188	1,140	0,658	0,095	0,148	0,04	0,5
C35	2,459	1,116	0,644	0,093	0,179	0,04	0,5
C36	2,247	1,073	0,620	0,089	0,155	0,04	0,5
C37			Contre élect	rode : plaque	e Trojan		
C38			Contre élect	rode : plaque	e Trojan		
C39			Contre élect	rode : plaque	e Trojan		
C40			Contre élect	rode : plaque	e Trojan		
C41			Contre élect	rode : plaque	e Trojan		
C42			Contre élect	rode : plaque	e Trojan		
C43			Contre élect	rode : plaque	e Trojan		
C44			Contre électrode : plaque Trojan				
C45			Contre électrode : plaque Trojan				
C46			Contre élect	rode : plaque	e Trojan		

Figure 17 : Caractéristiques des électrodes négatives utilisées.

Densité de l'électrolyte (H ₂ SO ₄) [g.cm ⁻³]	Cellule		
1,15	C39, C40		
1,15 + f-SiO ₂ (2 %m)	C45		
1,18	[C01;C07]		
1,20 + f-SiO ₂ (2 %m)	C41		
1,21	C36		
1,21 + f-SiO ₂ (1 %m)	C35		
1,22	C30, C31		
1,22 + f-SiO ₂ (1 %m)	C32, C33		
1,22 + f-SiO ₂ (3 %m)	[C42;C44]		
1,24	C46		
1,24 + f-SiO ₂ (2 %m)	[C08;C29], C34, C37, C38		

Figure 18 : Composition des électrolytes utilisés
Résumé

Ce travail de thèse porte sur le développement d'une technologie Pb-acide de type AGM, avec une conception innovante reposant sur des collecteurs de courant constitués de feuille/grille de titane (électrode positive) et de carbone flexible (électrode négative) couverts d'une couche mince de matériaux actifs. Cette nouvelle approche permet d'augmenter la densité d'énergie et la puissance spécifique de la batterie sans pénaliser sa cyclabilité et sa durée de vie. Des paramètres tels que la résistance électrique et l'utilisation de la matière active ont été évalués avec succès en laboratoire (cyclage profond, cyclage partiel, voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance). Ceci en utilisant des cellules plomb-acide et plomb-carbone-acide de petites tailles compressées avec des séparateurs poreux en fibre de verre (AGM). L'épaisseur, la porosité et la quantité d'expandeur sont les paramètres clefs influençant l'évolution de l'utilisation de la matière active négative. Le processus réversible de stockage d'hydrogène à l'intérieur du carbone activé, utilisé comme additif principal dans la plaque négative, est en compétition avec le système Pb/PbSO4 et inhibe son fonctionnement pour une fraction massique supérieure à 9,3 %m. L'utilisation de titane recouvert de SnO2 comme collecteur de courant élimine l'apparition de la corrosion responsable de la défaillance de la cellule. Des modèles multiphysiques basés sur ces données permettront de déterminer la géométrie optimale correspondante à chaque type d'application (énergie, puissance).

Mots clefs

Batterie au plomb, titane, carbone, flexible, AGM, compression, hautes performances, densité d'énergie, puissance spécifique, durée de vie, systèmes hybrides, énergies renouvelables.

Abstract

The aim of this work is to present and proof new concept of high performance lead-acid cells using new thin-plate electrodes. The new approach allows increasing the energy density and the specific power of the battery without a penalty for its cycle and calendar lifetime. Flexible carbon support electroplated with lead and thin surface-modified titanium mesh/foil are used as current collectors. Parameters like electric resistance and active materials utilization have been evaluated successfully in long-term laboratory tests (deep-cycling, micro-cycling, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy) using small-scale compressed lead-acid and lead-carbon cells with absorptive glass mat (AGM) separators. The thickness, the porosity and the expander loading are the key parameters which influence the evolution of the negative active material utilization. It has been found that the process of reversible hydrogen storage within the activated carbon used as main dopant of the negative plate competes with the Pb/PbSO4 electrode inhibiting its operation at carbon loading higher than 9.3 %m. The use of SnO2 coated titanium as positive current collector eliminates completely the appearance of corrosion-related battery failure. Multiphysics modeling based on these data will allow fitting to all the battery applications (power, energy).

Keywords

Lead-acid battery, titanium, carbon, flexible, AGM, compression, high performances, energy density, specific power, calendar lifetime, hybrid systems, renewable energies.