



Colloque
Gaston Planté
2000



SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE
GROUPE "ELECTROCHIMIE"
(président J.F. FAUVARQUE)

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE THERMIQUE
SECTION "CONVERSION NON-CLASSIQUE D'ENERGIE" (président A. MARQUET)

JOURNÉES D'ÉTUDE

ACCUMULATEURS ÉLECTROCHIMIQUES
BATTERIES

30 ET 31 OCTOBRE 2000

Avec le soutien du **PREDIT**, de l'**ADEME**, et de la **DGA**

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

LISTE DES COMMUNICATIONS PAR AFFICHES

1-Valorisation de matériaux de batteries lithium-ion usagées

F. ANSART, S. CASTILLO, M. PELLIZON-BIRELLI, C. LABERTY-ROBERT – *LCMI-CIRIMAT Toulouse*

2-A la recherche de nouveaux composés d'anodes pour batterie à ions lithium

S. LARUELLE, L. DUPONT, P. POIZOT, S. GRUGEON et J.M. TARASCON –
L.R.C.S. Amiens

3-Insertion électrochimique du lithium dans des polyparaphénylènes pyrolysés dans différents milieux

A. NAJI, M. DUBOIS, D. BILLAUD – *LCSM-CNRS Nancy*, P. WILLMANN –
B. *CNES Toulouse*

4-Insertion de lithium dans les nanotubes de carbone multifeuillets produits par décomposition catalytique

G. MAURIN, F. HENN – *LPCM Montpellier*, B. SIMON – *SAFT Bordeaux*, J.F. COLOMER, J.B. NAGY –
LRMN, FUNDP Namur, G. VAN TENDELOO – *EMAT Antwerpen*

5-Electrolytes pour accumulateur à ion lithium à base de carbonates d'alkyle dissymétriques

I. GEOFFROY, B. CARRE, D. LEMORDANT – *Laboratoire PIMIR Tours*, S. HERREYRE, Ph. BIENSAN –
SAFT Bordeaux

6-Electrolytes à base de Gamma-Butyrolactone et de Diméthylcarbonate pour accumulateurs à ions lithium

C. MIALKOWSKI, A. CHAGNES, B. CARRE, D. LEMORDANT – *Laboratoire PIMIR Tours*, P.
WILLMANN – *CNES Toulouse*

7-Propriétés thermodynamiques d'excès des mélanges binaires TFMC-PC et TFMC-EC à 25 et 40°C

R. NEAJUS, C. DAMAS, D. LEMORDANT, R. COUDERT – *Laboratoire PIMIR Tours*, P. WILLMANN –
CNES Toulouse

8-Comportement de séparateurs microporeux plastifiés de PVDF dans des électrolytes de batteries lithium-ion

J. SAUNIER, F. ALLOIN, J.Y. SANCHEZ – *LEPMI Grenoble*

9-Synthèse par chimie douce de matériaux de cathode du type $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ pour batteries lithium-ion

F. ANSART, S. CASTILLO, J.C. MARIÉ, C. LABERTY-ROBERT – *CIRIMAT-CNRS Toulouse*

10-Le potentiel des matériaux cathodiques pour batteries au lithium

A.M. DULAC, P. DENIARD, S. JOBIC, R. BREC – *LCS IM JEAN ROUXEL Nantes*, Ph. BIENSAN, J.P.
PERES – *SAFT Bordeaux*

11-Performances électrochimiques de $\alpha\text{-LiVOPO}_4$

N. DUPRE, J. ANGENAULT, G. WALLEZ, M. QUARTON – *LCS PARIS VI*

12-Etude structurale, électrochimique et thermique du système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$

M. GUILMARD, L. CROGUENNEC, A. ROUGIER, C. DELMAS – *ICMC Bordeaux*, J.P. PERES, Ph.
BIENSAN – *SAFT Bordeaux*

13- Etude par spectroscopie d'impédance de matériaux d'insertion pour batteries lithium-ion

M. HOLZAPFEL, F. ALLOIN, C. MONTELLA, R. YAZAMI – *LEPMI-ENSEEG Grenoble*

14-Etude in situ du fonctionnement d'un accumulateur lithium-polymère par microspectrométrie Raman confocale

C. NAUDIN, C. EDWARDS, J.C. LASSEGUES, L. SERVANT – *LPCM Bordeaux*,
S. LASCAUD – *EDF R&D Les Renardières* – M. DESCHAMPS – *BOLLORE TECHNOLOGIES Quimper*

15-Etude du comportement thermique d'une batterie Ni-MH pour des applications véhicule électrique hybride

F.P. JOUBERT, M.L. SORIA – *ACCUMULADOR TUDOR-EXIDE Azuqueca de Henares*

16-Nouvel électrolyte solide polymère pour les accumulateurs NiMH

H. YASSIR, M. GODET – *LPCMOMM CNAM Paris*, J. BOUET, J.F. FAUVARQUE – *LEI CNAM Paris*

17- Etude de la stratification de l'électrolyte des accumulateurs au plomb utilisés dans les systèmes photovoltaïques

F. MATTERA, D. DESMETTRE, S. METAIS, J.L. MARTIN, Ph. MALBRANCHE – *GENEC CEA Cadarache*

18-Stockage « multi-batteries » pour alimentations photovoltaïques autonomes

J. ALZIEU, G. SCHWEITZ – *EDF R&D Les Renardières*, P. IZZO – *LEM Montpellier*, S. REYMANN – *INGENIEUR2000 Champs sur Marne*

19-Peut-on encore rêver de pouvoir améliorer les performances de la matière active positive des batteries au plomb ?

S. LARUELLE, S. GRUGEON, A. DELAHAYE-VIDAL – *L.R.C.S. Amiens*, L. TORCHEUX – *CEAC-EXIDE Gennevilliers*

20-Corrosion des alliages PbCaSn en milieu sulfurique : influence du traitement thermique et de la teneur en étain

G. BOURGUIGNON, E. ROCCA, J. STEINMETZ – *LCSM Nancy*, L. TORCHEUX – *CEAC-EXIDE Gennevilliers*

21-Comportement du dioxyde de plomb dans un électrolyte gélifié en présence d'additifs

M. MAJA, L. SOLARINO – *DSMIC Torino*, L. TORCHEUX, J.P. VAURIJOUX, P. LAILLER – *CEAC-EXIDE Gennevilliers*

22-Développement d'une batterie au plomb améliorée

F. LAROUDIE, J. ALZIEU – *EDF R&D Les Renardières*

23- Etude et amélioration de supercondensateurs carbone-carbone

Pierre-Louis TABERNA, Patrice SIMON, Jean-François FAUVARQUE- CNAM Paris

Valorisation de matériaux de batteries lithium-ion usagées

F. ANSART, S. CASTILLO, C. LABERTY- ROBERT, M. PELLIZON-BIRELLI

*Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et Energétiques
CIRIMAT, UMR CNRS 5085*

Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4

1 INTRODUCTION

La forte augmentation de la production et de la consommation mondiales des piles et des accumulateurs au lithium a conduit au développement des procédés de recyclage de ces matériaux usagés [1].

Notre recherche porte sur la mise au point de méthodes chimiques adaptées à la valorisation de ce type de déchets.

Le projet de récupération, dont l'intérêt se situe à la fois sur un plan économique et environnemental, vise à valoriser des batteries lithium-ion usagées. Ce projet comporte deux étapes : la première consiste à valoriser un nouveau matériau de cathode synthétisé au laboratoire [2], oxyde de la famille $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ où le cobalt est substitué à 60% par du manganèse ($\text{LiCo}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$); la deuxième étape concerne les piles commerciales au lithium usagées sélectionnées dans les points de collecte. Après avoir déterminé la composition centésimale des constituants des piles, le protocole proposé dans la première partie sera adapté à la valorisation de ces matériaux.

2 VALORISATION DES MATERIAUX CATHODIQUES

Le procédé de valorisation du matériau de cathode synthétisé au laboratoire a pour but de récupérer sélectivement les trois métaux (Li, Co, Mn) qui le constituent.

Le protocole que nous avons mis au point sur la base des procédés de valorisation proposés dans la littérature [3-6] comporte deux étapes successives:

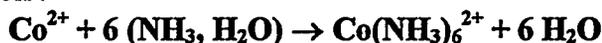
- I. dissolution sélective du lithium dans l'acide chlorhydrique dilué ($0,05\text{-}0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) à 80°C pendant 3h
- II. dissolution totale du résidu insoluble de l'étape précédente (contenant le cobalt et le manganèse) dans l'acide chlorhydrique concentré (4 mol.L^{-1}) à 80°C pendant 30 min.

Le protocole choisi, représenté sur la figure 1, est adaptable pour tous les matériaux de cathode $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$. Le travail présenté ici correspond à $x = 0,6$.

Les deux solutions obtenues par ce procédé contiennent donc, respectivement : le lithium (solution A), le cobalt et le manganèse (solution B).

Selon ce procédé, le lithium peut être récupéré à partir de la solution A par précipitation sous forme de carbonate ou de phosphate [7].

Dans la solution B, le manganèse et le cobalt sont présents à l'état d'oxydation II. Par addition d'ammoniaque, on atteint les conditions de précipitation de l'hydroxyde de manganèse qui s'oxyde à l'air en dioxyde MnO_2 , tout en conservant le cobalt sous forme de complexe ammoniacal selon la réaction :



Ces complexes aminés s'oxydent rapidement à l'air en donnant des cobaltamines $[\text{Co}(\text{III})]$ qui conduisent après élimination de l'ammoniac à la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_3$.

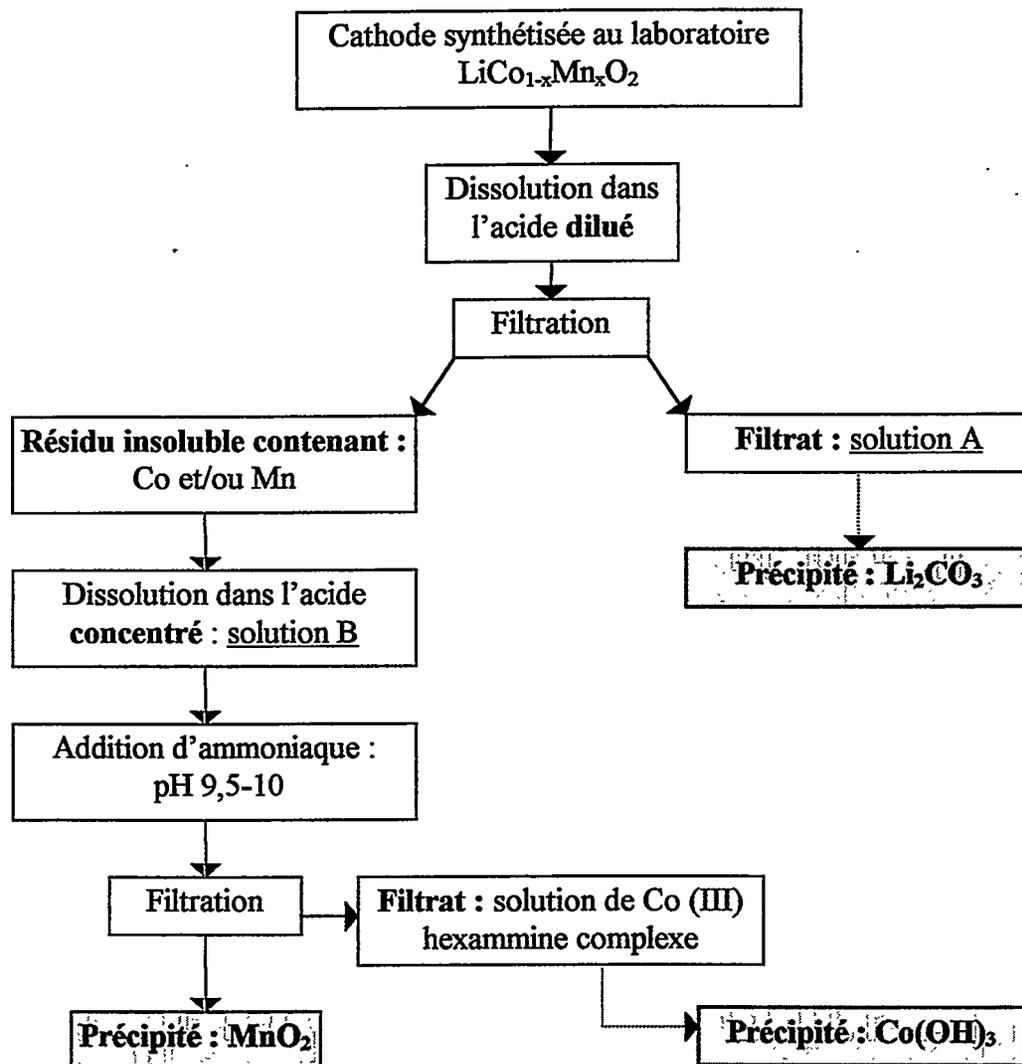


Figure 1 : Protocole de récupération des métaux dans le matériau de cathode synthétisé au laboratoire

A chaque étape du procédé, les métaux ont été dosés dans les solutions ainsi que dans les précipités par chromatographie ionique (cobalt et manganèse) et par spectroscopie d'émission atomique (lithium).

Lors de la première étape (dissolution sélective du lithium), les teneurs en métaux récupérés en fonction de la concentration d'acide dilué, sont représentées sur la figure 2. La concentration d'acide chlorhydrique qui permet d'extraire le maximum de lithium tout en entraînant le minimum de métaux de transition est $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

La figure 3 représente l'évolution des taux de récupération en fonction du temps. Après 2 heures de dissolution, le taux de récupération du lithium atteint la valeur maximale de 80% sans que le cobalt et le manganèse soient dissous en quantité significative. Après addition d'acide concentré (10 mol.L^{-1} , voir figure 1), les taux de récupération du cobalt et du manganèse sont respectivement de 70 et 100%.

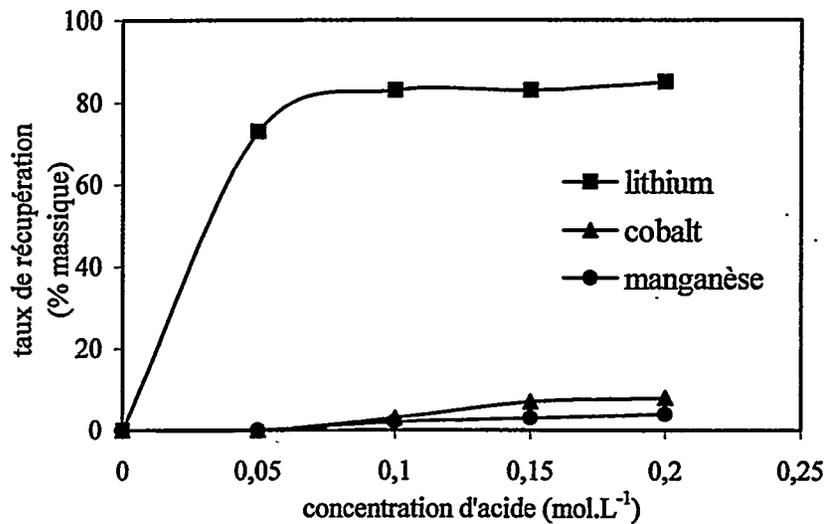


Figure 2 : Taux de récupération des métaux en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique à 80°C.

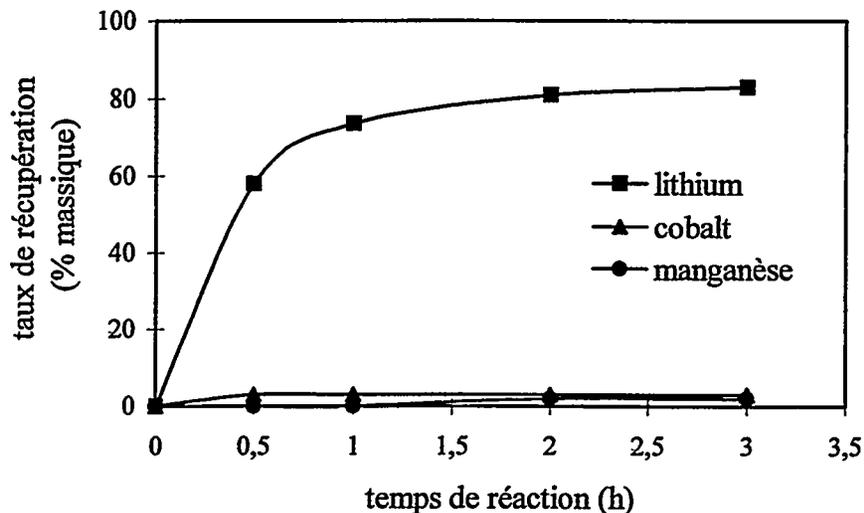


Figure 3 : Taux de récupération des métaux en fonction de la durée de dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué (0,1 mol.L⁻¹) à 80°C.

3 LES BATTERIES COMMERCIALES AU LITHIUM

3-1 CARACTERISATION DES PILES COMMERCIALES

La caractérisation qualitative et quantitative des éléments métalliques qu'elles contiennent a constitué l'étape préalable de notre travail.

Les batteries au lithium primaires (non rechargeables, ou *piles*) et secondaires (rechargeables, ou *accumulateurs*) sont actuellement disponibles dans une large gamme de modèles et marques. Les plus courantes sont les piles « bâton » et les piles « bouton ».

Les piles « bâton » sont en forme de spirale : la cathode et l'anode, séparées par une couche de matériau séparateur, sont enroulées autour du collecteur de courant. L'ensemble est inséré dans une enveloppe en acier souvent recouverte d'un film plastique. Dans le cas des modèles « bouton », un séparateur isole l'anode et la cathode disposées en « sandwich ». Le

tout est inséré dans une capsule métallique isolée par un joint plastique ; la cathode peut être supportée par une grille métallique.

Les piles usagées que nous avons sélectionnées sont les suivantes :

- modèle « bâton » Panasonic CR123A
- modèle « bouton » Sanyo CR2025 et Sony CR2032

Les composants métalliques de chaque batterie (enveloppe, cathode, grille de support de la cathode) ont été identifiés préalablement par microscopie électronique à balayage associée à la sonde EDX. L'anode est constituée de lithium métallique, élément léger qui ne peut pas être détecté par la sonde EDX.

Les éléments identifiés grâce à la sonde EDX sont le fer, le nickel, le chrome, le manganèse et le molybdène, présents dans chaque pile.

Les piles étudiées présentent des structures analogues :

- cathode d'oxyde mixte de lithium et de manganèse (LiMn_2O_4 identifié par DRX)
- enveloppe en acier ou alliage fer/nickel selon les modèles
- grille en acier inoxydable

Nous avons procédé à l'analyse quantitative des métaux après dissolution des piles dans l'acide chlorhydrique concentré (10 mol.L^{-1} , 24 heures)

La solution a été analysée au Service de Microanalyses du CNRS. Nous reportons seulement ici (Tableau 1) les résultats relatifs au modèle « bouton » Sanyo CR2025 qui sera étudié par la suite.

<i>Elément</i>	<i>Li</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>
% massique	1,7 ^a	15,6	47,9	3,2

^a Lithium de la cathode et de l'anode.

Tableau 1 : Analyse des métaux d'une pile « bouton » Sanyo CR2025 (% massiques)

3-2 VALORISATION DES BATTERIES AU LITHIUM USAGEES

Notre objectif a été d'adapter le protocole mis au point pour la valorisation des matériaux cathodiques synthétisés au laboratoire aux piles commerciales usagées (modèle « bouton » Sanyo CR2025).

En suivant l'organigramme de la figure 1, nous avons montré que l'action de l'acide dilué permettait de solubiliser également 100% de lithium. Cependant, cette étape est moins sélective que précédemment (figure 4). En effet, un taux de manganèse entraîné de 30% est observé, même pour une concentration en acide de $0,05 \text{ mol. L}^{-1}$ et un temps de réaction court.

Les conditions expérimentales de la dissolution sélective du lithium doivent donc être modifiées, et des travaux sont poursuivis au Laboratoire. Toutefois, après une dissolution complète d'une pile Sanyo CR2025 dans 200 mL d'acide concentré (10 mol.L^{-1} , 1 heure), nous avons séparé les deux éléments majoritaires fer et manganèse (respectivement 29% et 19% en masse). L'addition d'une solution ammoniacale (10 mol.L^{-1}) a permis d'augmenter le pH de 0,5 à 5,5. Dans ces conditions de pH, Fe^{3+} précipite totalement sous forme d'hydroxyde alors que le manganèse reste en solution ammoniacale sous forme de complexe amminé. Après filtration, les taux de récupération sont de 100% pour les deux métaux.

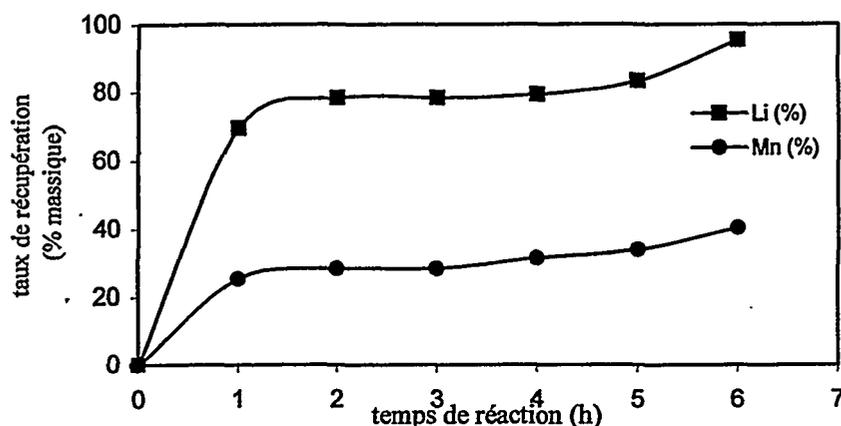


Figure 4 : Taux de récupération en fonction du temps de réaction
 $C_{\text{HCl}} = 0,05 \text{ molL}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$

4 CONCLUSION

A l'heure où la collecte et le traitement de toutes les piles et accumulateurs deviennent obligatoires, les différents types de produits concernés, en particulier les batteries au lithium, ne bénéficient pas partout de filières adéquates, ce qui justifie la nécessité de mettre au point rapidement des procédés qui permettent leur recyclage.

Notre recherche a porté sur les méthodes chimiques adaptées à la valorisation de ce type de matériaux. Dans une première étape, nous avons valorisé le matériau cathodique synthétisé au laboratoire, oxyde mixte $\text{LiCo}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$. Les résultats obtenus ont été les suivants : 80% de lithium, 70% de cobalt et 100% de manganèse.

Après une caractérisation des éléments d'une pile commerciale, nous avons commencé à adapter à ces matériaux le protocole mis au point précédemment. Dans ce cas, l'action de l'acide dilué est moins sélective. En effet, une faible quantité de manganèse est entraînée lors de la phase de séparation du lithium. Toutefois, le fer et le manganèse ont été séparés par précipitation ; les taux de récupération sont de 100% pour chacun d'eux.

Les intérêts économiques et environnementaux liés à la valorisation de ce type de matériaux sont importants, ce qui justifie les recherches dans ce domaine et les approfondissements nécessaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] a) Mortgat, B., « Piles et accumulateurs. Filières et procédés se multiplient à deux ans de l'obligation de traitement », Environnement & Technique, Info - Déchets, Janvier - février 1999, N° 183 ; b) Mortgat, B., « Procédés de recyclage du lithium des piles et accumulateurs », Environnement & Technique, Info - Déchets, Janvier - février 2000, N° 193.
- [2] Ansart, F., Castillo S., Laberty-Robert C., Marié J.C., «Elaboration par chimie douce et caractérisation de matériaux cathodique du type $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ pour batteries Li-ion», Congrès Gaston Planté, CNAM Paris, Octobre 2000.
- [3] Kawakami, S. (Canon K. K., Japan), « Method for recovering Lithium battery materials », Eur. Pat. Appl. EP 613198 A1 31, 17, August 1994.
- [4] Shibata, J.; Baba, Y., « Development of recovery process of valuable metals from waste Lithium battery », Treat. Minimization Heavy Met.-Containing Wastes, Proc. Int. Symp., Edited by Hager, J. P., Miner. Met. Mater. Soc., Warrendale, Pa., 257-61, 1995.
- [5] Contestabile, M.; Panero, S.; Scrosati, B., « A laboratory-scale lithium battery recycling process », Journal of Power Sources, 83, 75-78, 1999.
- [6] Guptill, J. P., "Disposal of Lithium batteries and the potential for recycling of Lithium battery components", Fifth International Seminar on Battery Waste Management, November 1-3, 1993.
- [7] Charlot, G., *Les réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale*, Masson éditeur, Paris, 1969.

A la recherche de nouveaux composés d'anode pour batterie à ions lithium

S. Laruelle, L. Dupont, P Poizot, S. Grugeon et J. M. Tarascon

Laboratoire de Réactivité et de Chimie des solides

UMR 6007

Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex

Devant le succès commercial que connaît la technologie à ions Li, la recherche s'oriente vers l'amélioration des performances électro-capacitives des matériaux d'électrodes. C'est dans cette perspective que des oxydes simples (MO avec $M=Co, Fe, Ni, Cu, Mg, Mn$, ainsi que $M_xO_y...$) ont été testés électrochimiquement en vue d'application anodique [1,2]. Une surprenante réactivité avec le lithium a alors été observée, amenant à des capacités spécifiques supérieures à 700 mAh/g et une excellente tenue en cyclage dans le cas de l'oxyde de cobalt (figure 1).

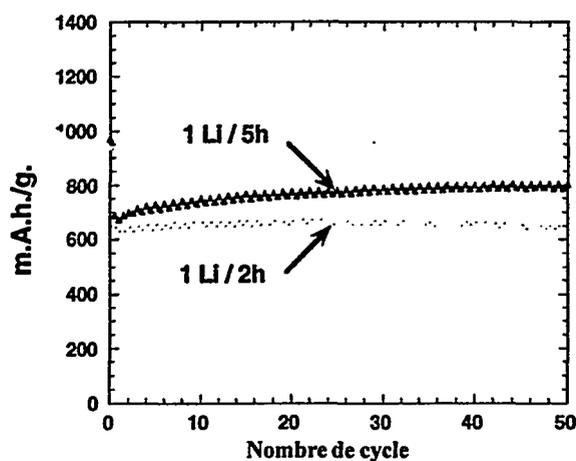


Figure 1

Evolution de la tenue en cyclage de CoO pour des régimes imposés de 1 Li/5h et 1 Li/2h.

Le comportement électrochimique (figure 2) de ce dernier interroge sur le mécanisme impliqué.

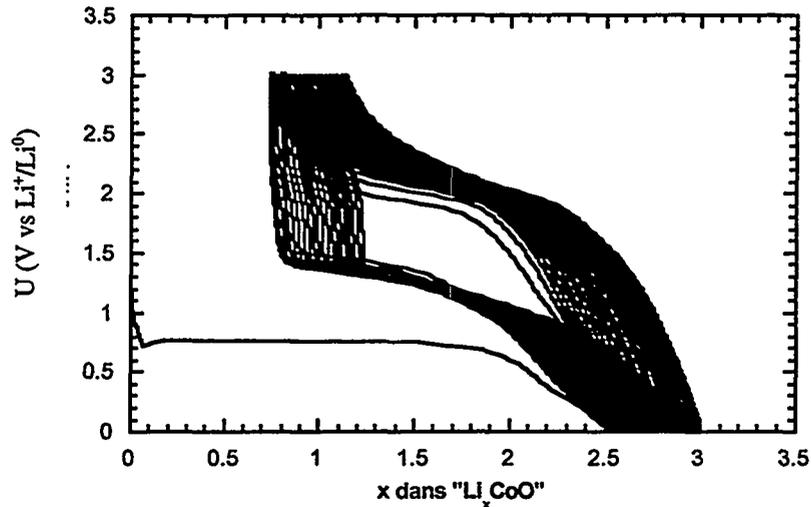


Figure 2

Courbe potentiel-composition de CoO cyclé a un régime de 1 Li/2h.

En effet, la structure de CoO n'offre pas de sites propices à l'insertion d'ions lithium tandis que le nombre d'électrons échangés en première décharge surpasse celui théoriquement nécessaire à la transformation totale de Co(II) en Co(0). Pour essayer de rendre compte de ce mécanisme qui diffère des processus classiques d'insertion-désinsertion ou encore la formation d'alliage, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre (microscopie électronique, DRX in-situ, PITT). Le regroupement des divers résultats expérimentaux a abouti à une bonne compréhension des différentes étapes électrochimiques. Grâce à l'identification des produits de réduction et du nombre d'électrons engagés, le processus redox matérialisé par le plateau à 0,8V lors de la première décharge peut à priori s'écrire $\text{CoO} + 2\text{e}^- + 2\text{Li}^+ \rightarrow \text{Co} + \text{Li}_2\text{O}$. Ce processus s'accompagne d'un changement textural de l'oxyde entraînant la formation de nanoparticules de Co d'environ 20 Å de diamètre et de Li₂O avec conservation de la forme globale de la particule initiale (figure 3).

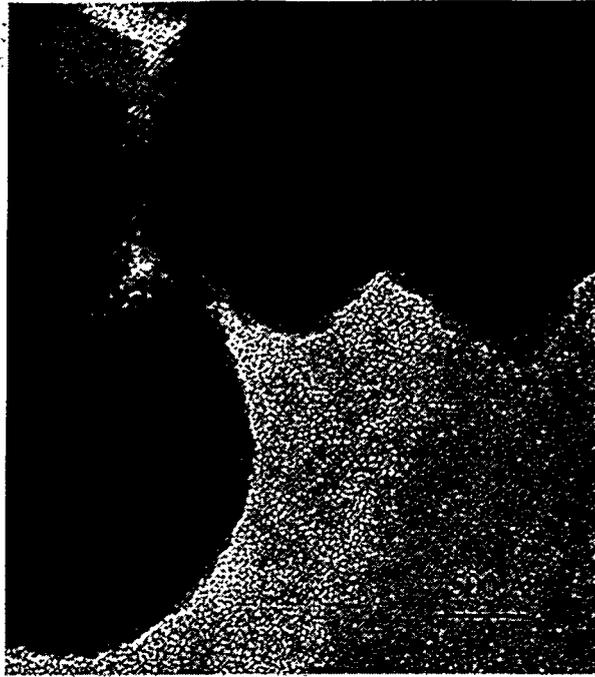


Figure 3

Image de microscopie électronique en transmission réalisée sur une électrode de CoO montrant la formation de nanoparticules. 1^{ère} réduction limitée à $x=2$.

Le haut degré de division de ces particules les rend suffisamment réactive pour reformer CoO par réoxydation.

La dernière étape de réduction (en dessous de 0,8V) consiste en la formation d'une couche de nature organique et inorganique enrobant les particules de matière active. La nature chimique de ce film suggère une dégradation de l'électrolyte.

L'évolution de l'électrode positive a ensuite été étudiée au cours de la recharge. Il n'en ressort aucun changement morphologique notable puisque le contour de la particule initiale est toujours préservé tout comme l'allure des nanoparticules. Le film inorganique est conservé tandis que l'épaisse couche organique est presque totalement dissoute à 3V. En dehors d'un rôle protecteur, ce film générée à la surface de la matière active assure une cohésion mécanique de ce milieu très divisé et participe au processus électrochimique réversible qui peut se résumer en des étapes de polymérisation/dissolution successives.

Ce nouveau mécanisme semble universel pour expliquer la large réactivité avec le lithium à bas potentiel des matériaux récemment rapportés tels les vanadates, borates, phosphates, chalcogénures et autres.

[1] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.M. Tarascon, Nature, vol 407, p.496, 28 septembre 2000.

[2] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin et J.M. Tarascon, C. R. acad. Sci., sous presse (octobre 2000).

Insertion électrochimique du lithium dans des paraphénylènes pyrolysés dans différents milieux

A. NAJI, M. DUBOIS, D. BILLAUD

(Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR 7555, Université Henri Poincaré Nancy I, BP 239 – 54506 Vandoeuvre les Nancy Cédex)

et P. WILLMANN

(CNES, Rue E. Belin – 31055 Toulouse Cédex)

Résumé

Des matériaux carbonés, obtenus par pyrolyse partielle du polyparaphénylène (C_6H_4)_x à 700°C et sous différentes atmosphères (hydrogène, argon, vide), ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopies Raman et infra-rouge. L'insertion électrochimique du lithium a été réalisée dans ces matériaux. Les meilleures performances en termes de capacité réversible x (x dans Li_xC_6) ont été obtenues avec le polyparaphénylène traité sous hydrogène pour lequel des capacités réversibles élevées (x # 2) et stables en cyclage ont été observées. Les possibilités d'utilisation de ces matériaux comme anodes de générateurs secondaires à ions lithium restent toutefois liées à la possibilité de diminuer à la fois les capacités irréversibles importantes observées au cours du premier cycle ainsi que l'hystérèse notable entre les courbes de charge et de décharge.

Introduction

Les mécanismes d'intercalation du lithium dans le graphite sont bien connus. Il n'en est pas de même pour les carbones désordonnés (graphitables ou non) pour lesquels coexistent plusieurs modes de fixation du lithium dépendant, à des degrés divers, de leurs caractéristiques structurales, texturales et chimiques (teneur en hétéroéléments). Les performances électrochimiques de ces carbones sont liées à la nature du précurseur organique ainsi qu'à leurs conditions de traitements chimiques, mécaniques et thermiques. En particulier, les carbones obtenus par pyrolyse modérée du polyparaphénylène semblent fixer, dans certaines conditions, des quantités élevées de lithium correspondant à des capacités comprises entre 500 et 900 mAh/g (1, 2). Dans cette étude, nous comparerons les performances électrochimiques de polyparaphénylènes traités d'une part à 700°C sous différentes atmosphères (argon, hydrogène, vide) et d'autre part sous atmosphère d'argon à 700°C pendant différentes durées de pyrolyse.

Partie expérimentale

Le polyparaphénylène (PPP) a été synthétisé par la méthode de Kovacic (3). Son traitement thermique a été réalisé à 700°C sous différentes atmosphères et pendant différentes

durées. Les matériaux résultant de ce traitement (PPP*) ont été caractérisés par diffraction des rayons X (rayonnement $\text{MoK}\alpha$) et par spectroscopies infra-rouge (spectromètre FT-IR Perkin Elmer 2000) et Raman (spectromètre Jobin-Yvon T 64 000, 514.5 et 676.4 nm). Le système électrochimique $\text{Li/P(OE)}_8\text{LiClO}_4/\text{PPP}^*\text{-P(OE)}$ permettant l'insertion du lithium en phase solide est étudié dans une cellule de type bouton. Les cyclages en mode intensiostatique sont réalisés à l'aide d'un potentiostat-galvanostat Mac Pile.

Résultats et discussion

La figure 1 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des PPP brut et pyrolysés à 700°C pendant 6 heures sous argon, hydrogène et vide. Le traitement thermique fait disparaître l'organisation structurale du PPP. Les échantillons pyrolysés se présentent comme des carbones désordonnés dans lesquels la distance moyenne d_{002} voisine de 0.370 nm est nettement supérieure à celle observée dans un carbone turbostatique ($d_{002} = 0.344$ nm). La pyrolyse du PPP effectuée sous atmosphère d'argon, à 700°C , pendant différentes durées, indique que les réflexions caractéristiques du polymère sont déjà absentes après 30 mn de traitement.

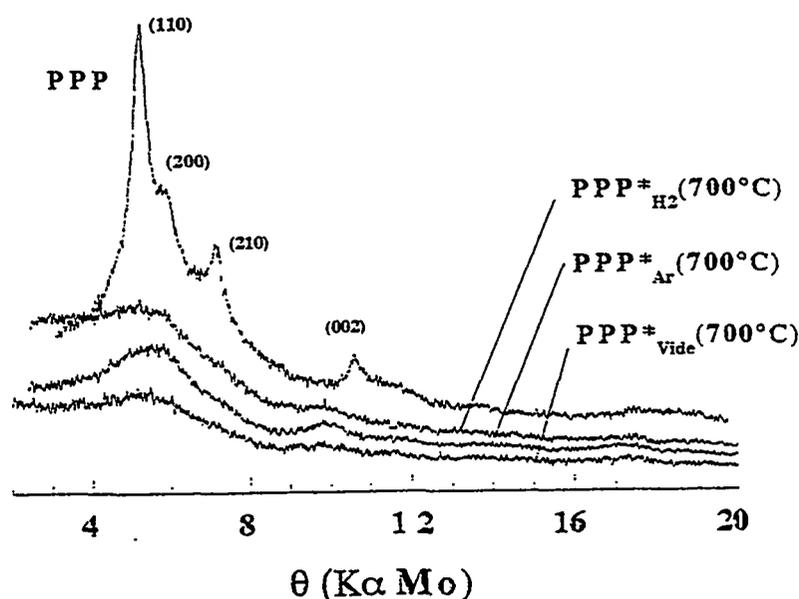


Fig. 1 : Diagrammes DRX du PPP et des PPP traités à 700°C sous différentes atmosphères

Les PPP pyrolysés se comportent donc comme des carbones désordonnés renfermant des quantités élevées d'hétéroéléments. Le tableau suivant donne les analyses élémentaires du PPP et de PPP pyrolysés dans différentes conditions.

Echantillon	Traitement thermique	Pourcentages en masse (%)			Rapport molaire
		C	H	Cl	
PPP		93.0	4.9	0.5	0.64
PPP* _{H₂} (6h)	6 h sous H ₂	94.7	2.0	<0.2	0.25
PPP* _{Ar} (6h)	6 h sous Ar	92.3	1.8	<0.2	0.24
PPP* _v (6h)	6 h sous vide	92.8	1.9	<0.2	0.25
PPP* _{Ar} (0.5h)	0.5 h sous Ar	95.5	4.2	<0.2	0.52
PPP* _{Ar} (1 h)	1 h sous Ar	94.6	3.6	<0.2	0.45
PPP* _{Ar} (2 h)	2 h sous Ar	95.2	3.0	<0.2	0.37
PPP* _{Ar} (4 h)	4 h sous Ar	95.3	2.2	<0.2	0.28
PPP* _{Ar} (6h)	6 h sous Ar	92.3	1.8	<0.2	0.24

Analyse élémentaire du PPP pyrolysé à 700°C

Une étude par spectroscopie infra-rouge indique que les spectres des échantillons pyrolysés sont différents de ceux du polymère de départ. Le traitement thermique se caractérise par une rupture des liaisons C-C entre les groupements phenyl en para. Des réactions de greffage entre ces groupes se traduisent alors, après élimination d'hydrogène, par la formation de macromolécules évoluant vers le graphène. Une étude parallèle de ces matériaux pyrolysés par spectroscopie Raman confirme les résultats précédents. Les spectres des PPP pyrolysés pendant 4 heures ou plus font apparaître les deux bandes caractéristiques de carbones désordonnés : la bande E_{2g} du graphite (1585 cm⁻¹) et la bande dite de défauts (# 1360 cm⁻¹). Les rapports d'intensité de ces bandes peuvent être reliés aux dimensions L_a des domaines de type graphène. Pour les matériaux pyrolysés pendant 6 heures, L_a est comprise entre 3 et 4 nm.

La figure 2 présente les courbes de charge-décharge galvanostatiques des systèmes Li/P(OE)₈LiClO₄/PPP* (700°C)-P(OE)-LiClO₄ sous atmosphère d'hydrogène (courbe a), d'argon (courbe b) et sous vide (courbe c). Les meilleures performances sont obtenues avec les échantillons traités sous hydrogène : l'insertion du lithium se produit à bas potentiel alors que la majeure partie de la désinsertion est observée à potentiels élevés, vers 0.8 V. La capacité réversible de premier cycle est égale à 760 mAh/g. Celle-ci diminue peu avec le cyclage (perte de moins de 10 % entre le premier et le dixième cycle). L'affinité différente pour le lithium de ces trois matériaux ne semble pas liée à la porosité puisqu'ils présentent tous des volumes poreux comparables.

Afin d'évaluer l'influence de la teneur en hydrogène, l'insertion du lithium en milieu solide a été réalisée dans des PPP pyrolysés sous argon à 700°C, pendant des durées variables.

La figure 3 schématise l'évolution des capacités réversibles en fonction du nombre de cycles et de la teneur en hydrogène. Celle-ci n'intervient que lorsque les réactions de décomposition thermique du PPP atteignent un certain degré d'avancement : lorsque le PPP est traité 0.5 heure (H/C = 0.52), la capacité réversible est faible et comparable à celle du PPP de départ. Il en est de même pour le PPP traité 1 heure (H/C = 0.45) dans lequel la densité maximale de réticulation n'est pas atteinte. Ainsi, bien que le rapport H/C soit plus élevé, la capacité réversible des premiers cycles reste inférieure à celle du PPP pyrolysé pendant 2 heures.

Ainsi, dans le cas de PPP pyrolysés suffisamment pour faire apparaître des petits plans de graphène, les teneurs en hydrogène les plus élevées sont liées aux capacités réversibles les plus grandes.

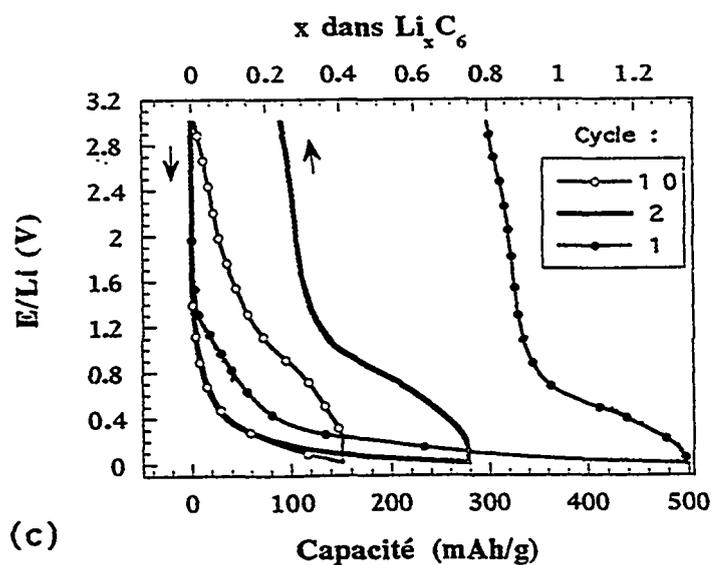
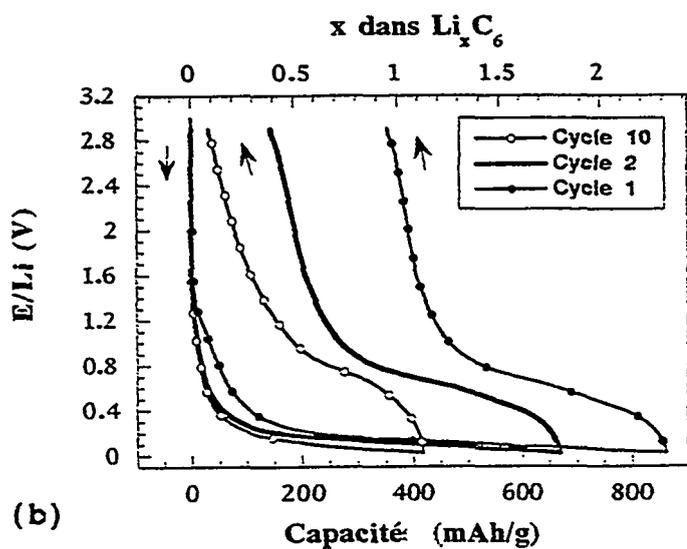
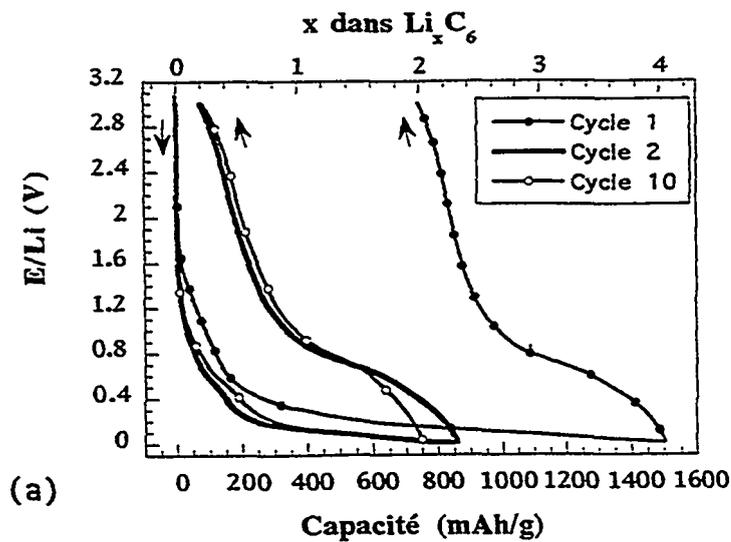


Fig. 2 : Courbes galvanostatiques des systèmes $\text{Li}/\text{P}(\text{OE})_8\text{LiClO}_4/\text{PPP}^*-\text{P}(\text{OE})-\text{LiClO}_4$: PPP^* représente les PPP traités sous atmosphère d'hydrogène, d'argon et sous vide respectivement pour (a),(b) et (c) ($6.4 < d < 8.5$ mA/mg ; $T=80^\circ\text{C}$)

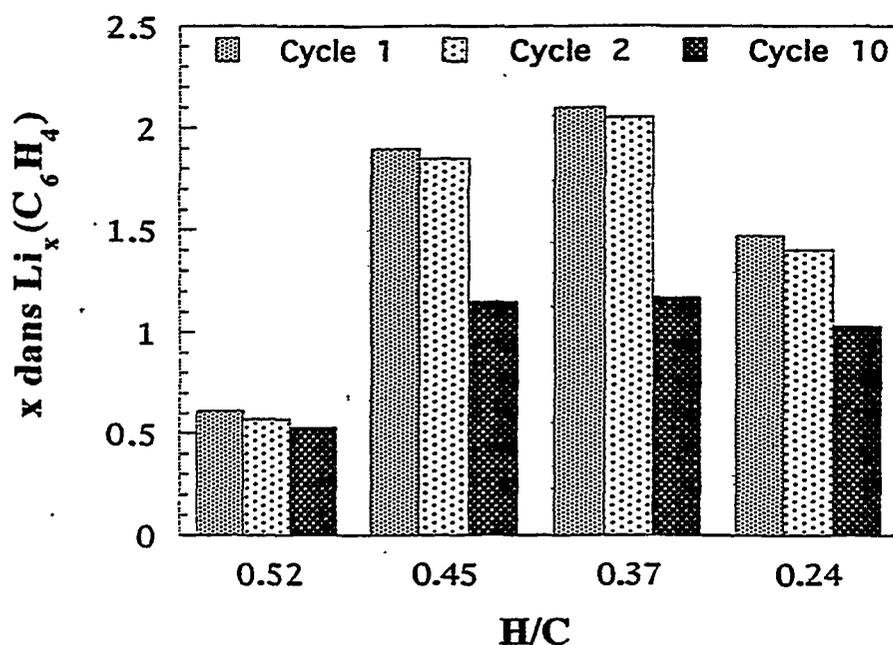


Fig. 3 : Evolution des capacités réversibles avec le cyclage en fonction du rapport H/C

Les mécanismes de fixation du lithium dans ces matériaux peuvent raisonnablement être décrits d'une part comme l'insertion entre plans de graphène (ou la sorption du lithium à leur surface) et d'autre part comme la formation de liaisons entre le lithium et les carbones hydrogénés présents sur le pourtour des plans aromatiques (2, 4). La diminution de la capacité réversible observée au cours du cyclage pourrait être liée au caractère partiellement réversible de ce dernier mécanisme, la formation de LiH ayant par ailleurs été observée lors de l'insertion chimique du lithium dans le PPP (5).

Références

1. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki et M. Endo, *Science*, 264, 1994, 556
2. M. Dubois, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 1999
3. P. Kovacic, J. Ozomiek, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, 100
4. T. Zheng, Y. Liu, E.W. Fuller, S. Tseng, U. Von Sacken, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1995, 2581
5. M. Sebti, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 1996.

Insertion électrochimique de lithium dans les nanotubes de carbone multifeuillets

G. MAURIN^a, F.HENN^{a*}, B. SIMON^b J.-F. COLOMER^{c,d}, J. B.NAGY^c

^a L.P.M.C.-UMR 5617 CNRS, Université Montpellier II Sciences and Techniques du Languedoc, cc 003, Pl. E. Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 05.

^b SAFT, Direction de la Recherche, 111 Boulevard A. Daney, 33074 Bordeaux cedex.

^c R.M.N., FUNDP, 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium.

^d E.M.A.T., University of Antwerpen (RUCA), Groenenborgerlaan 171 B-2020 Antwerpen, Belgium.

Les performances électrochimiques de trois échantillons de nanotubes de carbone multifeuillets ont été déterminées en demi-pile de type bouton avec contre électrode de lithium métallique. Deux correspondent à des multifeuillets produits par arc électrique, l'un commercial (MER Tucson A Z), l'autre synthétisé au Laboratoire du Groupe Dynamique des Phases condensés (UMR 5581, Montpellier), caractérisés par des couches de graphène parfaitement alignées et présentant peu de défauts latéraux (figure 1A), et le troisième, fourni par le Laboratoire R.M.N (Namur, Belgique), est obtenu par décomposition catalytique d'acétylène à 700°C et caractérisé par des nanotubes enchevêtrés et présentant une forte concentration de défauts structuraux.

Les tests électrochimiques ont été réalisés pour vérifier les possibilités d'insertion dans ces structures carbonées et pour déterminer leurs performances (capacité réversible, cyclabilité...). Les électrolytes utilisés sont constitués de sels dissous dans des mélanges de carbonates. Les cycles de réduction-oxydation ont été effectués sur une série de cinquante demi-piles à l'aide d'un générateur Mac-Pile travaillant avec une densité de courant comprise entre 5 A/kg et 25 A/kg aux températures de 25°C et 60°C. La figure 2 reporte les courbes galvanostatiques caractéristiques obtenues pour les deux types de nanotubes. Pour les deux échantillons de type A (arc électrique), on observe un pseudo-plateau au voisinage de 0.1V (v.s. Li⁺/Li) [1] alors que pour l'échantillon de type B (décomposition catalytique) seule une décroissance continue en potentiel est enregistrée [2]. Dans les deux cas, on ne met pas en évidence de plateaux significatifs de l'intercalation par stades comme dans le cas du graphite. Ces différentes allures semblent indiquer que seul un phénomène de dopage à la surface est envisageable pour les tubes de type B alors qu'une insertion de lithium au niveau des couches de graphène à bas potentiel peut être atteinte pour les échantillons de type A. Les capacités

réversibles enregistrées sont respectivement de 180 Ah/kg et 280 Ah/kg pour les échantillons A et B. Les cyclabilités sont relativement intéressantes pour les deux types d'échantillon avec une capacité réversible maintenue à 90% durant une vingtaine de cycles de réduction-oxydation. Un hystérésis est observé pour l'échantillon B. Il peut s'expliquer par l'interaction chimique, entre des groupements fonctionnels carboxyliques et le lithium, qui induit une surtension au cours de la désinsertion.

Nous nous sommes intéressés au comportement des matériaux A et B tout au long du processus électrochimique. Dans un premier temps, le diffractogramme de l'échantillon A nous montre que l'intercalation du lithium ne se produit qu'à partir de 0.1V(v.s. Li^+/Li). L'insertion à des potentiels plus élevés ne concerne que des carbones amorphes présents dans l'échantillon de départ [1]. Le diffractogramme obtenu (figure 3c) est alors constitué des raies caractéristiques des nanotubes bruts auxquelles viennent s'ajouter des raies définissant une nouvelle phase de stœchiométrie LiC_{12} . La présence de ces deux jeux de raies indique que l'insertion des tubes est hétérogène, certaines régions restant non intercalées. Après désinsertion, le diffractogramme (figure 3b) est identique à celui enregistré pour l'échantillon de départ (figure 3a) et ceci montre que le processus électrochimique est parfaitement réversible et qu'il n'endommage pas la structure des tubes. Dans le cas de l'échantillon B, aucune modification de la distance interfeuille pour l'échantillon lithié n'est observé. Ce résultat, en accord avec la courbe galvanostatique, souligne que la lithiation se limite à la surface des tubes.

Pour mieux apprécier les interactions entre le réseau hôte et les atomes de lithium, nous avons étudié les matériaux par RMN ^7Li HRMAS et par microspectrométrie Raman [1-3].

Le spectre RMN ^7Li de l'échantillon A lithié (figure 4a) [1] présente trois composantes: i) une large bande centrée autour de 43 ppm, ii) une raie fine à 0 ppm et iii) un épaulement au voisinage de 10 ppm. La bande à 43 ppm est attribuée à des atomes de lithium intercalés entre les couches de graphènes comme dans le cas des stades 1 et 2 d'intercalation du graphite pour lesquels un même déplacement de Knight est observé. Le signal à 10 ppm a été identifié à des atomes de lithium insérés dans les carbones amorphes présents dans l'échantillon de départ. La raie à 0 ppm est associée à la couche de passivation qui est plus ou moins ionique et au résidu d'électrolyte. Pour l'échantillon B (figure 4b) [2], on observe uniquement un signal centré autour de 0 ppm qui se décompose en une raie étroite à -0.8 ppm caractéristique de la couche de passivation et une bande large à -0.1 ppm que l'on assimile à une interaction entre le lithium et

des cavités à la surface des tubes. Ce résultat conforte l'idée que le lithium vient uniquement s'adsorber à la surface des tubes. Nous voyons donc se dessiner deux types de mécanismes d'insertion selon l'origine des nanotubes multifeuillets.

La microspectrométrie Raman a été étudiée afin de confirmer ces résultats. Le spectre Raman d'un échantillon de nanotubes multifeuillets est constitué principalement d'une raie à 1580 cm^{-1} , nommé mode G, caractéristique du mouvement, dans des directions opposées, de deux carbones voisins dans une couche de graphène, et d'une raie vers 1330 cm^{-1} assimilable à un mode de désordre (mode D). Un épaulement autour de 1610 cm^{-1} est dû aux défauts structuraux. Dans le cas de l'échantillon A (figure 5), le spectre des nanotubes lithiés (figure 5c) présente un élargissement de la raie G et une diminution de son intensité [3]. Cette modification déjà observée dans le cas des composés d'intercalation du graphite est due à un transfert d'électrons du lithium vers les bandes π^* antiliantes du réseau hôte et est caractéristique de l'intercalation de lithium entre les couches de graphènes. Le spectre des nanotubes désinsérés (figure 5b) est identique à celui des nanotubes bruts (figure 5a). Par ailleurs, nous accédons à une évaluation du désordre du système en calculant le rapport I_D/I_G . Nous remarquons alors que ce rapport est légèrement modifié après désinsertion ($I_D/I_G=0.15$ v.s. ($I_D/I_G=0.13$)), ce qui indique que la structure des nanotubes n'est pas modifiée et que la concentration de défauts structuraux reste inchangée. La figure 6a présente le spectre Raman obtenu pour l'échantillon B. On observe les mêmes raies que pour l'échantillon B mais avec des intensités différentes. On remarque que le rapport I_D/I_G est élevé (1.9) et l'épaulement à 1610 cm^{-1} est beaucoup plus marqué. Cette observation montre que le désordre structural est beaucoup plus important dans l'échantillon B avec une forte concentration de défauts structuraux. Le spectre de l'échantillon B lithié (figure 6c) ne montre pas de modifications de la position des bandes. Ce comportement, rencontré dans le cas des mésocarbones, indique que la lithiation n'est effective qu'à la surface des tubes et vient confirmer les résultats obtenus en RMN ^7Li et diffraction des rayons X. Enfin nous remarquons dans le spectre des nanotubes désinsérés (figure 6b), que le rapport I_D/I_G demeure constant et que l'organisation structurale n'est pas modifiée au cours du processus électrochimique.

Nous avons ensuite étudiés la morphologie des tubes au cours du processus électrochimique par microscopie électronique à transmission haute et basse résolution [1-3]. La figure 7a représente un tube isolé de l'échantillon A avec un diamètre de l'ordre de 18 nm. La

figure 7b montre des nanotubes insérés de façon hétérogène avec une succession de régions intercalées et non intercalées. On obtient une structure de type « collier de perles » dont la formation ne peut s'expliquer que par l'insertion du lithium à travers les parois externes des nanotubes par l'intermédiaire de défauts structuraux en surface. De telles structures ont déjà été observées lors de l'interaction gazeuse entre le potassium et les nanotubes et sont assimilables à des phases de type Daumas Hérol. La figure 7c présente un nanotube après désinsertion. On remarque que le nanotube conserve sa morphologie tubulaire, seule sa surface externe est légèrement modifiée avec la présence de nouveaux défauts. Ceci indique que le processus électrochimique est réversible venant confirmer les résultats obtenus en diffraction des rayons X. Nous avons mis en évidence que des phénomènes d'exfoliation peuvent se produire dans certains électrolytes. Dans ce cas, nous observons des nanotubes avec des diamètres de l'ordre de 40 nm [3]. La figure 8a représente une image générale de nanotubes produits par décomposition catalytique (échantillon B). La figure 8b obtenue par HRMET montre que les couches de carbone sont parfaitement parallèles à l'axe du tube. La figure 8c montre que l'aspect général des tubes après désinsertion est conservée et que le processus d'insertion semble être réversible. Cependant quelques parties des tubes sont recouvertes d'un film mince d'espèces carbonée (figure 8d) qui correspond soit à la couche de passivation ou bien provient de la dégradation des couches de carbone les plus externes. Enfin la figure 8e présente des nanotubes lithiés. Ces tubes conservent leur configuration initiale sans modification de leur diamètre. Par conséquent les atomes de lithium ne pénètrent pas à l'intérieur des tubes comme c'est le cas pour les nanotubes produits par arc électrique mais viennent uniquement se déposer à la surface externe des tubes. Malgré la forte concentration de défauts, les ions lithium ne parviennent pas à traverser les couches de graphènes. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de nombreux groupements fonctionnels qui interagissent chimiquement avec le lithium empêchant ainsi d'atteindre les couches de graphènes externes.

Nous avons donc vu deux types de mécanismes d'insertion suivant la morphologie des nanotubes multifeuillets qui varie suivant la voie de synthèse utilisée. Dans le cas des nanotubes multifeuillets produits par arc électrique (A), nous avons montré que l'insertion ne pouvait se faire que par pénétration du lithium perpendiculaire à l'axe du tube à travers les parois externes. L'hypothèse d'un tel mécanisme a été confirmée par le calcul du coefficient de diffusion du lithium au cours de l'insertion des nanotubes. Ces calculs ont été effectués par l'analyse de

données obtenus par G.I.T.T.(Galvanostatic Intermittent Titration Technique) à l'aide de la méthode de Honders [4]. Dans le cas des nanotubes produits par arc électrique, nous avons vu qu'un tel mécanisme n'est pas envisageable malgré la concentration élevée de défauts. Les groupements fonctionnels en surface interagissent avec le lithium et ne lui permettent d'atteindre que des sites de surface.

Références.

- [1] *Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes*, G. Maurin, Ch. Bousquet, F. Henn, R. Almairac, B. Bernier & B. Simon, *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 14 (1999).
- [2] *Lithium doping of multi-walled carbon nanotubes produced by catalytic decomposition*, G. Maurin, F. Henn, B. Simon, J. -F. Colomer, J. B. Nagy, *J. Phys. Chem. B*, soumise.
- [3] *Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotube : a Micro-Raman study*, G. Maurin, Ch. Bousquet, F. Henn, B. Bernier & B. Simon, *Solid State Ionics*, sous presse.
- [4] *Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in multiwall carbon nanotubes*, G. Maurin, Ch. Bousquet, F. Henn & B. Simon, *Ionics*, **5**, 156,(1999).

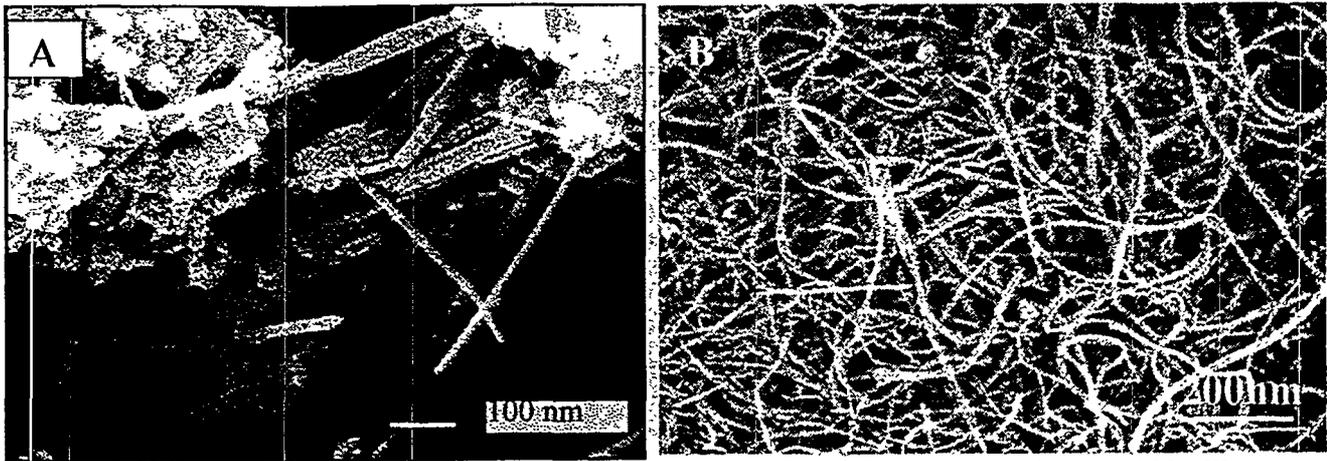


Figure 1: Images de Microscopie Electronique à Balayage de nanotubes multifeuillets produits par arc électrique (A) et produits par décomposition catalytique (B).

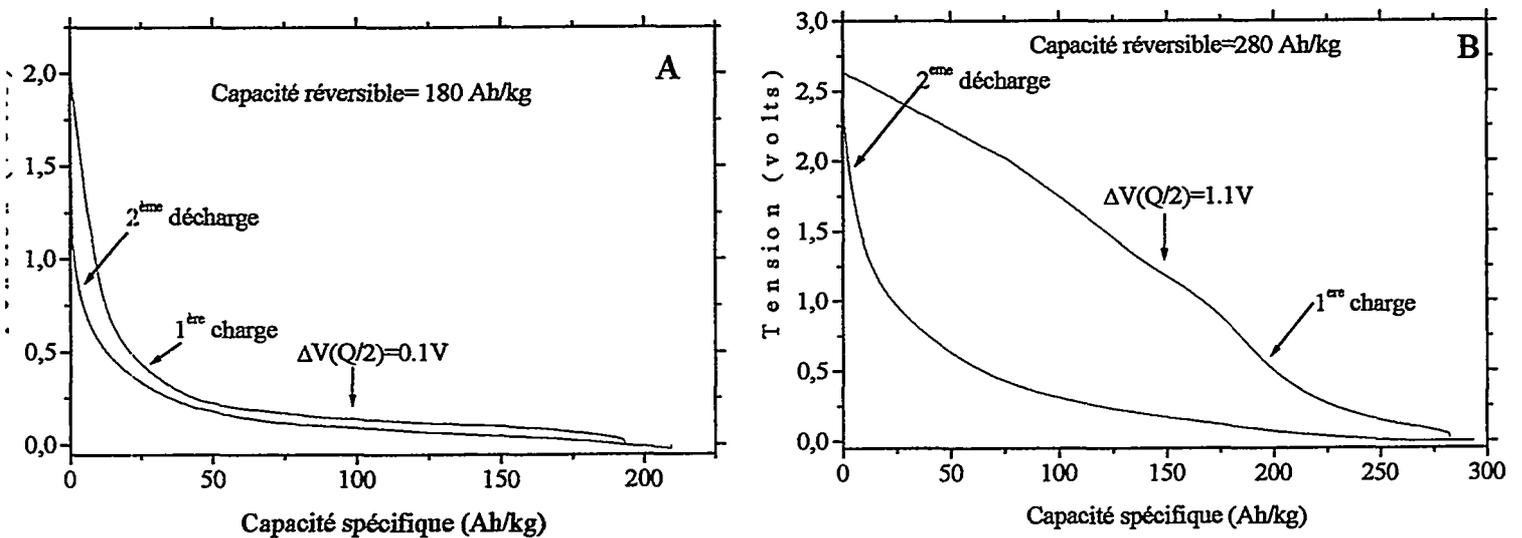


Figure 2. Courbes charge/décharge obtenues avec une densité de courant de 5 A/kg et à 25°C pour les nanotubes arc électrique (fig.2A) et pour les nanotubes décomposition catalytique (fig.2B)

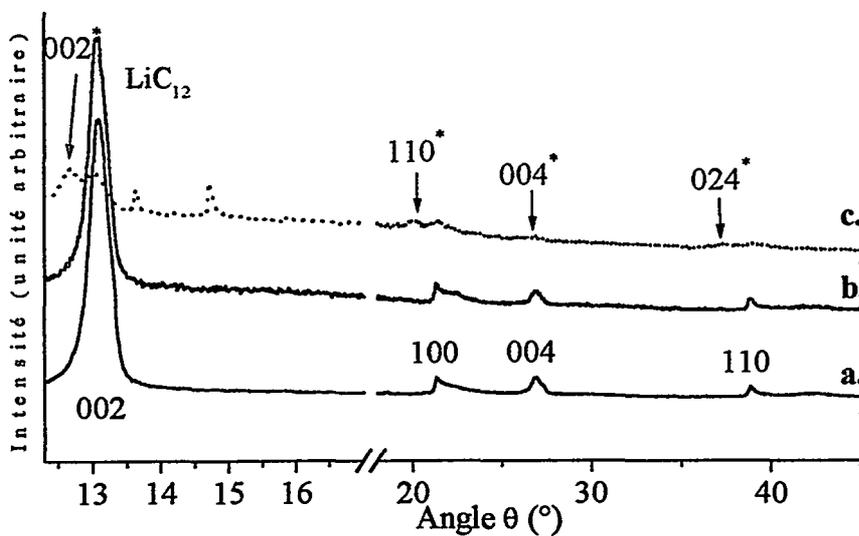


Figure 3. Diffractogrammes obtenus pour l'échantillon A : a. échantillon brut, b. échantillon après désinsertion; c. échantillon totalement lithié.

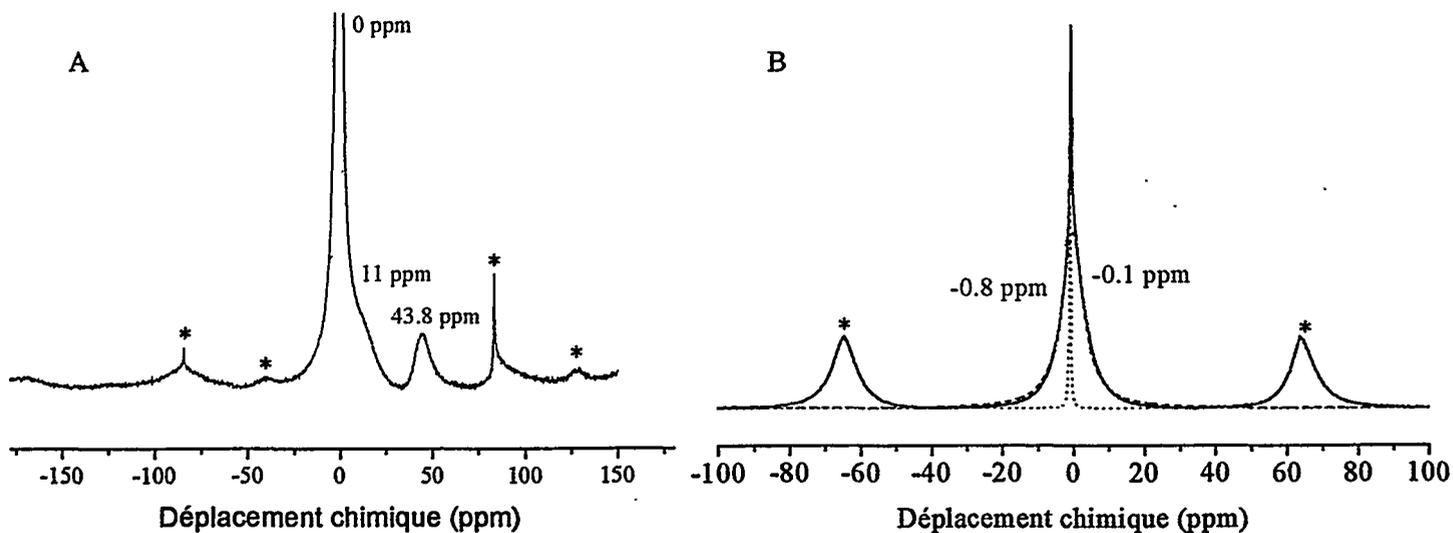


Figure 4: Spectre ^7Li RMN des échantillons A et B insérés au lithium. Les étoiles repèrent les bandes de rotation.

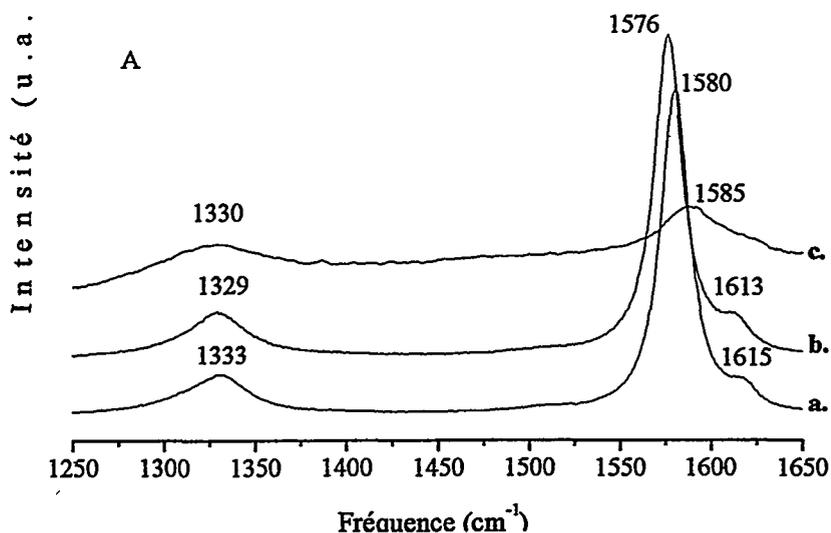


Figure 5 : Spectres Raman de l'échantillon A produit par arc électrique : a. nanotubes bruts, b. après désinsertion, c. nanotubes insérés.

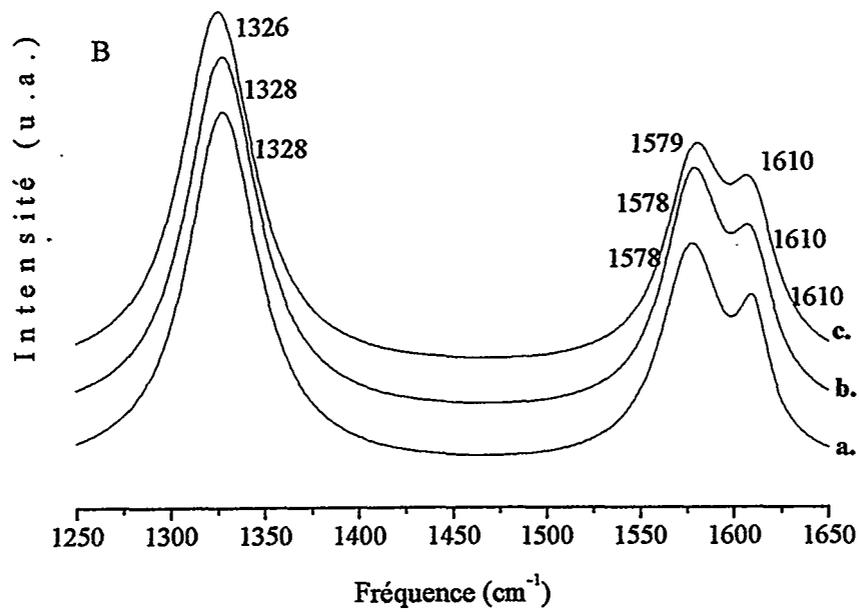


Figure 6 : Spectres Raman de l'échantillon B produit par décomposition catalytique : a. nanotubes bruts, b. après désinsertion, c. nanotubes insérés.

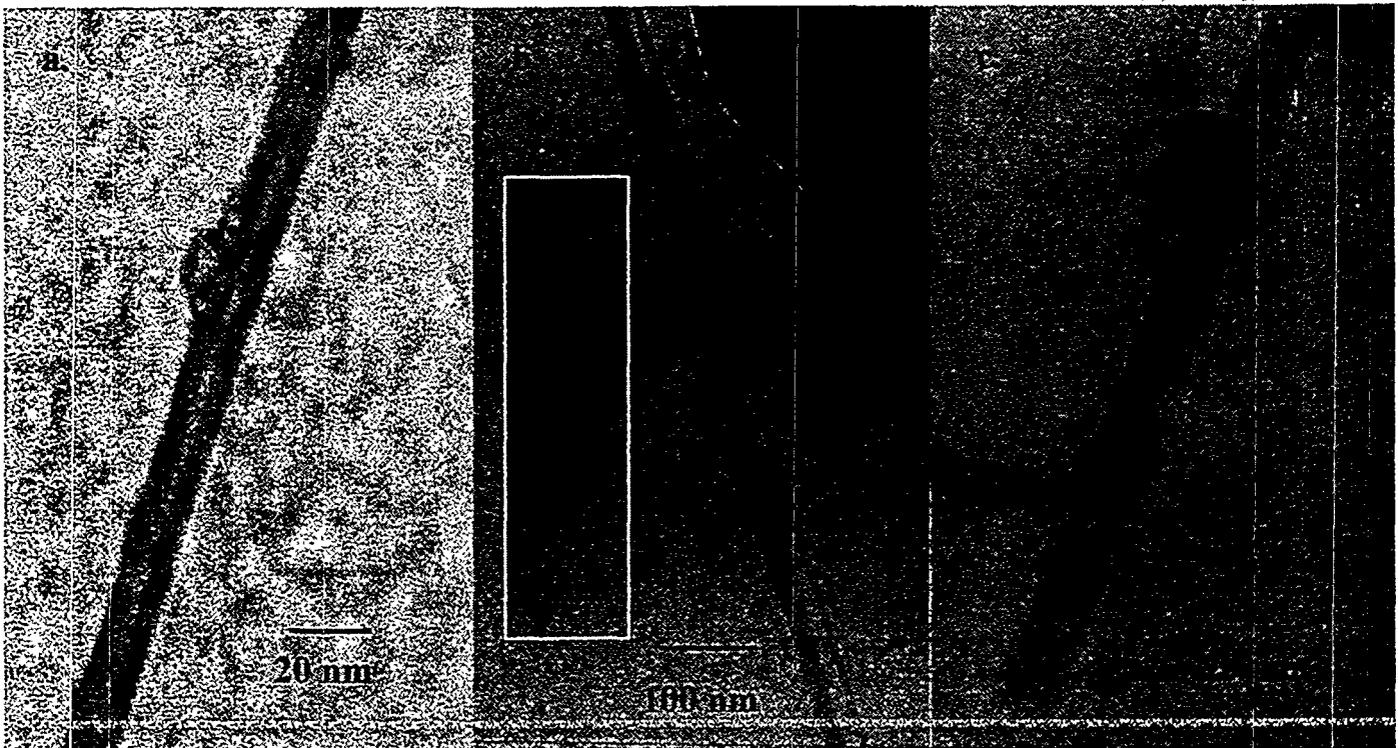


Figure 7. Images de microscopie électronique à transmission de nanotubes de l'échantillon A. a. nanotube brut, b. nanotubes insérés, c. nanotubes après désinsertion.

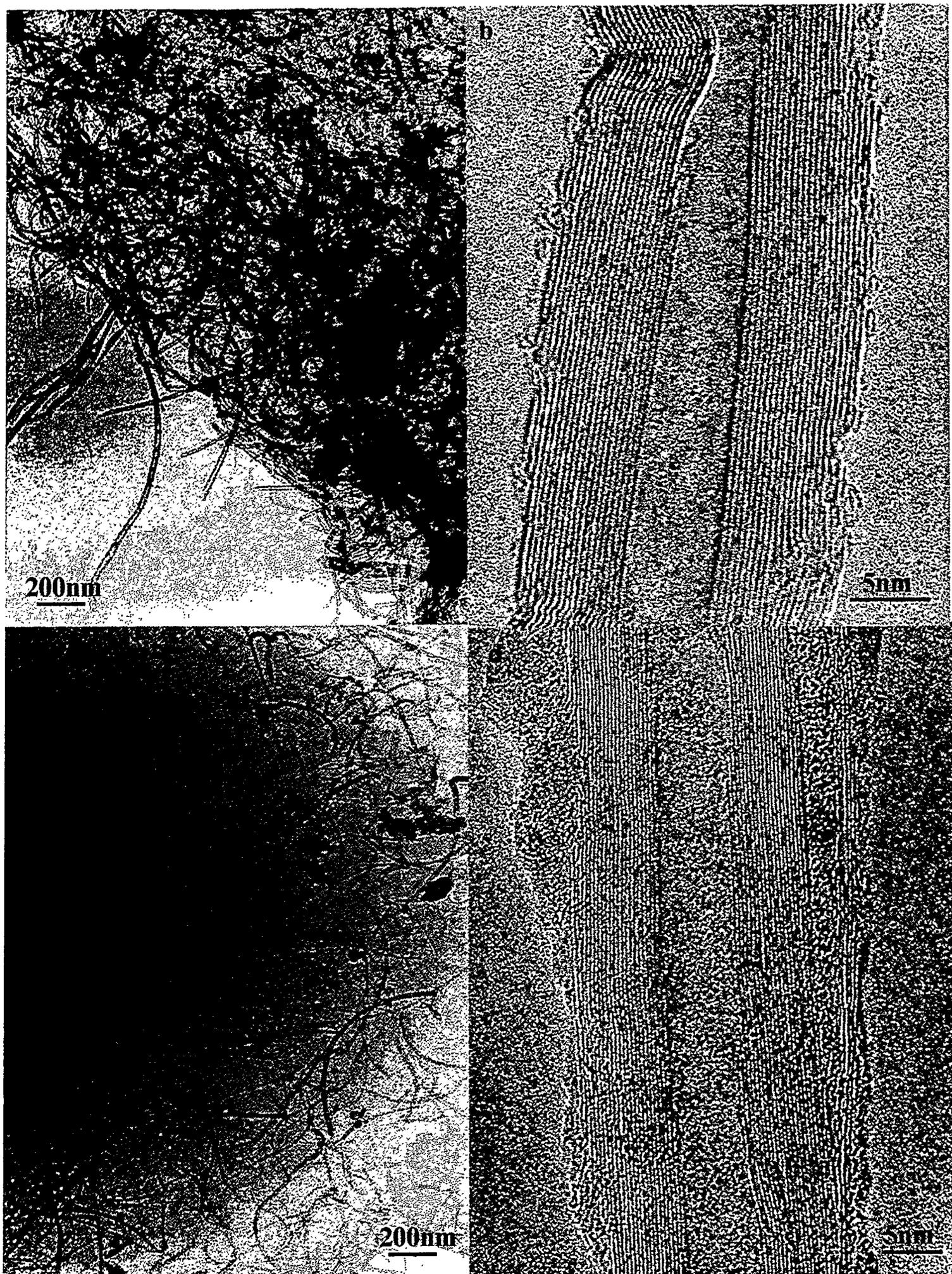


Figure 8: Images MET et HRMET de l'échantillon B: a,b: nanotubes bruts, c,d: nanotubes après désinsertion de lithium.



Figure 8: Image MET de l'échantillon B inséré au lithium

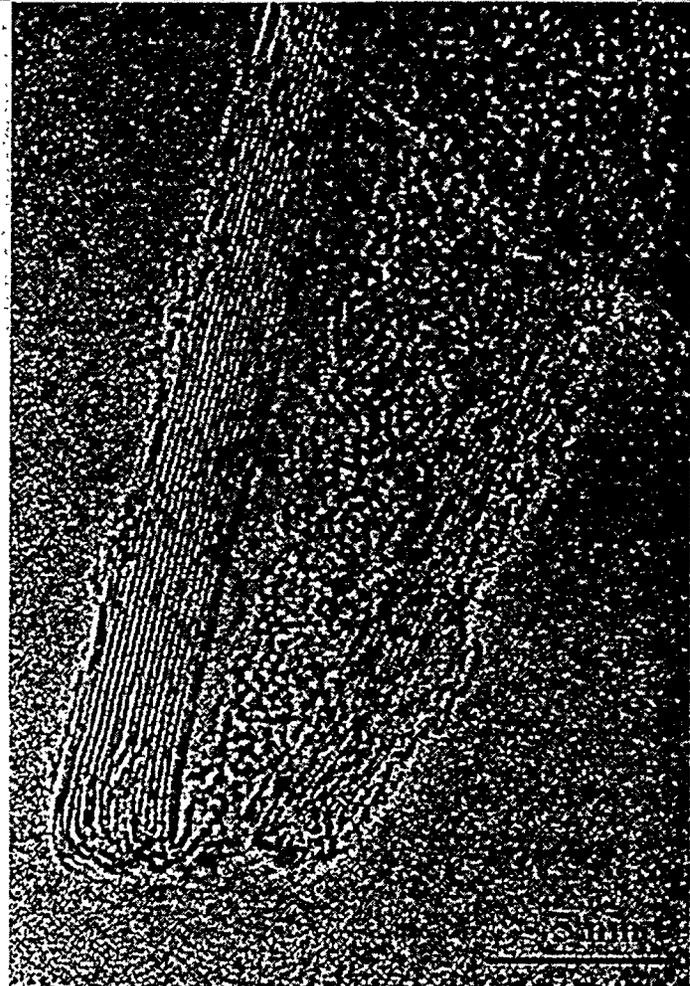
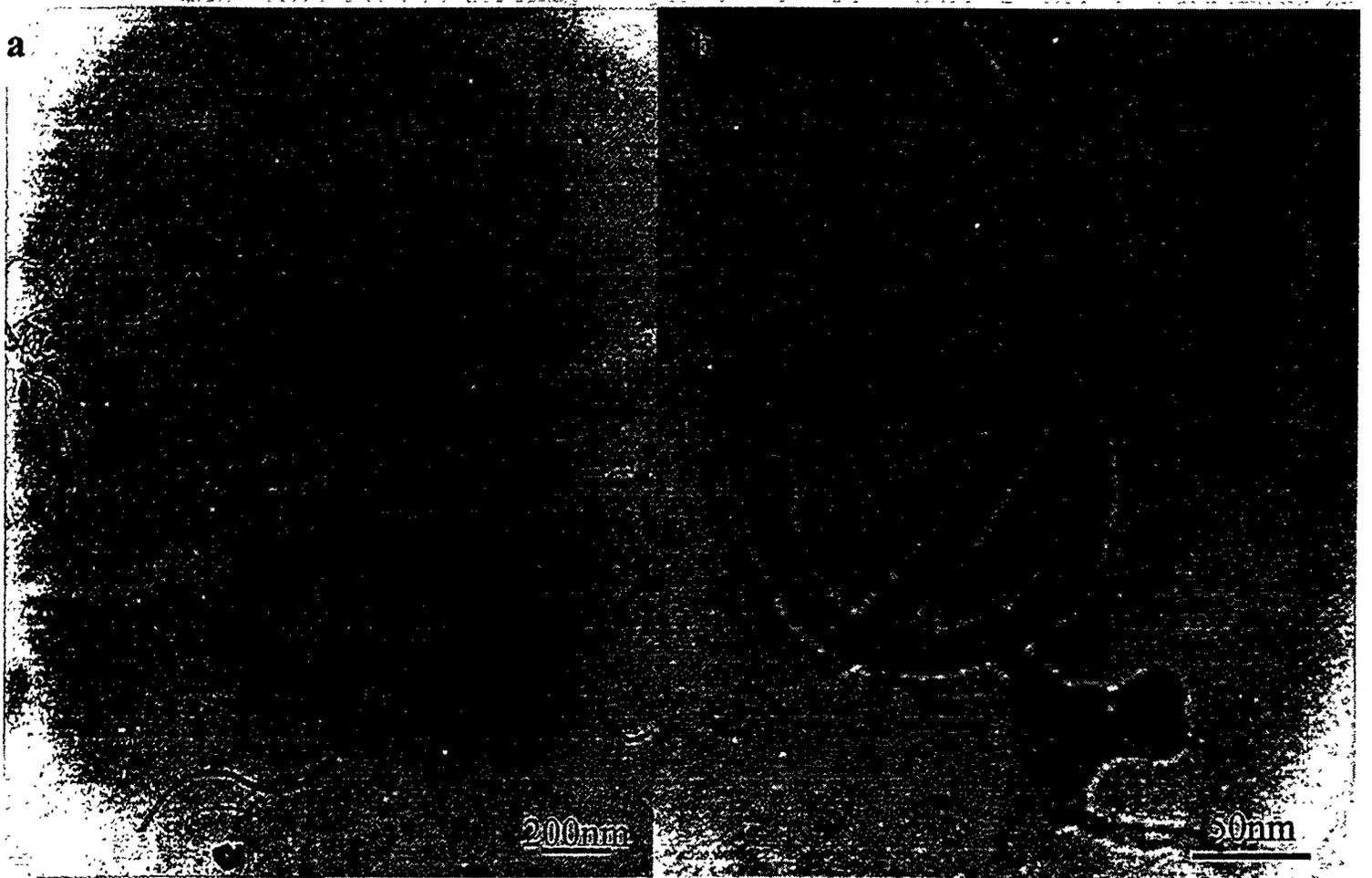


figure 9: Images de microscopie électronique à transmission de nanotubes échantillon B « coupés » par la technique d'abrasion.

Electrolytes pour accumulateur à ion lithium à base de carbonate d'Alkyle dissymétrique

I.Geoffroy¹, B.Carré¹, D.Lemordant¹, S.Herreyre², P.Biensan²

¹ Université de Tours, laboratoire PIMIR(EA20098), Faculté des Sciences et Techniques, 37200 Tours

² SAFT, Direction de la Recherche, 111 Bd Daney, 33074 Bordeaux

Les batteries rechargeables les plus répandues fonctionnant à température ordinaire sont les batteries au plomb, nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique et les batteries au lithium. Les batteries au lithium sont celles qui offrent les plus grandes énergies massiques et volumiques. Elles libèrent une forte puissance pour un plus faible encombrement stérique que les accumulateurs classiques (utilisation pour les appareils portables et la voiture électrique). Le lithium est un métal très réducteur (3V/ENH) et possède une très faible masse atomique (6,9 g/mol). Les recherches actuelles pour améliorer leur performance sont axées sur les électrodes (cathode et anode) et les électrolytes.

Dans le but d'améliorer le fonctionnement électrochimique de l'accumulateur à ion lithium, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouveaux électrolytes par voie de synthèse. Les molécules préparées présentent toutes les structures géométriques dissymétriques favorables à l'obtention d'une faible température de fusion et d'une faible viscosité (à masse molaire équivalente). Au cours de ces travaux nous avons synthétisé différents carbonate d'alkyle dissymétrique (ACS : ROCOOR') tels le carbonate de méthyl et de propyl (MPC), le carbonate d'éthyle et de propyle (EPC), le carbonate d'isopropyle et de méthyle (MiPC) et le carbonate d'éthyle et de propyle (EiPC). Ces ACS ont été testés purs ou en mélange binaire avec le carbonate d'éthylène (EC) et en mélange ternaire avec le carbonate d'éthylène et le carbonate de diméthyle (DMC). Le choix du cosolvant a été dicté par des considérations de viscosité, de conductivité ionique et de formation de couche de passivation.

Après l'étude de quelques propriétés physico-chimiques relatives aux variations de la viscosité et de la conductivité de ces milieux avec la température, des essais électrochimiques ont été réalisés. Des tests de cyclage, de puissance et de vieillissement ont été menés sur les électrolytes dont les propriétés physico-chimiques paraissent les plus intéressantes.

Résultat et discussion

Différents carbonates ont été synthétisés afin de déterminer les différents paramètres physiques les concernant. Les alkyl méthyl carbonates ainsi que les alkyl éthyl carbonates ont fait l'objet de cette étude. Les synthèses des alkyles carbonates dissymétriques s'effectuent en une seule étape qui consiste en l'attaque nucléophile d'un alcool R'OH sur le carbone du groupe carbonyle d'un chloroformate RCOCl.

Divers propriétés physicochimiques des principaux alkyl carbonates dissymétriques (ACS) synthétisés sont rassemblés dans le tableau I. Les propriétés relatives à un solvant généralement utilisé dans la conception des électrolytes pour batteries lithium-ion : le diméthyl carbonate figure également dans ce tableau. Ce dernier fera office de solvant de référence.

Tableau I : Paramètres physicochimiques des solvants considérés

Solvants	Formule brute	M g/mol	ϵ	ρ g/cm ³	T _f °C	T _{eb} °C	μ (D)
MPC	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	≈5	0.9795	-49	130	4.839
MiPC	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	≈5	0.9668	-76	117	4.919
EPC	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	≈5	0.9502	-81	148	5.246
EiPC	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	≈5	0.9369	-132	135	—

On peut noter que les 4 alkyles carbonates sélectionnés pour leur propriétés physicochimiques sont le carbonate de méthyle et de propyle (MPC), le carbonate d'isopropyle et de méthyle (MiPC), le carbonate d'éthyle et de propyle (EPC) et le carbonate d'isopropyle et d'éthyle (EiPC). Ils possèdent une température de fusion basse (inférieure à -50°C), une température d'ébullition élevée (supérieure à 100°C) et peuvent donc être utilisés dans une large gamme de température. Il semble nécessaire d'utiliser un cosolvant comme le EC car leur constante diélectrique ϵ est trop faible (environ 5) pour obtenir une bonne dissociation du sel et donc une conductivité élevée.

Viscosité

La viscosité des ACS précédemment cités a été étudiée en fonction de la température de 25 à 55°C. A 25°C la valeur de la viscosité de ces solvants est comprise entre 0,8 et 1,1 cP. Comme nous pouvons le constater sur la figure (1) la viscosité dépend directement du nombre de carbone qui constitue la molécule (c'est à dire la masse molaire du solvant considéré). Il apparaît que les deux solvants les moins visqueux sont les deux solvants ramifiés c'est à dire ceux qui comportent un groupe iso dans leur structure. La viscosité des ACS les plus légers étant peu élevée la température ne semble pas être un paramètre majeur sur l'évolution de ce paramètre. Il s'agit alors de solvants relativement peu visqueux. Ces derniers présentent une viscosité légèrement plus importante que celle du diméthyle carbonate (0.59 cP à 25°C) mais en revanche ils sont moins visqueux que les autres solvants utilisés dans le domaine des batteries tels qu'un éther comme le diglyme (DG) ou qu'une lactone comme la butyrolactone.

A partir de la loi d'Andrade nous avons calculé l'énergie d'activation du flot visqueux des ACS purs. Elles sont regroupées dans le tableau II.

Tableau II :Energies d'activation du flot visqueux des solvants classés par viscosité croissante

Solvant	Viscosité à 25°C (cP)	E _{a,η} (kJ/mol)
MiPC	0.86	9.8
EiPC	0.98	11.1
MPC	1.08	10.7
EPC	1.13	10.6

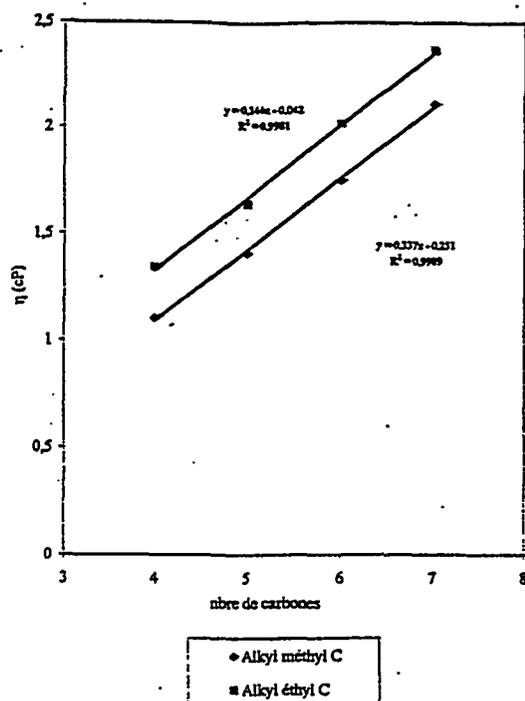


Figure 1 :Variation de la viscosité en fonction du nombre de carbones du groupement alkyl

Elles sont comprises ente 9,8 et 11,1 kJ/mol. Il s'agit d'énergies d'activation du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les solvants habituellement utilisés dans la fabrication des accumulateurs de ce type. Cette grandeur thermodynamique traduit la sensibilité des solvants aux variations de température. Plus la valeur de l'énergie est grande plus le solvant est réceptif aux changements de température ce qui peut aux basses température poser un problème.

Conductivité

De la même façon l'influence de la température sur la conductivité de LiPF_6 au sein de tous les ACS synthétisés a été étudiée. Pour cette étude l'échelle des température s'étend de -40 à 60°C . Cette étude a été menée pour une concentration en sel de lithium égale à 1M qui correspond au maximum de conductivité. L'allure des courbes traduisant les variations de la conductivité de LiPF_6 en fonction de la température dans les mélanges ACS est représentée sur la figure 2. La conductivité de LiPF_6 dans ces solutions électrolytiques augmente de façon régulière sur toute la gamme de température étudiée. Ce phénomène signifie que sur tout le domaine considéré le milieu électrolytique (ACS + LiPF_6) reste à l'état liquide. En effet les températures de fusion des ACS purs sont très basses (-49°C température relative au MPC et -132°C température concernant l'EiPC), la température de fusion du DMC quant à elle est voisine de 4°C . L'intérêt majeur des ACS réside dans le fait qu'ils restent liquide même à très basses températures ce qui est un avantage majeur par rapport à l'éthylène carbonate qui reste solide au delà de la température ambiante. Malgré cet atout et une faible viscosité ($1,1\text{ cP}$) les électrolytes composés d'ACS présentent une conductivité faible ($K=1.5\text{ mS/cm}$ à 25°C) comparées à certains solvants aussi peu dissociants comme le DMC ($\epsilon=3.1$ et $K=5.7\text{ mS/cm}$ à 25°C). Ces faibles conductivité sont sûrement dues leur faible constante diélectrique

(inférieure à 5). En effet une telle valeur de permittivité ne favorise pas la dissociation des ions.

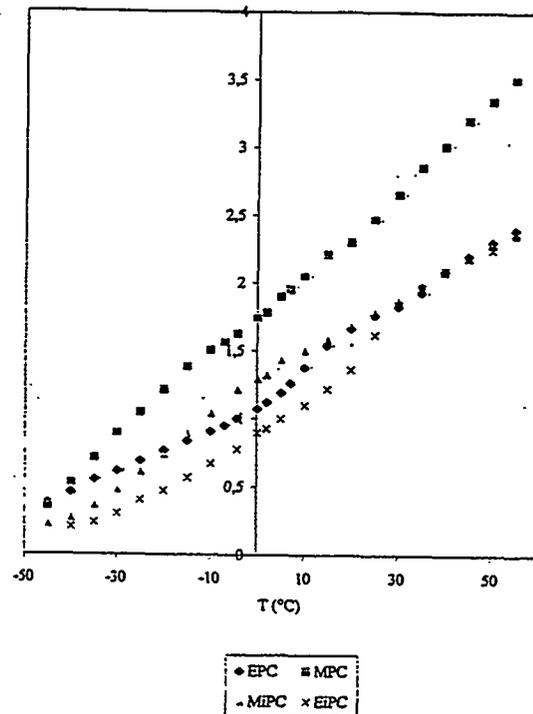


Figure 2 : Conductivité de LiPF_6 (1M) dans les quatre carbonates asymétriques sélectionnés

Parmi tous les solvants étudiés, les solutions électrolytiques MiPC, MPC, EPC et EiPC associées à LiPF_6 (1M) sont les plus conductrices. Nous rappelons que MiPC, MPC, EPC et EiPC étaient les quatre solvants les moins visqueux de la gamme considérée.

La loi d'Arrhénius pour la conductivité n'est pas vérifiée mais la loi de type Voger-Tamman-Flucher (VTF) $\ln(KT^{1/2})=f(1/(T-T_0))$ l'est. Les températures idéales de transition vitreuse T_0 calculées par ajustement linéaire ont pu être estimées. Le tableau III rassemble les valeurs de T_0 pour les ACS et leurs mélanges avec EC. On remarque que l'ajout de EC fait remonter de manière sensible la valeur de T_0 .

Tableau III : Température de transition vitreuse idéale de différents ACS

Solvant	T_0 (°C)	Solvant	T_0 (°C)
MPC	-100	MPC/EC	-80
MiPC	-90	MiPC/EC	-85
EPC	-200	EPC/EC	-125
EiPC	-130	EiPC/EC	-100

Electrochimie

Le comportement électrochimique d'une électrode de graphite a été étudiée dans les solutions électrolytiques élaborées à partir de MiPC et de EiPC en présence de LiF_6 par voltamétrie cyclique afin de mettre en évidence la formation de la couche de passivation résultant de la réduction du carbonate ou de mélange de solvants. Cette étude nous a permis

également d'estimer l'insertion du lithium entre les feuillets du graphite. Les différents potentiels de réduction des solvants cités sont du même ordre de grandeur (0.8 V/ Li/Li⁺). De même, le mur d'oxydation de ces solvants a également été déterminé en étudiant le voltamogramme d'une électrode d'oxyde de cobalt dans ces milieux électrolytiques. Il se situe à 5.5 V/ Li/Li⁺. Le domaine d'électroactivité a ainsi pu être déterminé. Le mur d'oxydation de ce type de carbonate se situant aux alentours de 5V, il apparaît que le domaine d'électroactivité est particulièrement large et tout a fait satisfaisant.

Cyclage

Le rendement en cyclage de deux demi piles a été étudié afin de déterminer les capacités réversibles et irréversibles ainsi que le vieillissement au cours du temps de l'ensemble électrochimique. Les deux demi piles sont constituées d'une électrode travail qui est soit en graphite soit en LiCoO₂ et d'une contre électrode de lithium métal. La figure 3a présente les premiers cycles (potentiel en fonction de la capacité) en insertion d'une électrode de graphite dans le milieu MiPC en présence de LiPF₆ 1M. La figure 3b quant à elle illustre le comportement en cyclage de cette même électrode en fonction du nombre de cycles effectués. Ces cycles ont été effectués entre 0.001 et 2.5V avec des régimes de charge et de décharge équivalents à 20 heures. Dans le milieu électrolytique MiPC associé à LiPF₆, la capacité réversible est de l'ordre de 275 mA/h et la capacité irréversible atteint 64 mA/h/g. La capacité réversible est tout à fait convenable, la capacité irréversible est certes un peu élevée mais comme nous pouvons le constater sur la figure 3 le comportement de l'électrode de graphite dans ce milieu est satisfaisant.

Une étude a également été menée dans ce milieu électrolytique et dans EiPC/EC visant à déterminer le comportement de l'ensemble électrochimique durant des essais de puissance. Les cycles de charges et de décharges ont été effectués successivement avec un régime de charge constant mais avec des régimes de décharge variant de 2 à 15 heures. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau IV. Ce type d'étude est mené dans le but de définir l'aptitude de la cellule électrochimique à se décharger selon un régime rapide imposé. Le rendement est particulièrement bon. Cela signifie que malgré ce régime imposé de décharge rapide l'ensemble électrochimique reste performant.

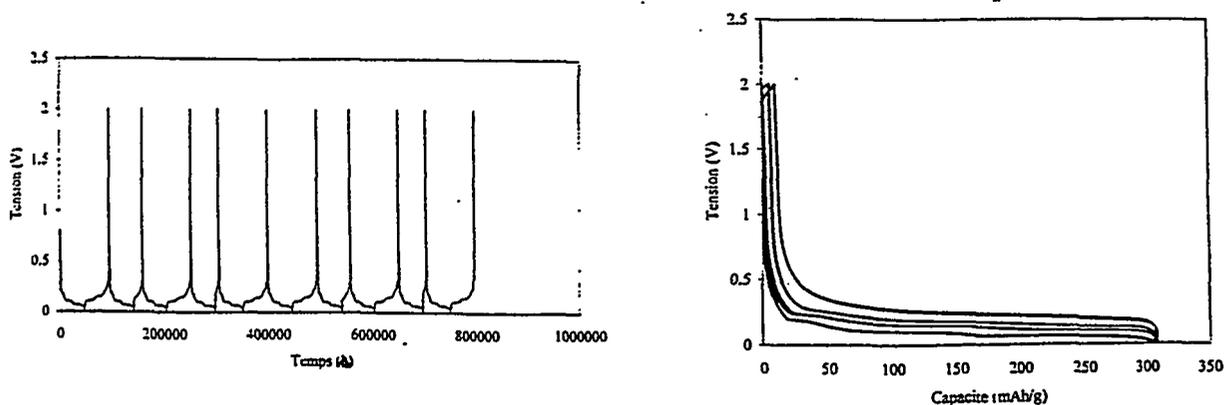


Figure 3 : Essai en puissance d'une électrode de graphite dans une solution électrolytique MiPC+LiPF₆ (1M) à température ambiante

Tableau IV :Essais en puissance (capacité exprimée en mAh/g relatives à des régimes de lithiation et de délithiation différents)

Régimes	C/15	C/15	C/5	C/15	C/15	C/15	C/2	C/15	C/15
MiPC	297.4	296.4	290.7	295.7	296.0	296.9	286.7	295.8	296.2
			97.7%		99.5%		96.4%		99.6%
EiPC/EC	300.0	298.5	282.3	296.8	298.1	297.9	282.0	295.3	296.8
			94%		99.4%		94%		99%

Le tableau V présente les résultats électrochimiques de la capacité de charge et de décharge lors du cyclage d'une électrode positive LiCoO_2 dans MiPC associé à LiPF_6 (1M).

Tableau V: Comportement électrochimique d'une électrode positive LiCoO_2

Electrolyte	MiPC
Nature de l'électrode	LiCoO_2
Densité de courant/g de matière active	7 mA/g
Capacité 2 ^{ème} charge	133.4
Capacité 2 ^{ème} décharge	132.9 (99.6%)
Capacité 3 ^{ème} décharge	135.2 (92%)
Capacité 4 ^{ème} décharge	135.2 (93%)
Capacité 5 ^{ème} décharge	134.0 (95%)
Capacité 6 ^{ème} décharge	135.2 (96.1%)
Capacité 7 ^{ème} décharge	128.2 (92.2%)

Cette étude électrochimique du comportement de la cathode a été menée à 25°C dans la gamme de potentiel se situant entre 3V et 4.2V. Les régimes de charge et de décharge sont alors équivalents à 30 heures. La capacité déchargée en fonction du nombre de cycle est constante ($Q_{\text{dech}}=134 \text{ mAh/g}$) et le rendement reste bon.

Conclusion

En dépit d'une faible constante diélectrique et d'une conductivité faible, quatre ACS se révélés très peu visqueux. De plus ils présentent l'intérêt majeur d'être liquide à très basses températures. L'étude de la conductivité aux basses températures nous a permis de mettre en évidence la température de transition vitreuse idéale correspondant à ces milieux. Enfin au cours d'une étude électrochimique, nous avons déterminé le domaine d'électroactivité de ces électrolytes : celui-ci est suffisamment large. Une couche de passivation de bonne qualité ainsi qu'une exfoliation très limitée a permis d'obtenir des capacités réversibles des matériaux anodiques et cathodiques satisfaisantes. Au cours de notre étude, le vieillissement est apparu comme quasiment inexistant. Il s'agit néanmoins de solvants très peu dissociants, l'utilisation d'un solvant à forte constante diélectrique comme l'éthylène carbonate permettrait d'augmenter cette dernière donc de favoriser la conductivité. Le comportement électrochimique satisfaisant serait certainement amélioré lors d'utilisation d'un mélange ACS/EC.

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES D'EXCES DES MELANGES BINAIRES TFMC-PC à 25°C et TFMC-EC et 40°C.

R.NAEJUS^a, C.DAMAS^a, D.LEMORDANT^a, P.WILLMANN^b, R.COUDERT^a

- a) Laboratoire de Physico-chimie des Interfaces et des Milieux Réactionnels (PIMIR, EA 2098), UFR Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200-TOURS.
b) CNES, 18 Avenue Edouard Belin, 31055-TOULOUSE Cédex.

I-INTRODUCTION

La technologie des accumulateurs au lithium connaît actuellement une évolution très rapide, tant dans le matériel électrolytique mis en jeu que dans l'éventail de plus en plus grand des applications. Le travail poursuivi dans notre laboratoire porte sur l'amélioration des propriétés de l'électrolyte, de façon à répondre à des critères d'exigences concernant un domaine d'électronégativité le plus grand possible, une faible viscosité, une stabilité thermique étendue et une comptabilité élevée avec les différents types d'électrodes favorisant l'insertion de l'ion lithium.

L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) auquel nous nous sommes largement intéressés [1-3] paraît être aujourd'hui le sel de lithium le plus utilisé, en présence de solvants carbonatés tels que le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC). Ces derniers sont associés à des co-solvants de type éthers ou carbonates linéaires tels que le carbonate de diméthyle (DMC), qui montre un pouvoir solvatant élevé vis-à-vis de l'ion lithium et dont la faible viscosité fait augmenter de façon significative la conductivité des solutions électrolytiques correspondantes.

Des études récentes ayant montré l'intérêt de solvants carbonatés alkylés dissymétriques [4,5], nous avons, dans la continuité de nos travaux, étudié de nouveaux solvants carbonatés polyhalogénés dissymétriques. Le carbonate de méthyle trifluoroéthyle (TFMC) dont nous avons effectué la synthèse est présenté ici. Ce solvant présente des propriétés physico-chimiques supérieures au DMC (constante diélectrique, moment dipolaire) et est donc susceptible de le remplacer avantageusement comme co-solvant, y compris pour une utilisation dans un domaine plus large de températures.

L'étude thermodynamique des mélanges (PC+TFMC) et (EC+TFMC) est réalisée. La variation des paramètres d'excès: volume, viscosité, constante diélectrique, tension superficielle, énergie d'activation de flux de GIBBS, est calculée à 25°C pour (PC+TFMC) et 40°C pour (EC+TFMC). Elle donne des informations qualitatives ou semi-quantitatives sur les interactions entre molécules dans ces mélanges.

II-PARTIE EXPERIMENTALE

1-Matériaux utilisés

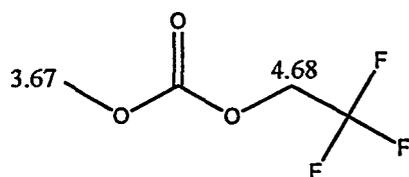
La synthèse du TFMC est réalisée par réaction du chloroformate de méthyle sur le trifluoro-2,2,2 éthanol en présence de pyridine, selon le schéma suivant, sachant que l'acide formé est neutralisé par le bicarbonate de potassium:



La purification du TFMC est effectuée par distillation fractionnée sur CaH_2 ($E_b = 90^\circ\text{C}$, $\rho = 55\%$). Les autres solvants carbonatés : PC et EC (Fluka) sont distillés également sur CaH_2 avant utilisation. Tous ces solvants, conservés sur tamis moléculaire, ont une teneur en eau de l'ordre de 50 ppm (Karl-Fischer). Les propriétés spectrales du TFMC et ses constantes physiques comparativement à PC, EC et DMC, sont reportées respectivement dans les tableaux I et II.

Tableau I. Propriétés spectrales du TFMC

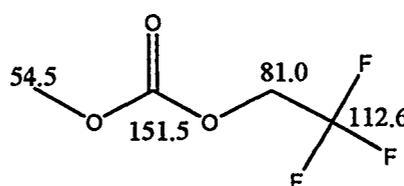
^1H RMN (Référence TMS)



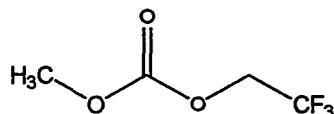
$\delta = 3,67$ ppm (3H,s)

$\delta = 4,68$ ppm (2H,s)

^{13}C (Référence TMS)



I.R.F.T.



ν (CH) de CH_2 ou CH_3	$2970,08 \text{ cm}^{-1}$
ν (C=O)	$1769,61 \text{ cm}^{-1}$
δ (CH) de CH_2 ou CH_3	$1413,55 ; 1448,97 \text{ cm}^{-1}$
ν (C-O)	$1172,18 ; 1257,09 ; 1318,42 \text{ cm}^{-1}$
ν (C-C)	$981,25 \text{ cm}^{-1}$
ν (C-F)	$787,98 \text{ cm}^{-1}$

Tableau II. Constantes physiques de TFMC, PC, EC et DMC

Solvant	T °C	ϵ	η (mPa.s)	ρ (g/cm ³)	T _{eb} °C /mmHg	T _f °C	μ (D)
EC	40	89,6 ; 89,8 90,0	1,90	1,3220 ; 1,3214 1,323	238/760	36,4 ; 36,6	4,87 ; 4,93 5,06
PC	20 25	66,1 64,92 ; 63	2,53	1,2044 1,2093 ; 1,1993	241/760	-49,1	4,94 ; 5,2
DMC	25	3,12	0,585	1,063	90/760	4	0,3
TFMC	25 40	9,56 10,20	1,00 0,74	1,3372 1,2818	90/760	-44	2,68

Valeurs en gras : ce travail ou calculées (Chemdraw Pro) pour le moment dipolaire μ (D). Les autres valeurs sont issues de la littérature [1].

2-Appareillage et mesures.

Tous les mélanges de solvants sont effectués par pesées.

Les masses volumiques sont déterminées avec l'appareil Sodev Inc. 03D en flux continu ($0,5 \text{ cm}^3/\text{mn}$), calibré avec de l'azote sec. La température de travail est réglée à $0,01^\circ\text{C}$ sur les solutions pré-thermostatées et $0,001^\circ\text{C}$ dans la cellule de mesure. La précision est de $2 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$.

Les tensions superficielles sont mesurées avec un tensiomètre Lauda TD1, calibré avec de l'eau ultra pure (Waters) : $\sigma = 72,0 \times 10^{-3} \text{ N/m}$. La reproductibilité est de $\pm 0,1 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ avec une température réglée à $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Les constantes diélectriques sont déterminées avec un impédancemètre Solartron SI 1260A, thermostaté à $0,1^\circ\text{C}$ et calibré dans toute la gamme de ϵ avec des solvants de constantes diélectriques connues. La précision sur les mesures est d'environ 2%.

Les viscosités sont mesurées à l'aide du viscosimètre Ubbelohde AVS 410 modifié, thermostaté à $0,1^\circ\text{C}$ et calibré avec de l'eau ultra pure. La précision sur les mesures est de $\pm 0,002 \text{ mPa.s}$.

III-RESULTATS ET DISCUSSION

1-VOLUME D'EXCES (V^E)

La variation du volume d'excès V^E , calculé par la relation suivante pour les mélanges binaires:

$$V^E = (x_1M_1 + x_2M_2)/\rho - (x_1M_1/\rho_1 + x_2M_2/\rho_2),$$

est représentée Fig.1 dans tout le domaine des fractions molaires pour : $x \text{ PC} + (1-x) \text{ TFMC}$ (o) à 25°C et $x \text{ EC} + (1-x) \text{ TFMC}$ (Δ) à 40°C . On constate que la variation est négative pour (PC+TFMC) et positive pour (EC+TFMC), ce qui est opposé à ce qui est observé dans les mélanges (PC+DMC) et (EC+DMC).

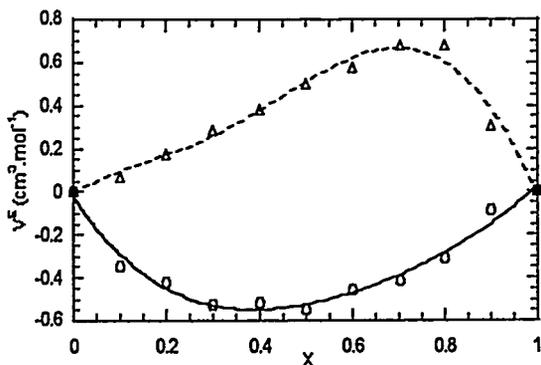


Figure 1. Variation du volume d'excès en fonction de la fraction molaire pour (PC+TFMC) (o) à 25°C et (EC+TFMC) (Δ) à 40°C .

Les variations négatives de V^E sont généralement attribuées aux liaisons hydrogène, aux interactions halogène-dipôle et aux effets stériques liés aux différences de volumes molaires (Volumes molaires : $V_{\text{PC}}=84,42$; $V_{\text{TFMC}}=118,22 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ à 25°C et $V_{\text{PC}}=86,32$;

$V_{\text{EC}}=66,61$; $V_{\text{TFMC}}=123,33 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ à 40°C), tandis que les variations positives sont dues à la déstructuration des solvants lors du mélange.

En l'absence de liaisons hydrogène et à interactions halogène-dipôle identiques dans les deux mélanges on peut donc attribuer :

- à l'effet stérique, le $\Delta V^E < 0$ avec un minimum à $x_{\text{PC}}=0,48$ et $V^E = -0,54 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, dans (PC+TFMC), confirmant ainsi que le PC est un solvant peu structuré ;
- à la déstructuration des solvants lors du mélange, le $\Delta V^E > 0$ avec un maximum à $x_{\text{EC}}=0,74$ et $V^E = +0,69 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, dans (EC+TFMC), traduisant que EC est un solvant beaucoup plus associé que PC, en accord avec les travaux antérieurs [6].

En conséquence le TFMC a donc un effet déstructurant du EC très supérieur à celui obtenu avec le DMC puisque dans ce cas il constitue une contribution à V^E supérieure à l'effet stérique.

2-VISCOSITE ABSOLUE D'EXCES (η^E)

Les viscosités d'excès, calculées à partir de la relation : $\eta^E = \eta - (x_1\eta_1 + x_2\eta_2)$, représentées Fig.2, sont négatives dans tout le domaine de concentration. Le minimum observé est situé à $\eta^E = -0,11$ mPa.s et $x_{PC} = 0,52$ pour (PC+TFMC) (o) à 25°C et à $\eta^E = -0,068$ mPa.s et $x_{EC} = 0,40$ pour (EC+TFMC) (Δ) à 40°C.

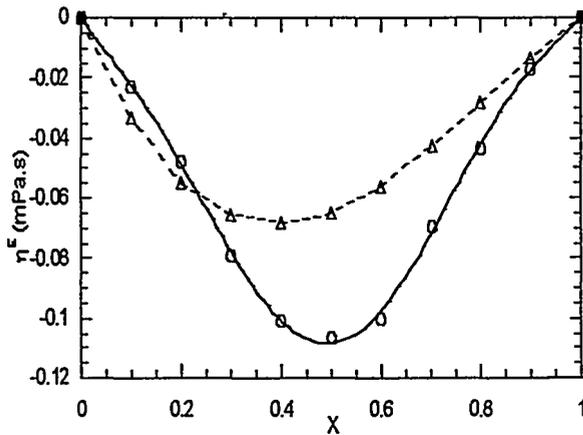


Figure 2. Variation de la viscosité d'excès en fonction de la fraction molaire pour (PC+TFMC) (o) à 25°C et (EC+TFMC) (Δ) à 40°C.

Ces variations négatives traduisent des interactions dipôles-dipôles et des forces entre paires de molécules différentes, par exemple (PC-TFMC) plus faibles qu'entre molécules semblables (PC-PC ou TFMC-TFMC).

Le paramètre de Grundberg-Nissan d , calculé au minimum de chaque courbe selon :

$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d$,
est égal à : 0,16 pour (PC+TFMC) et 0,22 pour (EC+TFMC)

Ce paramètre qui quantifie les interactions dipôles-dipôles montre que celles-ci sont plus fortes dans le mélange avec EC mais qu'elles restent faibles par rapport aux systèmes protiques-aprotiques où $d \approx 3,5$ [7]. Un tel résultat est obtenu pour les mélanges (PC+DMC) et (EC+DMC) où d est respectivement égal à 0,02 et 0 [8].

3-CONSTANTES DIELECTRIQUES D'EXCES (ϵ^E)

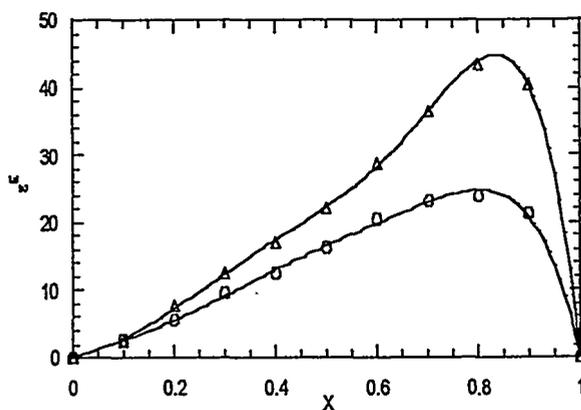


Figure 3. Variation de la constante diélectrique d'excès en fonction de la fraction molaire pour (PC+TFMC) (o) à 25°C et (EC+TFMC) (Δ) à 40°C.

Les constantes diélectriques d'excès, calculées d'après la relation : $\epsilon^E = \epsilon - (\theta_1\epsilon_1 + \theta_2\epsilon_2)$, où la fraction diélectrique est donnée par : $\theta_1 = [x_1 V^0 / (\epsilon_1 + 2)] / [x_1 V^0 / (\epsilon_1 + 2) + x_2 V^0 / (\epsilon_2 + 2)]$, et $\theta_2 = 1 - \theta_1$, sont positives dans tout le domaine de concentration (Fig.3). Les maxima sont situés à : $\epsilon^E = 23$ et $x_{PC} = 0,71$ pour (PC+TFMC) (o) à 25°C et $\epsilon^E = 43$ et $x_{EC} = 0,82$ pour (EC+TFMC) (Δ) à 40°C.

Ces valeurs montrent clairement que (EC-TFMC)(Δ) présente plus d'interactions que (PC-TFMC)(o), mais que le TFMC tend à diminuer cette association par rapport au DMC où on a respectivement $\epsilon^E = 50$ et 30 pour (EC-DMC) et (PC-DMC) [8]. Il faut noter toutefois que les maxima sont situés dans les domaines riches en TFMC, c'est à dire

en solvant qui a la plus faible constante diélectrique. Le TFMC a donc tendance à favoriser la dissociation des associations dipôle-dipôle, comme cela a été observé dans les systèmes où l'on mélange des composés ayant des constantes

diélectriques très différentes et où les forces de dispersions sont dominantes [7]. Ce résultat confirme celui obtenu plus haut pour le volume d'excès V^E .

4-TENSIONS SUPERFICIELLES D'EXCES (γ^E)

Les tensions superficielles d'excès représentées Fig.4, calculées d'après la relation :

$$\gamma^E = \gamma - (x_1\gamma_1 + x_2\gamma_2),$$

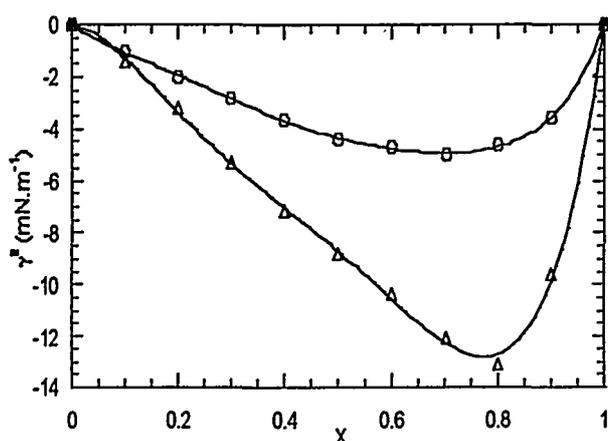


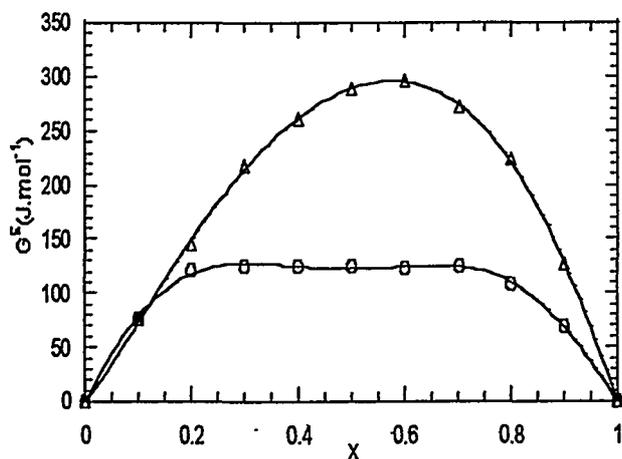
Figure 4. Variation de la tension superficielle d'excès en fonction de la fraction molaire pour (PC+TFMC) (o) à 25°C et (EC+TFMC) (Δ) à 40°C.

sont négatives dans tout le domaine de concentration, en accord avec ce qui est obtenu en l'absence d'interactions spécifiques fortes [9]. Pour (PC+TFMC)(o) à 25°C, le minimum est à $\gamma^E = -4,54 \text{ mN.m}^{-1}$ et $x_{PC} = 0,56$ et pour (EC+TFMC)(Δ) à 40°C il se situe à $\gamma^E = -13,14 \text{ mN.m}^{-1}$ et $x_{EC} = 0,78$.

Ces résultats confirment l'absence d'interactions fortes entre solvant et co-solvant, qui affecteraient les phénomènes de surface. A titre de comparaison, dans (PC+DMC) et (EC+DMC) le minimum est respectivement à $\gamma^E = -0,33$ et $-8,00 \text{ mN.m}^{-1}$, montrant ainsi que la présence du fluor dans le TFMC, atténue les interactions entre solvant et co-solvant.

5-ENERGIE D'ACTIVATION DE FLUX D'EXCES DE GIBBS (G^{*E})

L'énergie d'activation de flux d'excès de GIBBS, G^{*E} , calculée d'après la relation : $G^{*E} = RT[\ln \eta V - (x_1 \ln \eta_1 V_1 + x_2 \ln \eta_2 V_2)]$, est positive dans tout le domaine de concentration en accord avec la différence de taille entre les molécules de solvant et de co-solvant.



L'écart est normalement maximum pour (EC+TFMC)(Δ) à 40°C où le rapport des volumes $V_{TFMC} / V_{EC} = 1,85$ est très supérieur à celui de (PC+TFMC)(o) à 25°C : $V_{TFMC} / V_{PC} = 1,37$. Il faut noter que l'écart de température n'a pas d'influence significative sur les valeurs de G^{*E} [10].

Figure 5. Variation de l'énergie d'activation de flux d'excès en fonction de la fraction molaire pour (PC+TFMC) (o) à 25°C et (EC+TFMC) (Δ) à 40°C.

Le maximum observé pour (EC+TFMC) est de 296 J.mol⁻¹ et de 125 J.mol⁻¹ pour (PC+TFMC) alors qu'il n'est que de 8 J.mol⁻¹ pour (EC+DMC) et de 4 J.mol⁻¹

pour (PC+DMC) où les rapports de taille sont respectivement de 1,3 et 1 pour V_{DMC} / V_{EC} et V_{DMC} / V_{PC} [8].

IV-CONCLUSION

Les résultats des propriétés thermodynamiques d'excès : volumes, viscosités, constantes diélectriques, tensions superficielles, énergies d'activation de flux, pour les systèmes EC-TFMC et PC-TFMC, sont comparables à ce qui est publié en particulier pour les mélanges dans lesquels le DMC remplace le TFMC. Ils confirment que le EC est plus associé que le PC et que le TFMC est plus déstructurant de ces solvants que ne l'est le DMC, tout en conservant des interactions dipôle-dipôle qui restent faibles. Ainsi le TFMC devrait favoriser la mobilité des espèces ioniques et renforcer la conductivité des solutions électrolytiques. A l'état pur le TFMC présente une constante diélectrique et un moment dipolaire très supérieurs à ceux du DMC, qui devraient compenser largement la différence de viscosité de ces solvants.

V-REFERENCES

1. R.NAEJUS. Thèse de l'Université de Tours, 26 octobre 1996
2. P.WILLMANN, R.NAEJUS, R.COUDERT, D.LEMORDANT
Brevet Français n° 9607623 (19/06/1996)
Demande Brevet USA n° 09/000232 (26/06/1998)
" Solvate d'hexafluorophosphate de lithium et de pyridine, sa préparation et procédé de préparation d'hexafluorophosphate de lithium utilisant ce solvate "
3. R.NAEJUS, D.LEMORDANT, P.WILLMANN, and R.COUDERT. J. Fluorine Chem., **90**, 81-85 (1998)
4. Y.EIN-ELI, SF.MCDEVITT and R.LAURA. J.Electrochem.Soc., **65(1)**,L1-L3 (1998)
5. I.GEOFFROY. Thèse de l'Université de Tours, 27 juin 2000.
6. R.PAYNE ; I.E. THEODOROU. J. Phys. Chem., **76**, 2892-2900 (1972)
7. R.J. FORT ; W.R. MOORE. Trans Faraday Soc., **62**, 1112-9 (1966)
8. R.NAEJUS, P.WILLMANN, D.LEMORDANT and R.COUDERT. J. Chem. Thermodynamics, **29**, 1503-15 (1997)
9. B.V. KANADE ; M.N. VAKHARIA ; B.M. PATEL ; S.L. OSWAL. Indian J. Technol., **30**, 308-12 (1992)
10. S.L. OSWAL ; A.V. RAO. Indian J. Chem., **24A**, 1026 (1985)

Comportement de séparateurs microporeux plastifiés de PVDF dans des électrolytes de batteries lithium-ion

J.Saunier, F.Alloin, J.Y.Sanchez

Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces – LEPMI, UMR 5631 CNRS-INPG associé à l'UJF, BP 75 38402 Saint-Martin-d'Hères

Abstract

Des séparateurs PVDF microporeux pour batteries lithium-ion, utilisables dans les électrolytes organiques à base de mélange carbonate et de LiPF_6 , ont été caractérisés. Une étude électrochimique a été menée et divers moyens de caractérisation (FTIR, DSC, DMA, RMN...) ont été mis en œuvre afin de mieux comprendre le comportement du squelette de PVDF en présence de solvants et de sel. On s'est ainsi intéressé à l'évolution des taux de gonflement massique en fonction de divers paramètres comme le temps, la température, la nature de la solution de gonflement ou bien encore la concentration en sel. Par ailleurs les modifications des propriétés du PVDF résultants de la plastification ont été étudiées : notamment les abaissements du point de fusion, de la température de transition vitreuse, et du taux de cristallinité ont été mis en évidence.

Introduction

Actuellement, le marché des batteries lithium-ion connaît une forte expansion qui est le résultat de l'essor de l'électronique portable grand public. Ce type de système nécessite l'utilisation d'un séparateur le plus souvent microporeux, dont les propriétés, notamment de mouillabilité et de porosité, peuvent conditionner en partie les performances électrochimiques de la batterie. Les plus connus d'entre eux sont sans nulle doute ceux à base de polyéthylène, matériau inerte vis à vis de l'électrolyte, dont les mauvaises interactions avec les solvants sont hélas à l'origine du médiocre mouillage des pores et de l'augmentation de la résistivité de l'électrolyte. Le séparateur microporeux PVDF étudié dans le cadre de nos travaux, présente comparativement de bien meilleures affinités avec les solvants utilisés. Afin de mettre en évidence les conséquences de ces interactions, nous avons étudié le gonflement du squelette PVDF de la membrane, et les modifications des propriétés physiques induites par la plastification.

Protocole expérimental

Afin de caractériser le gonflement du squelette PVDF, des membranes de PVDF dense, riche en phase alpha, ont été obtenues par pressage à chaud

(205°C) et trempé rapide de Kynar 301 (Elf Atochem).

Les échantillons obtenus ont ensuite été soumis à gonflement à température constante dans des flacons totalement hermétiques contenant les solutions de solvants. Pour les mesures de cinétique, des plaques de faible épaisseur ont été utilisées. La détermination des compositions de l'électrolyte dans le PVDF s'est effectuée par RMN du proton pour les solvants et par RMN du fluor pour le sel, après essuyage de la membrane gonflée et redissolution dans l'acétone. Les taux de gonflement massique ont été obtenus par pesée. Pour la DSC nous avons utilisé des creusets inox scellés sétaram à joint aluminium totalement étanches, même à 200°C.

Les solvants utilisés sont des carbonates. L'électrolyte est composé d'un mélange ternaire de EC, DEC, et DMC auquel est ajouté 1 mol/L de LiPF_6 .

La porosité des membranes a été déterminée par porosimétrie mercure. Le protocole d'obtention des membranes microporeuses a été fourni par la SAFT

Caractérisation de la membrane microporeuse

Les membranes utilisées ont une porosité de 72% et un diamètre moyen de pores de l'ordre de 0.64 microns. Leur structure microscopique s'apparente à de la dentelle. Ces membranes obtenues par inversion de phase présentent un fort taux de phase

alpha, estimé à plus de 90% par spectroscopie infrarouge. Leur fusion déterminée par DSC débute à 141.5°C contre 150°C pour le PVDF dense.

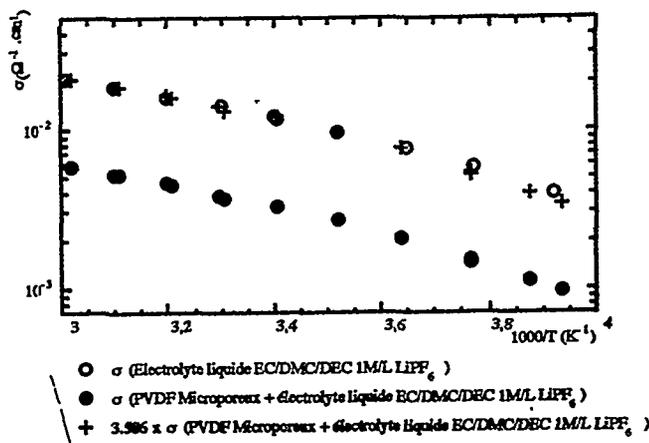


Fig.1. Conductivités de la membrane microporeuse et de son électrolyte liquide

L'allure de la courbe de conductivité de la membrane microporeuse gorgée de son électrolyte liquide est similaire à celle de l'électrolyte liquide seul, avec une perte de conductivité d'un facteur 3.5, constant dans le domaine de température étudié, ce qui revient à estimer la tortuosité de la membrane à 2.75 (fig.1). Pour des températures avoisinant les 80°C, on observe par DSC pour le système film microporeux+électrolyte, la fusion de la membrane. La dégradation des conductivités ne semble par contre pas intervenir avant 120°C.

Etude du gonflement du squelette PVDF

Les trois carbonates utilisés présentent un comportement en gonflement très varié. Les trois composés possèdent en effet des propriétés physico-chimiques très différentes ; notamment les viscosités et les constantes diélectriques fluctuent fortement entre les carbonates linéaires DMC ($\epsilon=3.1$, $\mu=0.6\text{cP}$) ou DEC ($\epsilon=2.8$, $\mu=0.75\text{cP}$) et le carbonate cyclique EC ($\epsilon=90$, $\mu=1.85\text{cP}$ à 40°C). Cependant le DMC et le DEC présentent en gonflement un comportement totalement antagoniste que ne peut expliquer la comparaison de ces deux seules données. Il faudra donc se tourner vers d'autres critères, comme par exemple l'influence de la taille de la molécule de solvant.

Taux de gonflement massique

Les taux de gonflement obtenus sur la plage 20-80°C, varient suivant le carbonate utilisé et la température de gonflement. Pour les solvants purs, le DMC présente de loin les meilleurs taux de gonflement avec une dissolution possible du PVDF aux alentours de 80°C. Le DEC au contraire ne s'insère que peu dans le polymère. Il est à noter qu'il existe un effet synergique de mélange (fig.1), les mélanges EC/DMC, EC/DEC et le ternaire gonflant de façon plus conséquente que le meilleur des solvants du mélange.

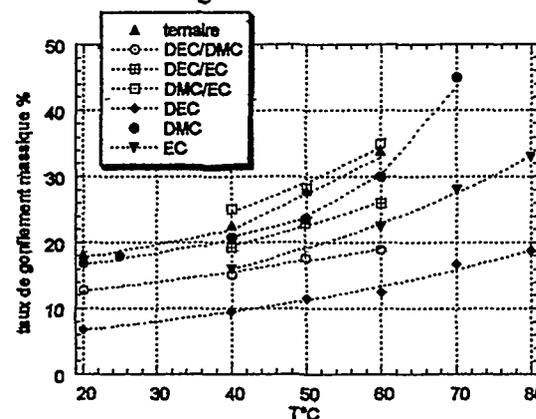


Fig.1. Evolution des taux de gonflement massique avec la température

Composition de la phase gonflant le polymère

Les résultats obtenus indiquent une relative sélectivité des solvants par la membrane, sélectivité qui augmente avec la diminution de la température de la solution de gonflement. On observe ainsi un gonflement préférentiel par le DMC, avec des écarts particulièrement nets pour les binaires DMC/DEC

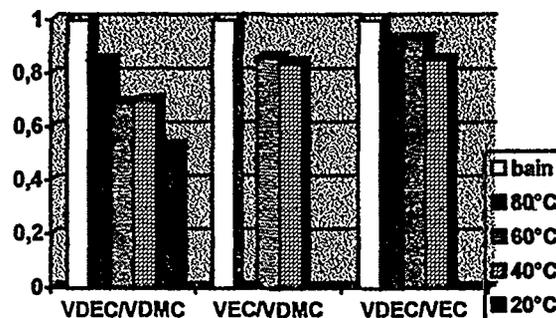


fig.2. Evolution des rapports volumiques V_{s1}/V_{s2} des solvants gonflant la membrane en fonction de la température de gonflement

Cinétique de gonflement

L'étude cinétique indique que le gonflement de la membrane microporeuse est quasi instantané (de l'ordre du millième de seconde).

Les courbes de gonflement ne présentent pas l'allure classique, linéaire en \sqrt{t} , de la diffusion fickienne, mais ont un aspect sigmoïdal. Après une partie proche d'un comportement fickien classique pour les faibles taux de gonflement (<5%), une accélération très nette de la diffusion avec la plastification est observée. Ces diffusions désignées sous le terme d'anormales sont courantes dans le domaine des polymères, où les phénomènes de relaxation des chaînes peuvent intervenir dans les mécanismes de diffusion [1]. Les coefficients de diffusion du régime fickien initial ont été déterminés (fig.4). Ils indiquent une diffusion beaucoup plus rapide du DMC et des mélanges à base de DMC que du DEC et de l'EC. Le DEC ($E_A=103\text{kJ/mol/K}$) et l'EC ($E_A=87\text{kJ/mol/K}$) possèdent en outre de fortes énergies d'activation, comparés à celles du DMC et des mélanges de solvants. ($E_A= 45 \text{ à } 55 \text{ kJ/mol/K}$)

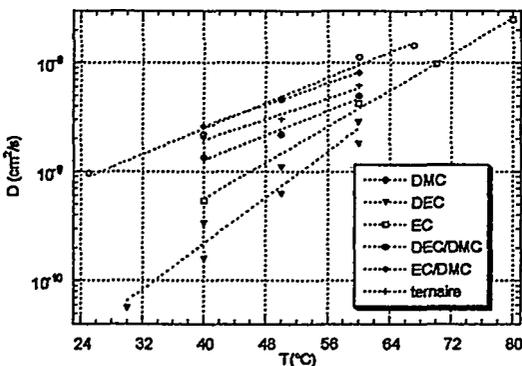


Fig.4. Evolution des coefficients de diffusion avec la température

Irréversibilité du gonflement

Quand une membrane est immergée dans un bain à une température $T_1 > T_2$, aucun dégonflement de la membrane n'est observé si le bain est ensuite maintenu à la température T_2 . Cette irréversibilité suggère l'existence d'une démixtion et la formation de clusters de solvants. Même après évaporation totale du solvant, la membrane conserve la mémoire de ce gonflement. En effet si elle est ensuite soumise à gonflement à la température T_2 inférieure à T_1 , elle gonflera de manière beaucoup plus conséquente qu'une membrane n'ayant pas subi cet historique de gonflement.

Abaissement du T_F

L'étude DSC indique une diminution de la température de fusion avec l'augmentation du taux de gonflement (fig.5). La nature du carbonate ne semble pas avoir une influence considérable sur ce phénomène. Pour des taux de gonflement de l'ordre de 50%, la température de fusion chute ainsi de 150°C à 100°C.

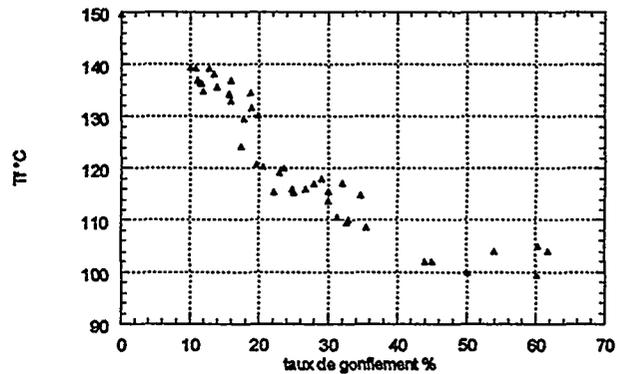


Fig.5. Evolution de la température de fusion avec le taux de gonflement massique

Modification de la relaxation ferroélectrique α_c

Cette transition implique des mouvements entre les conformères 'TG'GT' et GT'GT' du PVDF [2]. L'augmentation du taux de gonflement intensifie le phénomène, et la température de transition T_c croît avec la température de gonflement (fig.6).

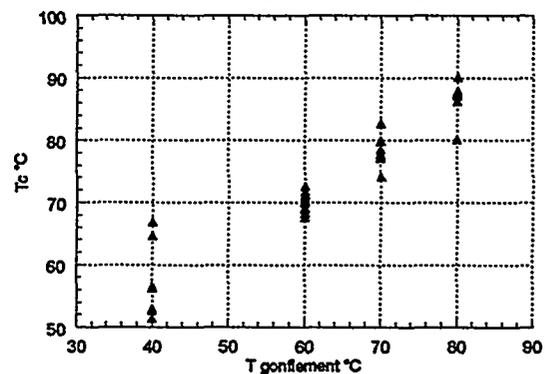


Fig.6. Evolution de Tc avec la température de gonflement

Abaissement du T_g

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet d'avoir accès aux T_g et de mettre en évidence l'effet de la plastification (fig.7).

Propriétés mécaniques

Les films de PVDF non plastifiés ont de bonnes propriétés mécaniques avec des modules élastiques de l'ordre de $2 \cdot 10^9$ Pa. Par DMA une diminution de

la tenue mécanique avec la plastification est observée : à température ambiante, pour des échantillons plastifiés à 30-40%, les modules sont d'un ordre de grandeur inférieur à celui du PVDF sec.

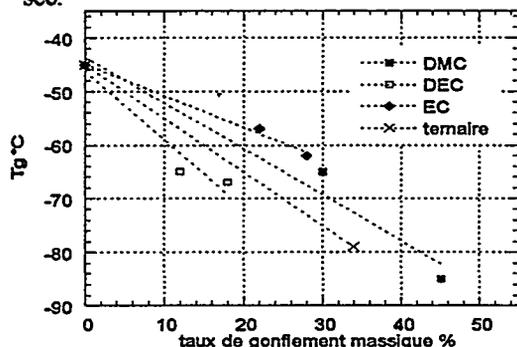


Fig. 7. Evolution des T_g avec les taux de gonflement

Modification de la cristallinité

Le taux de cristallinité semble diminuer avec la plastification, mais cela reste à confirmer par une étude RX. En effet bien que nous observions une diminution de l'aire du pic de fusion, ce phénomène peut résulter en partie d'une diminution de l'énergie nécessaire à la fusion du PVDF en présence de solvant. Par DMA, l'évolution du pic de la tangente $\tan(E''/E')$, dont l'aire croît avec la plastification, tend cependant à indiquer une augmentation croissante du taux de phase amorphe. En ce qui concerne les modifications de phase cristalline, il semble que la plastification provoque une diminution de la phase alpha par rapport à la bêta (mesures IR).

Effet de sel

Dans un premier temps la concentration en sel de la solution gonflant le PVDF a été déterminée. On constate que le sel rentre assez difficilement. Pour une solution initialement à 1 mol/L, la concentration n'est plus qu'au maximum de 0.2 mol/L dans la membrane.

L'ajout du sel dans la solution de gonflement modifie le comportement en gonflement de la membrane. Les taux de gonflement de toutes les solutions à base de EC diminuent quand la concentration en sel augmente (fig.8), ce qui peut s'expliquer par le jeu des affinités PVDF/EC/LiPF₆

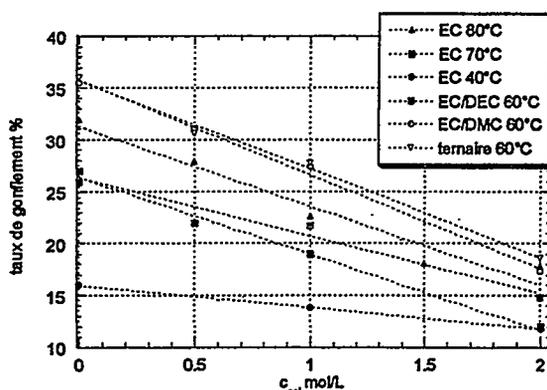


Fig. 8. Evolution des taux de gonflement massique des solutions à base de EC avec la concentration en sel

Pour les autres solvants (fig.9), il semble exister un optimum de gonflement, l'évolution du gonflement avec la concentration en sel étant beaucoup plus complexe.

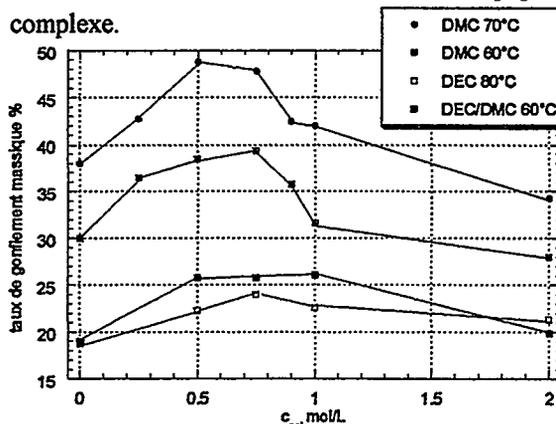


Fig. 9. Evolution des taux de gonflement massique des solutions sans EC avec la concentration en sel

L'analyse RMN confirme bien qu'en présence de sel l'EC rentre moins bien dans la membrane que les autres solvants, puisqu'un net appauvrissement en EC dans la phase gonflant le PVDF est observé. L'ajout de sel tend par contre à estomper les différences de gonflement entre le DEC et le DMC.

	DEC/DMC (1/1)	EC/DEC (1/1)	EC/DMC (1/1)
0M/L	1/1.42	1.07/1	1/1.16
1M/L	1/1.11	0.7/1	1/1.67
2M/L	1/0.96	0.62/1	1/1.6

Tabl. Evolution des rapports volumiques avec la concentration en sel dans la solution de gonflement

Conductivité du squelette PVDF

Comparée à celle de l'électrolyte liquide (10^{-2} S/cm à l'ambiante), la conductivité de la partie dense du PVDF plastifié est négligeable. Pour un échantillon dense gonflé à 60°C dans le mélange ternaire la

conductivité à température ambiante est en effet de l'ordre de 10^{-5} S/cm, soit de deux ordres de grandeur inférieure à celle du liquide.

Conclusion

Le système complet microporeuse+solvants+sel est un système très complexe puisqu'il fait intervenir à la fois le jeu des affinités polymère/solvant et polymère/sel mais aussi la qualité des interactions solvant/solvant et solvant/sel. Afin d'affiner la compréhension du mécanisme de gonflement en présence de sel, il conviendra donc de décrire les interactions solvant/sel, la majorité de cette étude ayant mis en évidence les affinités solvant/polymère.

Remerciements

Ce travail a été financé par le ministère de l'économie, des finances et de l'industrie, et a été mené en coopération avec Elf Atochem et la SAFT.

Références

- [1] A.H.Windle, dans *Polymer Permeability*, J.Comyn (Ed.) (Elsevier Amsterdam 1985)
- [2] K.Loufakis, K.J.Miller, B.Wunderlich *Macromolecules* 19, 1271-1272 (1986)

Elaboration par chimie douce et caractérisation de matériaux cathodiques du type $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ pour batteries Li-ion

F. Ansart, S. Castillo, C. Laberty-Robert, J.C. Marié

CIRIMAT-LCMIE, Université Paul Sabatier 118, route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 04

Introduction

Le développement du marché des appareils portables (téléphones mobiles, caméras, ordinateurs...), ainsi que l'application aux véhicules électriques est à l'origine de nombreuses recherches dans le domaine de la synthèse et de matériaux nouveaux pour batteries. Les batteries au lithium présentent un grand intérêt du fait de leurs très bonnes performances. Il existe deux types de batteries au lithium : les systèmes basés sur une électrode négative constituée de lithium métallique et ceux basés sur une électrode négative à insertion de lithium. Les deux types font intervenir une cathode à insertion de lithium et un électrolyte conducteur d'ions lithium. A l'heure actuelle, la capacité des batteries est le plus souvent limitée par celle de l'électrode positive. L'objectif de notre étude est donc l'élaboration, la caractérisation et l'étude de la réactivité de nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion, dérivés des oxydes LiMO_2 , où le métal M est constitué de cobalt et/ou de manganèse.

Une première partie sera consacrée à la présentation de la méthode de synthèse par chimie douce. La deuxième partie portera sur la caractérisation de ces matériaux cathodiques et aboutira à une corrélation entre la teneur en manganèse et les propriétés microstructurales. Cet oxyde mixte devra répondre à certains critères en vue de présenter une bonne réactivité (dispersion, taille, surface spécifique...).

Méthode de synthèse

Différentes études bibliographiques sont recensées dans la littérature concernant l'élaboration de ces composés. Le composé LiCoO_2 est le plus souvent élaboré par insertion électrochimique [1] ou voie solide/solide [2]. Pour ces matériaux, il a également été démontré une relation entre propriétés électrochimiques et propriétés électroniques [3 - 5]. Le défi de la chimie à l'état solide est l'étude et la synthèse de nouveaux oxydes de lithium des métaux de transition [6 - 7] possédant les mêmes caractéristiques que LiCoO_2 , à faible coût de revient et faible toxicité, et avec de grandes capacités à cycliser le lithium. Actuellement, une grande activité se développe pour trouver une alternative à l'oxyde de cobalt lithié comme matériau cathodique. SAFT utilise l'oxyde de nickel lithié, et plusieurs sources ont cité les avantages du dioxyde de manganèse lithié avec des capacités raisonnables et de bonnes durées de vie [8]. L'intérêt pour le dioxyde de manganèse lithié réside dans la nécessité de disposer d'un matériau cathodique de faible coût. En effet, le prix de revient du cobalt limite l'utilisation de celui-ci dans les véhicules électriques.

Dans notre étude, la méthode de synthèse choisie pour l'élaboration des oxydes est la chimie douce, technique utilisée et bien maîtrisée au laboratoire. Une étude antérieure sur l'élaboration de précurseur du type binaire cobalt-nickel et ternaire nickel-cobalt-manganèse déjà effectuée au laboratoire [9], a constitué notre point de départ pour fabriquer le matériau de cathode étudié à base de cobalt-manganèse. Cette méthode est constituée de deux étapes :

- la précipitation d'un précurseur (oxalate dans notre étude)
- le traitement thermique de ce précurseur pour l'obtention de l'oxyde ($T_{\text{calcination}} = 700^\circ\text{C}$ ou 750°C suivant les teneurs x pendant 10 heures).

Les matériaux étudiés sont ceux de la famille " $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ " avec $0 \leq x \leq 1$.

Dans toutes les synthèses réalisées, il est à noter que nous avons utilisé un excès de lithium au départ dans le but de renforcer son insertion et d'obtenir l'oxyde mixte pur. Cette insertion a été optimisée pour la valeur du rapport $\frac{\text{lithium}}{\text{métal}}$ égale à 4 (métal = Co et/ou Mn) ce qui correspond à la "formule théorique" $\text{Li}_{1,6}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{0,4}\text{O}_2$.

Le protocole expérimental consiste à mélanger l'hydroxyde de lithium, qui est le précurseur lithié, et les nitrates de cobalt et de manganèse dans de l'eau. Ensuite, un excès d'acide oxalique est dissous dans l'éthanol et ajouté à la solution précédente ce qui provoque la précipitation de l'oxalate. Celui-ci est centrifugé (15 mn à 3500 tours/mn) puis calciné pour obtenir l'oxyde mixte " $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ". Les paramètres à contrôler durant la synthèse sont : la température, le pH de précipitation, la durée et la vitesse d'agitation ainsi que les conditions de calcination.

Résultats et discussion

Les différents oxydes élaborés ont été caractérisés par diffraction de rayons X, mesures B.E.T., micrographies électroniques à balayage, et dosages de lithium et cobalt respectivement par spectrométrie de flamme et chromatographie ionique.

LiCoO₂

Le composé LiCoO_2 a servi de référence dans cette étude (voir figure 1). La phase pure LiCoO_2 exempte de carbonates est obtenue pour une température de calcination de 750°C.

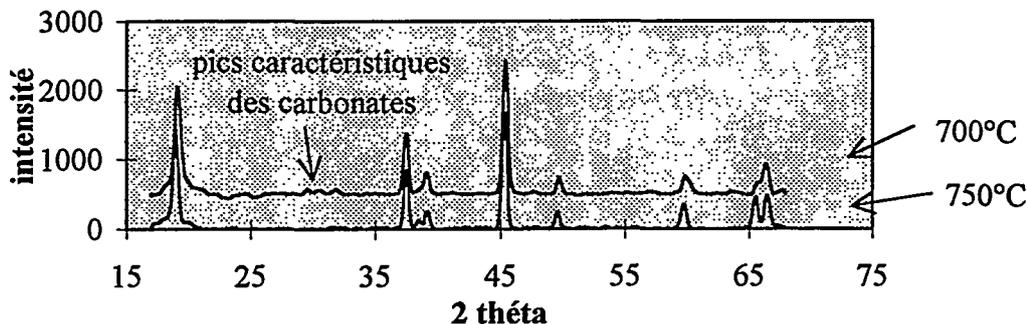


Figure 1 : Diffractogrammes de rayons X à 700°C et 750°C de l'oxyde LiCoO_2 .

Bien que la surface spécifique de LiCoO_2 soit extrêmement faible, on peut noter une influence de la température de calcination. En effet, entre les deux températures présentées dans le tableau 1, la surface spécifique est réduite d'un facteur 3.

Echantillons	T de calcination	Surface spécifique (m ² /g)
LiCoO_2	750°C	0,3
LiCoO_2	700°C	0,9

Tableau 1 : Surface spécifique de l'oxyde LiCoO_2 calciné à 750°C et 700°C

Les valeurs reportées dans le tableau 2 montrent que nous avons bien inséré 1 atome de lithium pour 1 atome de métal grâce au rapport de départ $\frac{\text{lithium}}{\text{métal}}$ fixé à 4.

Echantillons	T de calcination	Formules "réelles" déduites du dosage
LiCoO_2	750°C	$\text{Li}_{1,1} \text{Co}_{1,04} \text{O}_2$
LiCoO_2	700°C	$\text{Li}_{1,04} \text{Co}_{1,16} \text{O}_2$

Tableau 2 : Formules déduites du dosage de l'oxyde LiCoO_2

Les oxalates obtenus à partir de l'hydroxyde de lithium ont une morphologie mixte (agrégats et aiguilles de longueur 0,5 à 1 µm) (figure 2a), se transformant après calcination en particules de 1 à 2 µm environ (figure 2b). Les agglomérats formés sont de petite dimension mais forment un réseau susceptible de favoriser l'intercalation du lithium grâce à la présence de canaux de diffusion.

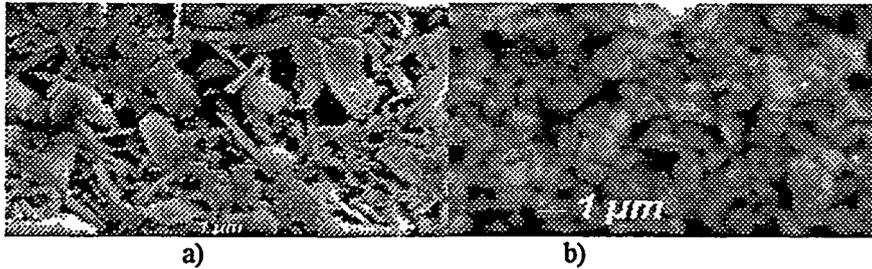


Figure 2 : a) Micrographie de l'oxalate b) Micrographie de l'oxyde LiCoO_2 ($T=750^\circ\text{C}$)

LiMnO_2

Pour $x = 1$, le produit ne contient pas de cobalt. L'oxyde formé cristallise dans la phase LiMnO_2 dès 700°C (voir figure 3).

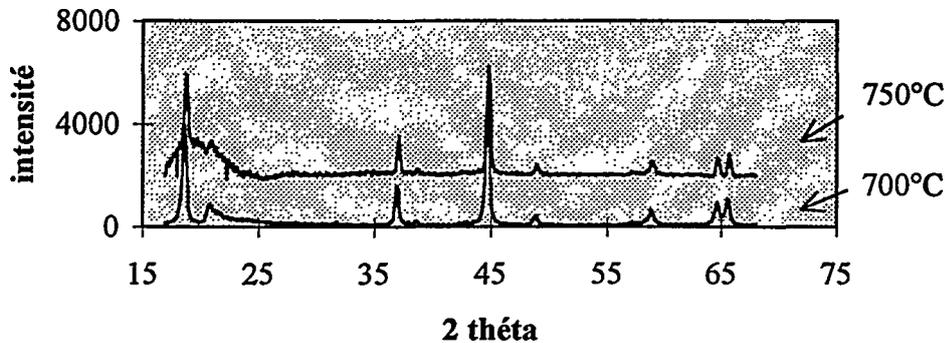


Figure 3 : Diffractogramme de rayons X de l'oxyde LiMnO_2

Dans ce cas, nous observons peu d'évolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination. Cependant, nous pouvons noter l'effet bénéfique du manganèse sur les surfaces spécifiques, car si l'on compare les valeurs mesurées pour LiMnO_2 à celles de LiCoO_2 , on peut remarquer que pour tous les échantillons, elles sont nettement supérieures.

Echantillons	T de calcination	Surface spécifique (m^2/g)
LiMnO_2	750°C	6
LiMnO_2	700°C	8

Tableau 3 : Surface spécifique des oxydes LiMnO_2

Par ailleurs, nous pouvons remarquer (tableau 4) que l'insertion de lithium a été de 2 atomes de lithium pour 1 atome de métal de transition.

Echantillons	T de calcination	Formules "réelles" déduites du dosage
LiMnO_2	750°C	$\text{Li}_{2,2} \text{Mn}_{1,12} \text{O}_2$
LiMnO_2	700°C	$\text{Li}_{2,02} \text{Mn}_{0,91} \text{O}_2$

Tableau 4 : Formules établies après dosages pour l'oxyde LiMnO_2 .

La morphologie des oxalates est constituée d'aiguilles de longueurs différentes de 1 à 5 µm (figure 4). Ces aiguilles se conservent après une calcination à 700°C , mais sont moins bien définies.

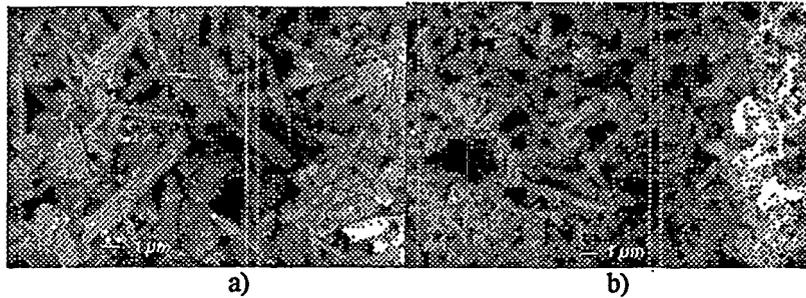


Figure 4 : a) Micrographie de l'oxalate b) Micrographie de l'oxyde LiMnO_2 ($T=700^\circ\text{C}$)

Oxydes mixtes intermédiaires du type $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

Ils ont été préparés en substituant partiellement le cobalt par du manganèse. La calcination effectuée à 700°C conduit à des oxydes purs (figure 5).

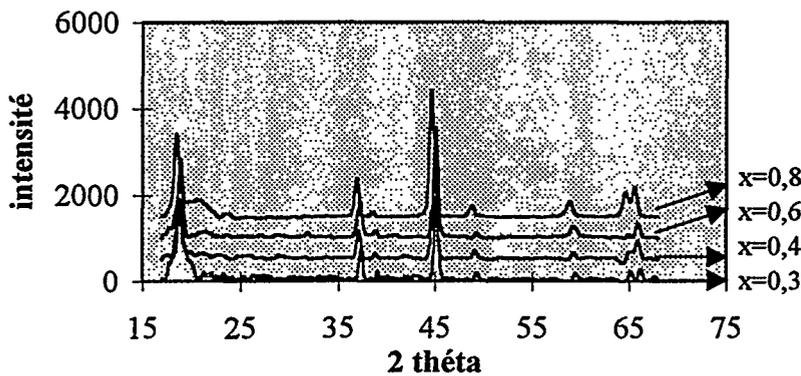


Figure 5 : Diffractogramme de rayons X des oxydes $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ calcinés à 700°C

Le tableau 5 ci-dessous rassemble les valeurs de surfaces spécifiques en fonction de la teneur en manganèse pour des oxydes mixtes calcinés à 700°C .

T calcination	$\text{LiCo}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$
700°C	8	4	8	5	6

Tableau 5 : Surface spécifique d'oxydes mixtes intermédiaires (m^2/g)

Les résultats obtenus montrent que tous les composés présentent, à cette température de calcination, des surfaces spécifiques comprises entre 4 et $8 \text{ m}^2/\text{g}$. Cependant, la surface spécifique n'a pu être corrélée directement à la teneur en manganèse. Toutefois, la substitution du cobalt par le manganèse conduit à des oxydes plus réactifs (surface spécifique multipliée par un facteur 10 environ).

De plus, après analyse chimique des oxydes, nous pouvons constater (tableau 6) que la substitution du cobalt par le manganèse favorise l'insertion du lithium. En effet, pour tous les oxydes, nous avons pu insérer dans la structure environ 2 lithium pour 1 métal. Dans le cas des oxydes non substitués du type LiCoO_2 , 1 lithium est inséré pour 1 métal.

Echantillons	Formules déduites du dosage
$\text{LiCo}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,79} \text{Co}_{0,74} \text{Mn}_{0,14} \text{O}_2$
$\text{LiCo}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,88} \text{Co}_{0,70} \text{Mn}_{0,32} \text{O}_2$
$\text{LiCo}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,94} \text{Co}_{0,37} \text{Mn}_{0,56} \text{O}_2$
$\text{LiCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,94} \text{Co}_{0,25} \text{Mn}_{0,57} \text{O}_2$
$\text{LiCo}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,78} \text{Co}_{0,17} \text{Mn}_{0,87} \text{O}_2$

Tableau 6 : Formules établies après dosage pour des oxydes mixtes élaborés à 700°C

Pour l'étude morphologique, nous avons comparé sur la figure 6 un oxyde mixte formé avec un faible taux de manganèse (30% de manganèse) et un oxyde avec une teneur plus importante (80% de manganèse). Il est intéressant de noter alors que la morphologie de type bâtonnets de l'oxalate est conservée aux taux de substitution élevés.

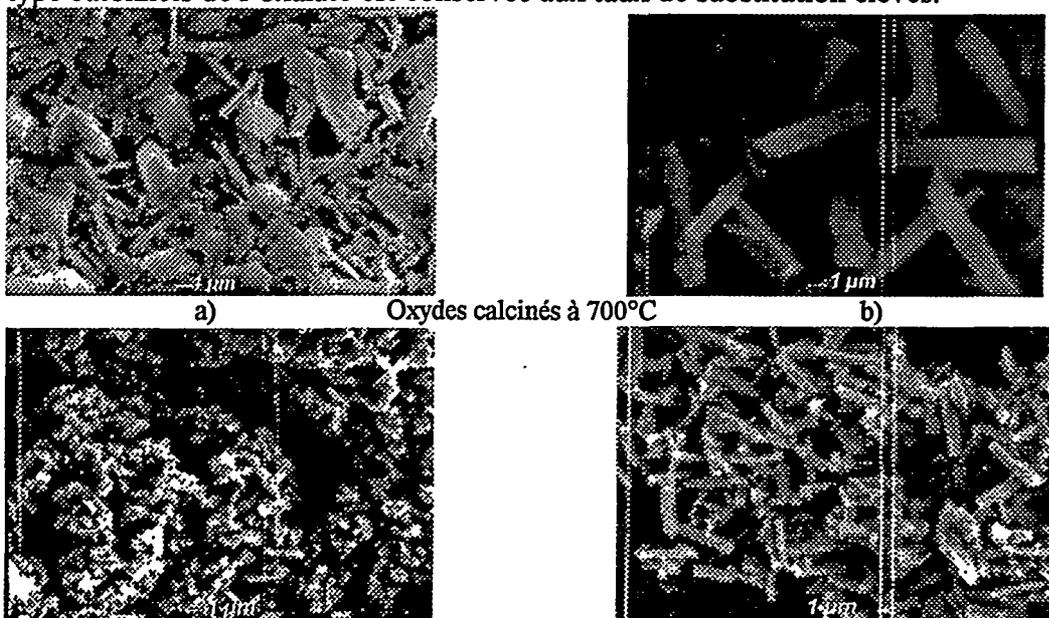


Figure 6 : Micrographies des oxalates et des oxydes $LiCo_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ a) et $LiCo_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ b).

Conclusion

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration de nouveaux matériaux par chimie douce, susceptibles d'être utilisés comme matériaux de cathode dans les batteries lithium-ion. Ces méthodes permettent des synthèses à des températures plus basses que les méthodes traditionnelles (solide/solide).

Nous avons noté dans ce travail que la substitution partielle du cobalt par le manganèse a un effet bénéfique puisqu'elle augmente la surface spécifique donc la réactivité des oxydes. La température de calcination a pu être abaissée de 750°C à 700°C entre l'oxyde $LiCoO_2$ et un oxyde contenant du manganèse. Ainsi, le manganèse a permis la stabilisation des oxydes à plus basse température. L'ajout de manganèse facilite aussi l'insertion de lithium dans la structure hôte puisque nous obtenons 2 atomes de lithium insérés pour 1 atome de métal pour la plupart des oxydes mixtes. En ce qui concerne la morphologie, l'apport du manganèse s'est avérée également favorable, car la morphologie de l'oxalate est conservée dans l'oxyde pour les composés à forte teneur en manganèse.

Références

- [1] Ermete Antolini and Maurizio Ferretti
Journal of Solid Chemistry., Vol 117, p 1-7, 1995.
- [2] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, and L.C. Klein
Journal of Electrochemical Society., Vol 143, 41, No 3, March 1996.
- [3] Jamina Molenda *Solid State Ionics.*, Vol 21, p 263-272, 1986.
- [4] Jamina Molenda *Thèse.*, Université de Bordeaux I, France, 1984.
- [5] Jamina Molenda, C. Delmas and P.Hagenmuller
Solid State Ionics., Vol 9/10, p 431, 1983.
- [6] Mitsuharu Tabuchi, Kazuaki Ado, Hironori Kobayashi, Hikari Sakaebe, et al.
Journal of Materials Chemistry., Vol 9, p 199-204, 1999.
- [7] Tsutomu Ohzuku, Masaki Kitagawa and Taketsugu Hirai
Journal of Electrochemical Society., Vol 137, 88, No 3, March 1990.
- [8] Peter G. Bruce, A. Robert Armstrong and Robert L. Gitzendanner
Journal of Materials Chemistry., Vol 9, p 193-198, 1999.
- [9] C. Nayoze *Diplôme d'études supérieures d'université*, Université Paul Sabatier, Toulouse, sept. 1999.

LE POTENTIEL DES MATERIAUX CATHODIQUES POUR BATTERIES AU LITHIUM

A.M. Dulac^a, P. Deniard^a, S. Jobic^a, P. Biensan^b, J. P. Pérès^b et R. Brec^a

^a Laboratoire de Chimie des Solides, Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, B. P. 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France.

^b SAFT, 111-113 Bd A. Daney, 33074 Bordeaux, France.

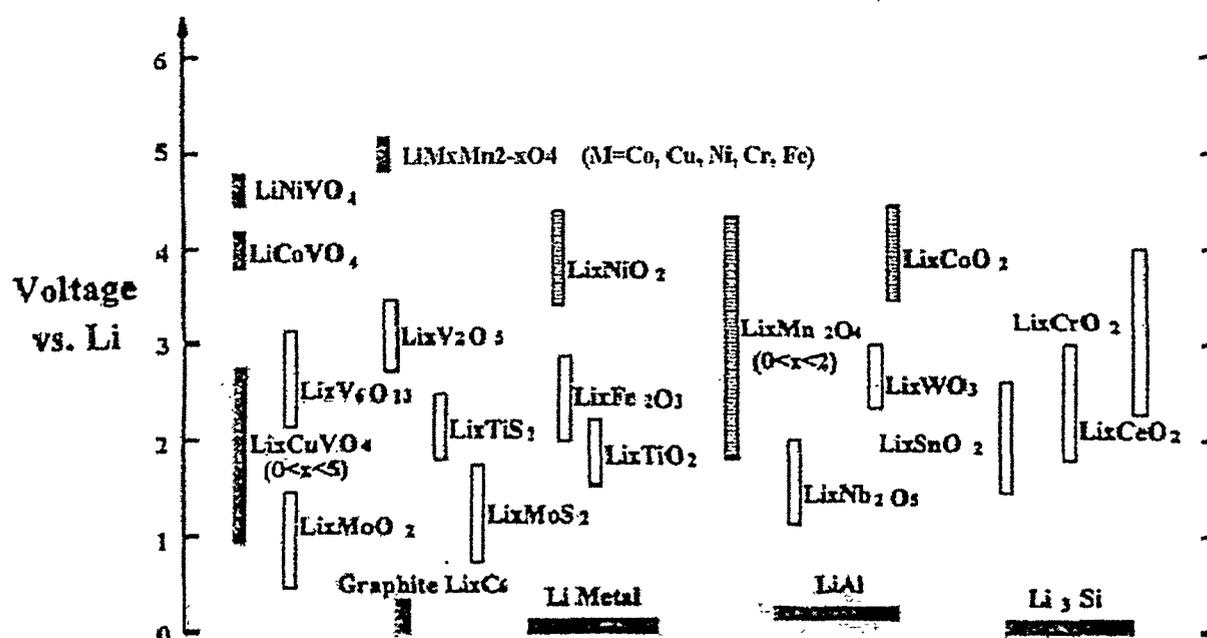


Figure 1 : Potentiels de travail de différents matériaux d'électrode

L'observation du potentiel de travail des oxydes et des sulfates de métaux de transition lithiés, par rapport au couple Li^+/Li , révèle une grande distribution de valeurs (figure 1). Le potentiel de ces systèmes peut être relié à des facteurs bien connus, bien que ceux-ci ne puissent pas être quantifiés facilement.¹

1 Le couple rédox mis en jeu

Le potentiel d'un matériau d'électrode dépend principalement du potentiel rédox du couple $\text{M}^{n+}/\text{M}^{n-1+}$ présent dans ce matériau. Cela signifie que plus le degré d'oxydation du

couple est élevé, plus le potentiel du matériau est élevé. Nous pouvons le constater par exemple dans le cas du cobalt et du nickel, où les couples $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ et $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ sont à l'origine des potentiels proches de 5V dans LiCoMnO_4 et LiNiVO_4 , tandis que les couples $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ et $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ conduisent à des potentiels de l'ordre de 4V dans LiNiO_2 et LiCoO_2 .²

Par ailleurs, plus le rapport $[\text{ox}]/[\text{red}]$ des concentrations des deux couples est élevé, plus le potentiel est élevé (terme entropique).

2 Le type de ligand

Par ailleurs, le type de ligand X entourant l'élément rédox M doit être pris en compte. Plus l'élément X est électronégatif, plus la liaison M-X est ionique et donc plus les potentiels sont élevés. Ce comportement peut être expliqué en considérant un schéma de structure de bande. Dans la plupart des cas, les niveaux électroniques accepteurs sont constitués principalement par les orbitales d de l'élément de transition contenu dans le matériau cathodique. Par le biais de l'effet de champ cristallin, ces niveaux sont éclatés en plusieurs blocs. Deux de ces blocs correspondent aux niveaux t_{2g}/e_g et e/t_2 dans le cas respectif d'environnement octaédrique et tétraédrique. Pour une liaison M-X plus covalente, les niveaux supérieurs non liants ou antiliants vont voir leur énergie augmenter (les interactions covalentes élèvent toujours ces types de bandes), et ainsi la différence de potentiel entre le couple Li^+/Li et le niveau accepteur va diminuer, diminuant le potentiel du système électrochimique (figure 2). Les sulfures et les sélénures d'éléments de transition présentent habituellement des potentiels relativement bas et ne sont pas utilisés dans les batteries secondaires à haut potentiel.

3 La symétrie des ligands autour de l'élément électroactif

Un autre facteur influant sur le potentiel d'un matériau cathodique correspond à la symétrie des anions qui entourent le cation d'élément de transition. Dans le cadre de cette étude, nous considérerons uniquement les coordinences tétraédrique et octaédrique. L'éclatement des orbitales d dans un champ tétraédrique est environ la moitié de celui observé dans un champ octaédrique (figure 2).

Alors en utilisant les niveaux les plus élevés comme niveaux accepteurs (e_g et t_2), l'interaction liante sera plus faible dans le cas d'une coordinence tétraédrique que dans le cas d'une coordinence octaédrique, conduisant à un potentiel du matériau d'électrode plus élevé dans le premier cas de figure.

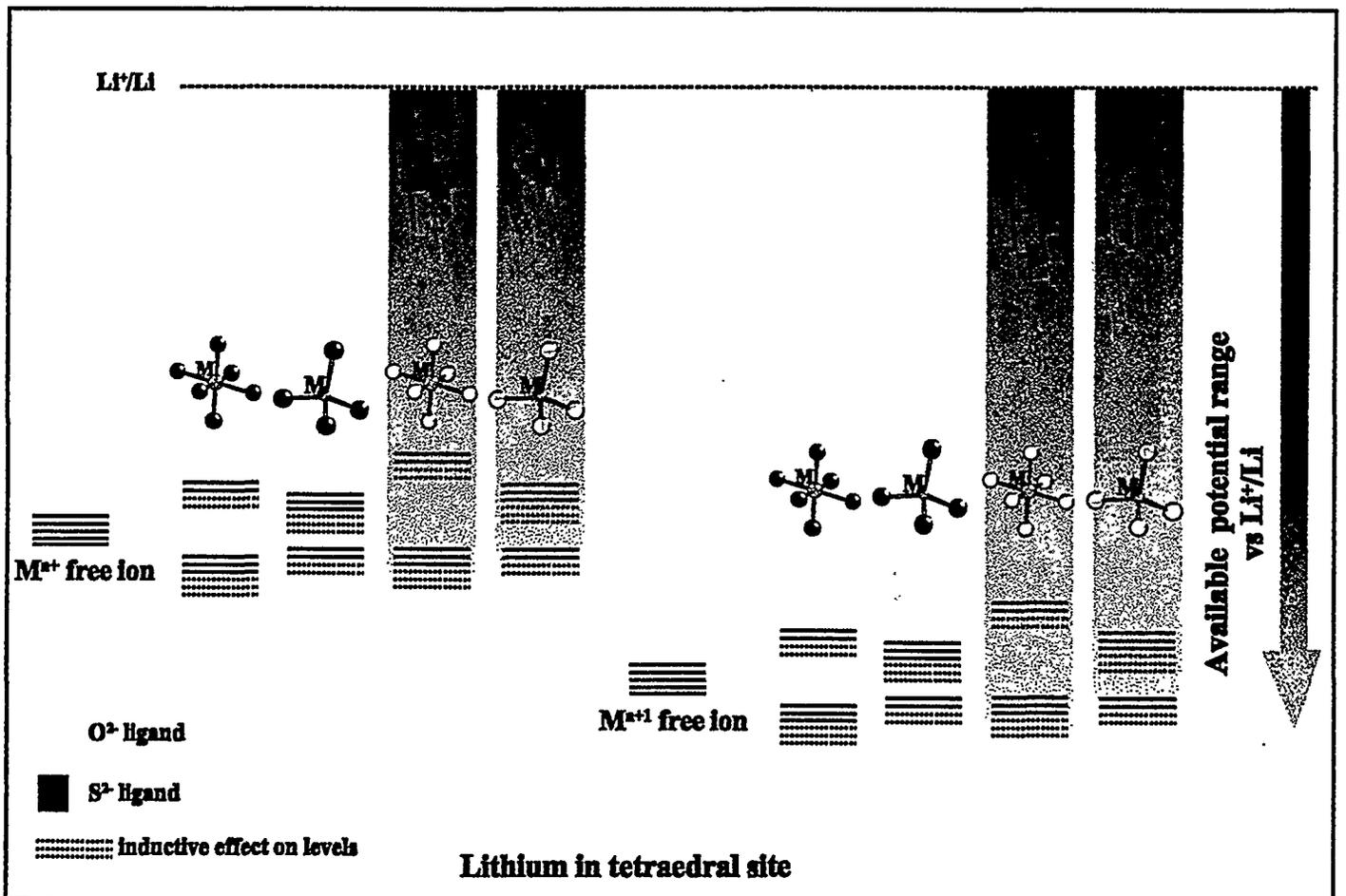
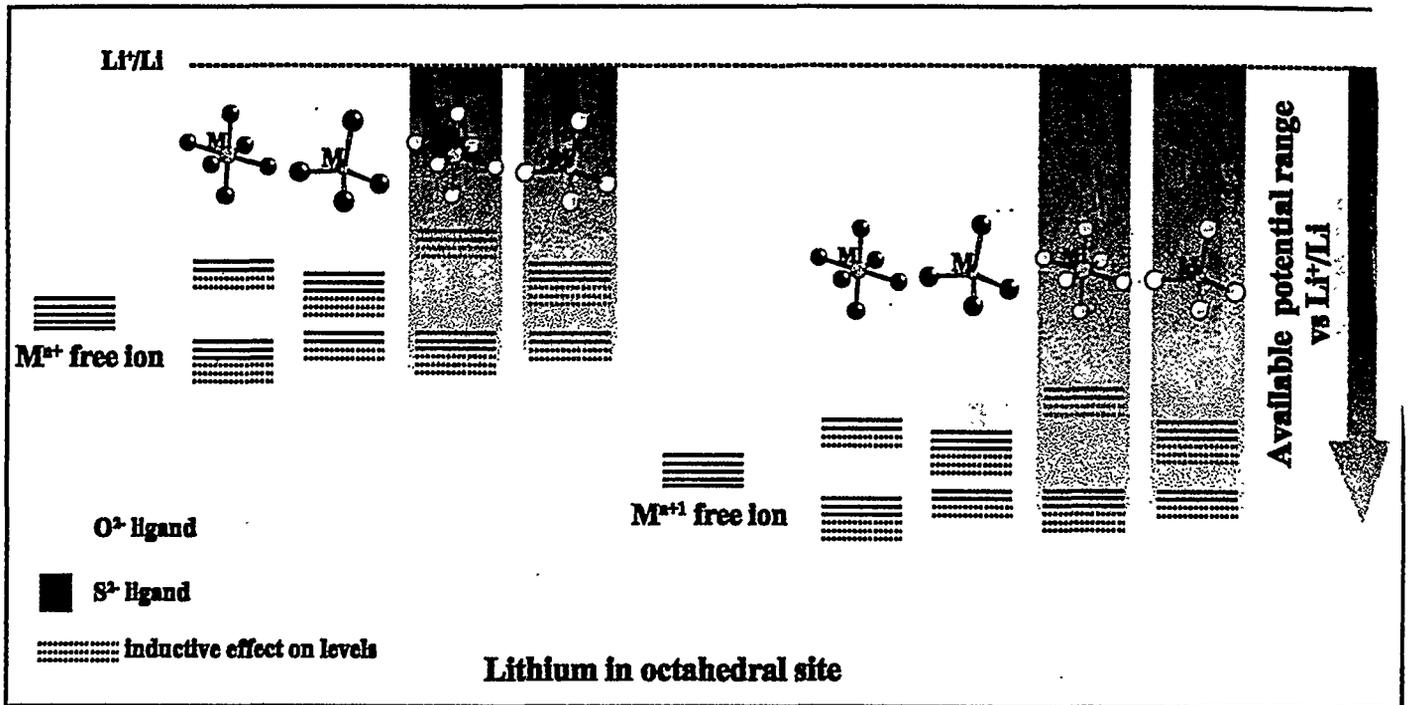


Figure 2 : Effet des différents paramètres sur la structure électronique et le potentiel d'un matériau d'électrode pour batterie au lithium

4 La symétrie des ligands autour de Li^+

L'interaction liante sera plus faible dans le cas d'une coordinence tétraédrique du lithium que dans le cas d'une coordinence octaédrique, conduisant à un potentiel du matériau d'électrode plus élevé dans le premier cas de figure.

5 L'effet inductif

L'effet inductif, mis en évidence grâce au travail de Goodenough sur les groupes tétraédriques $(\text{XO}_4)^{2-}$ ou $(\text{XO}_4)^{3-}$ où $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}, \text{S}, \text{P}, \text{V}$, entraîne une augmentation des potentiels.³

Par ce concept, une liaison plus covalente X-O induit une liaison adjacente M-O plus ionique dans les phases $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_z$. Selon les mécanismes décrits précédemment, les niveaux électroniques accepteurs d sont abaissés et le potentiel augmente.

Le rôle de ces différents facteurs est représenté schématiquement sur la figure 2. Cependant une telle description n'est que qualitative : d'autres problèmes tels que la dispersion des niveaux doivent être pris en compte.

Les facteurs qui ont été discutés ci-dessus l'ont été dans le cas de structures hypothétiques identiques. Il est évident que des structures différentes vont induire des positions des niveaux électroniques différentes. Pour illustrer ceci, nous avons effectué des calculs de structure électronique afin de mettre en évidence l'effet structural dans la différence de potentiel entre le sulfure TiS_2 et l'oxyde TiO_2 .

Références :

- 1- Fey G.T.K. (1995). *Active and Passive Electronic Components* **18**, 11-21
- 2- Kawai H., Nagata M., Tukamoto H., West A.R. (1999). *Journal of Power Sources* **81-82**, 67-72
- 3- Manthiram A., Goodenough J. B., (1989). *Journal of Power Sources* **26**, 403-408

Performances électrochimiques de α_{II} -LiVOPO₄

N. Dupré, J. Gaubicher, J. Angenault, G. Wallez, M. Quarton

*Laboratoire de Cristallochimie du Solide, Université Pierre et Marie Curie, 4 place
Jussieu, Tour 54, 75252 Paris Cedex 05*

Récemment nous avons proposé l'utilisation des composés de type VOXO₄ (X = S, P) comme matériaux d'électrode positive pour batterie au lithium [1, 2]. Ces matériaux présentent en effet une capacité spécifique théorique de 135 à 166 mA.h/g et un potentiel d'intercalation variant de 2,8 V à 4 V selon la nature de l'élément X. Les composés VOXO₄ présentent un squelette structural ouvert 2D ou 3D favorisant l'insertion du lithium au sein de tunnels ou d'espaces interfeuillet. Cette communication concerne l'étude des performances électrochimiques et des mécanismes de la phase lamellaire α_{II} -VOPO₄.

Cette phase présente une structure décrite par un empilement dans la direction c de feuillets d'octaèdres distordus VO₆, chacun étant relié à quatre tétraèdres PO₄ dans le plan (a, b). Du fait de la présence d'une liaison vanadyle très courte et très forte ainsi que d'une liaison V-O longue et faible, les octaèdres VO₆ sont considérés comme des pyramides à base carrée VO₅. Dès lors, α_{II} -VOPO₄ est considéré comme lamellaire, capable de subir une intercalation dans ses espaces interfeuillet.

La forme α_{II} est préparée par des méthodes peu coûteuses et faciles à mettre en œuvre : d'une part par déshydratation de α -VOPO₄, 2H₂O [3, 4] sous atmosphère ambiante à 685°C pendant 1 heure et d'autre part à partir de VOHPO₄, 1/2H₂O [5] en le déshydratant sous courant d'oxygène à 680°C (α_{II} -VOPO_{4-p}). Les diffractogrammes X des phases obtenues correspondent à ceux publiés par Bordes et al. [6] et Calvo [7]. Les lithiations chimiques ont été réalisées à température ambiante en utilisant l'iodure de lithium, l'insertion de sodium dans les espaces interfeuillet, en utilisant l'iodure de sodium.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées en modes galvanostatique et potentiodynamique à l'aide du système Macpile et de cellules de type SwagelokTM [8] en utilisant le lithium métal comme électrode négative et comme électrode de référence.

La réaction rédox se produit vers 4 V et se traduit par l'apparition d'une nouvelle phase. Nous montrerons que l'intercalation-désintercalation du lithium dans α_{II} -VOPO₄ se produit par des processus rédox évoluant au cours du cyclage (Fig. 1). Des études structurales par diffraction ex-situ sont en cours pour tenter d'expliquer ce comportement. Par ailleurs, α_{II} -VOPO_{4-p} présente de meilleures propriétés électrochimiques que α_{II} -VOPO₄ : les deux formes présentent une bonne cyclabilité mais la capacité spécifique initiale est de 100 mA.h/g et 15 mA.h/g à C/5 (Fig. 2) respectivement pour α_{II} -VOPO_{4-p} et α_{II} -VOPO₄. Par microscopie électronique, on observe la présence d'une impureté en surface des grains ainsi que des textures différentes pour α_{II} -VOPO_{4-p} et α_{II} -VOPO₄.

De plus, une lithiation chimique préalable au cyclage électrochimique permet de stabiliser les mécanismes d'intercalation-désintercalation (Fig. 3) et d'améliorer les performances de la batterie. Cependant, il semble que la lithiation chimique, plus violente que la lithiation électrochimique, détériore le matériau. Afin de stabiliser la structure du composé et de maintenir un écartement notable des feuillets structuraux, l'insertion d'une petite quantité d'ions sodium a été tentée. Une nette amélioration de la capacité spécifique délivrée en décharge a également été obtenue par broyage à l'aide d'un broyeur planétaire. En effet, cette technique permet de réduire d'un ordre de grandeur la taille des grains (0,1 μm) et ainsi d'augmenter l'accessibilité du matériau pour le lithium.

A ce stade, les résultats obtenus ne permettent pas d'envisager des applications immédiates, ils ouvrent toutefois la voie à d'autres expérimentations afin d'optimiser les performances d' $\alpha\text{-II-VOPO}_4$ et d'obtenir une meilleure tenue en cyclage.

- [1] : J. Gaubicher, Y. Chabre, J. Angenault, A. Lautié and M. Quarton, *J. Alloys and Compounds*, **34**, 262 (1997).
- [2] : J. Gaubicher, T. Le Mercier, Y. Chabre, J. Angenault, A. Lautié and M. Quarton, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4375 (1999).
- [3] : F. Ben Abdelouahab, M. Ziyad, C. Leclercq, J.M. Miller, R. Olier and J.C. Volta, *J.Chim.Phys.*, **92**, 1320 (1995).
- [4] : E. Bordes and P. Courtine, *J. of Catal.*, **57**, 236 (1979).
- [5] : J.W. Johnson, P.C. Johnston, A. Jacobson and J.F. Brody, *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**, 8123 (1984).
- [6] : E. Bordes, *Catal. Today*, **1**, 499 (1987).
- [7] : C. Calvo and B. Jordan, *Can. J. Chem.* **51**, 2621 (1973).
- [8] : D. Guyomard and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937 (1992).

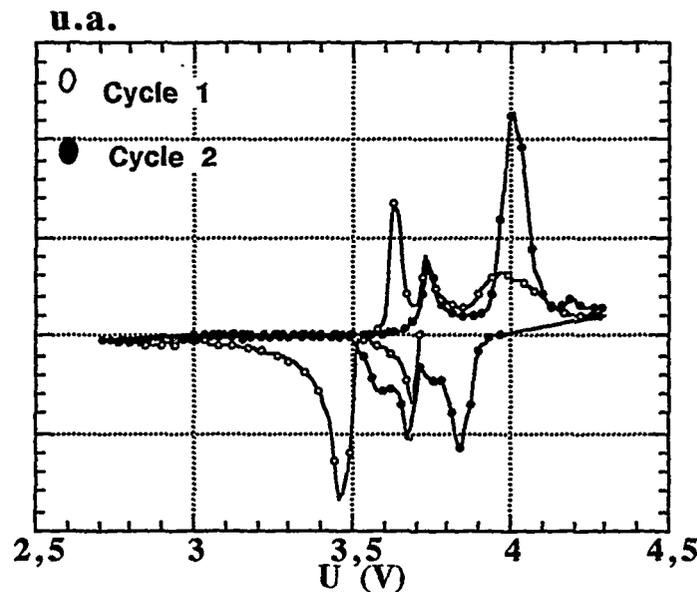


Figure 1 : Voltammogrammes des deux premiers cycles de $\alpha\text{-II-VOPO}_4$

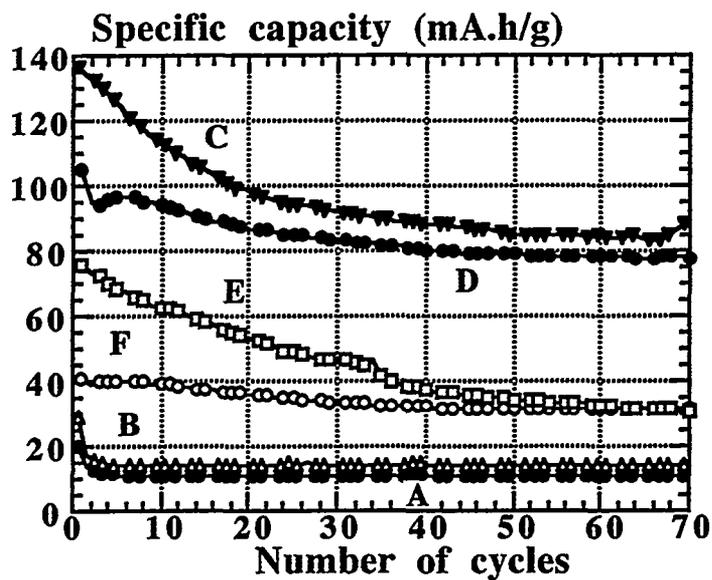


Figure 2 : Courbes de capacité de : α_{II} -VOPO₄ à C/5 (A), à C/10 (B), à C/50 (C), α_{II} -VOPO_{4-p} à C/5 (D), α_{II} -LiVOPO₄ à C/5(E) et α_{II} -VOPO₄ broyé, à C/10

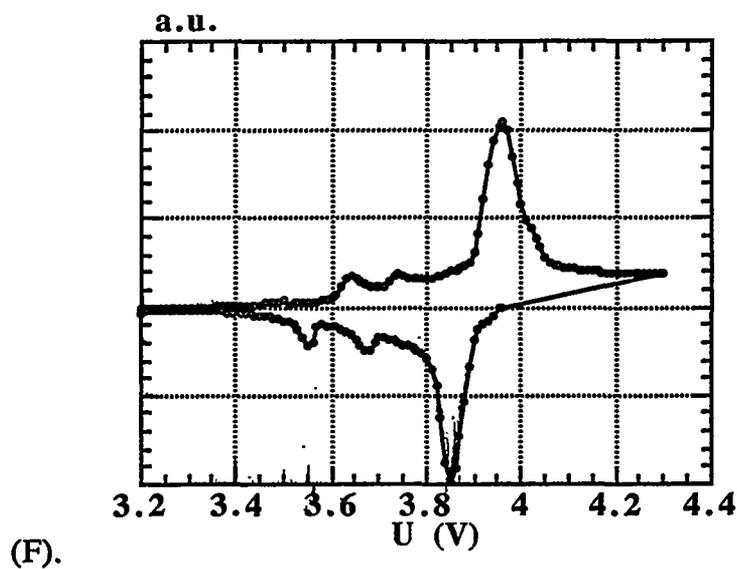


Figure 3 : Voltammogramme du premier cycle de α_{II} -LiVOPO₄.

Etude structurale, électrochimique et thermique du système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$

M. Guilnard^a, L. Croguennec^a, A. Rougier^a, J.P. Pérès^b, Ph. Biensan^b et C. Delmas^a

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux-CNRS et Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, Château de Brivazac, Av. Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex (France).

^b SAFT, Direction de la recherche, 111 Bd. Alfred Daney, 33074 Bordeaux Cedex (France).

Dans le but de pallier le problème de l'instabilité thermique du nickelate de lithium à l'état délithié, qui l'empêche actuellement d'être utilisé comme électrode positive dans les batteries lithium-ion, nous nous sommes intéressés à l'étude du système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$, des études de DSC ayant en effet montré le rôle stabilisateur des ions aluminium [1].

Les composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($y = 0.10 ; 0.15 ; 0.25 ; 0.50$) ont été synthétisés par coprécipitation en solution aqueuse à partir de nitrate de nickel, de nitrate d'aluminium et d'hydroxyde de lithium. Le coprécipité a ensuite été chauffé entre 700 et 800°C sous oxygène.

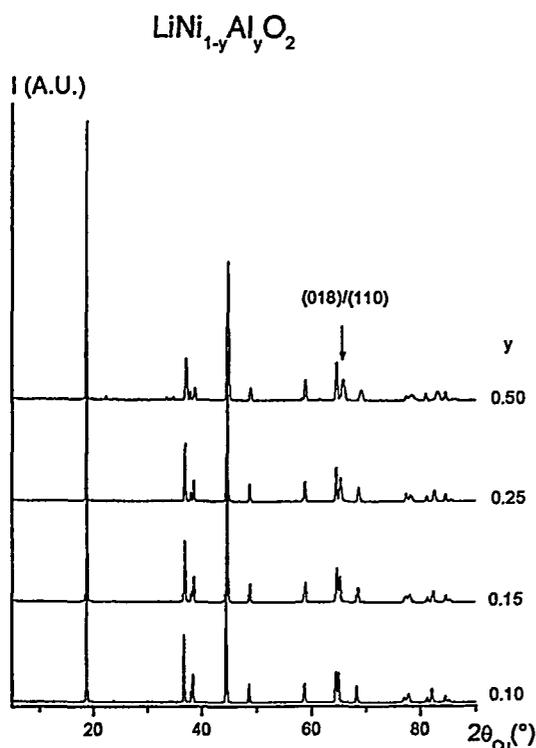


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($y = 0.10 ; 0.15 ; 0.25 ; 0.50$)

L'étude structurale par diffraction des rayons X a confirmé l'existence d'une solution solide dans le domaine de composition $0 \leq y < 0.50$ (Figure 1) [1,2]. Pour $y = 0.50$, on a observé en effet la formation de traces de la phase limite $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

Les affinements par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons ont montré que ces matériaux ont une structure quasi-lamellaire de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, avec systématiquement un déficit en lithium voisin de 5%, et ce, quelle que soit la teneur en aluminium. Ce déficit est compensé par la présence d'ions Ni^{II} dans l'espace interfeuillet. En effet, des mesures magnétiques ont mis en évidence une aimantation rémanente à champ magnétique

nul, caractéristique de la présence d'une composante ferromagnétique et donc, de

l'existence d'ions Ni^{II} paramagnétiques en excès sur le site du lithium [3,4]. La distribution cationique typique de ces matériaux serait donc $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}^{\text{II}}_z]_{3b} [\text{Ni}^{\text{II}}_z\text{Ni}^{\text{III}}_{1-t-z}\text{Al}_t]_{3a}$ avec $t = y(1+z)$ et $z = 0.05$.

Une variation importante des paramètres de maille a été observée selon la teneur en aluminium ; elle se traduit par une diminution de a_{hex} et une augmentation de c_{hex} avec y croissant. L'évolution du paramètre c_{hex} apparaît cependant être opposée à celle qui serait attendue sur la base de considérations purement stériques et électrostatiques. En effet, du fait de la plus petite taille des ions Al^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0.53\text{\AA}$; $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56\text{\AA}$), la distribution cationique proposée précédemment laissait supposer une diminution conjointe de a_{hex} et de c_{hex} avec l'augmentation de y . Cette évolution des paramètres de maille, associée à l'élargissement important de la raie (110) (Figure 1), semble indiquer une distribution cationique plus complexe. On aurait en effet une distribution de distances métal/métal dans le feuillet attribuable à une hétérogénéité croissante des matériaux avec l'augmentation du taux en aluminium.

L'étude électrochimique des systèmes $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ a montré leur bonne stabilité en cyclage à régime C/20, avec une capacité réversible supérieure à $120 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ et une polarisation assez faible (Figure 2). On a observé, par contre, une capacité irréversible en fin de première décharge relativement importante ($\sim 0.2 \text{ Li}$).

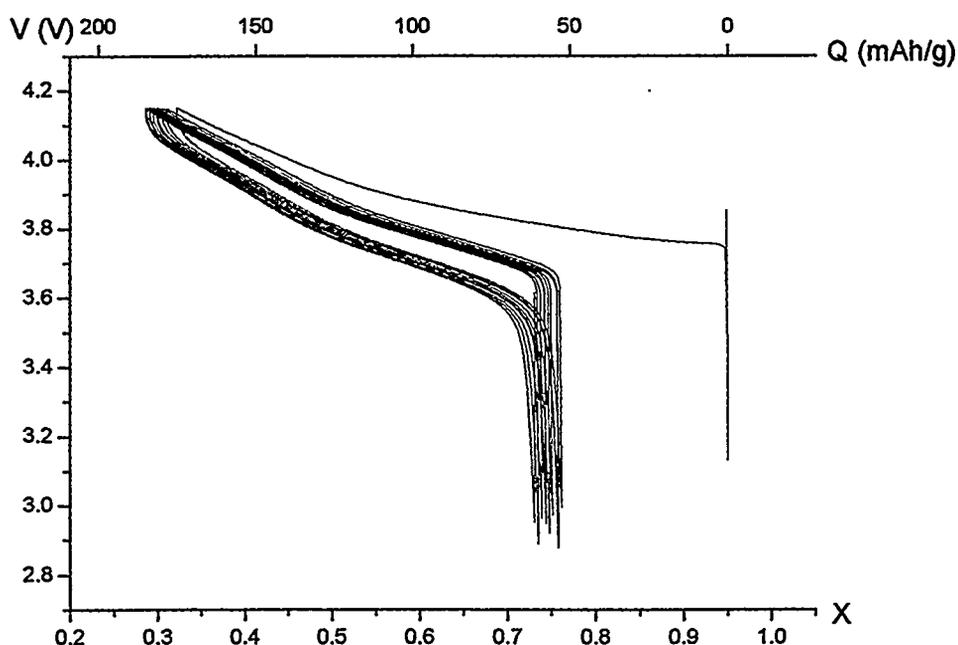


Figure 2 : Courbe de cyclage électrochimique du système $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ dans le domaine [3–4.15V] au régime C/20.

La caractérisation structurale du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ en cyclage a montré que la substitution de l'aluminium au nickel permet de supprimer toutes les transitions de phase typiquement observées pour LiNiO_2 , qui sont associées à des ordres lithium/lacune dans l'espace interfeuillet et $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ dans le feuillet [3,5]. La désintercalation des ions lithium de la structure s'accompagne d'une évolution assez classique des paramètres de maille. On observe en effet une diminution continue de l'épaisseur des feuillets due à l'oxydation des ions nickel, accompagnée pour $x \geq 0.40$, d'une dilatation de l'espace interfeuillet résultant de l'accroissement des répulsions électrostatiques entre les plans d'oxygènes. Les effets stériques devenant ensuite prépondérants, on assiste à une contraction de l'espace interfeuillet pour $x < 0.40$. Cette diminution du paramètre c_{hex} reste néanmoins beaucoup plus limitée que dans le cas de LiNiO_2 . La substitution de l'aluminium au nickel permet donc de stabiliser le système en empêchant l'effondrement de la structure.

Une étude de l'évolution structurale du matériau $\text{Li}_{0.53}\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ en fonction de la température a été réalisée in situ par diffraction des rayons X dans une chambre haute température (Figure 3).

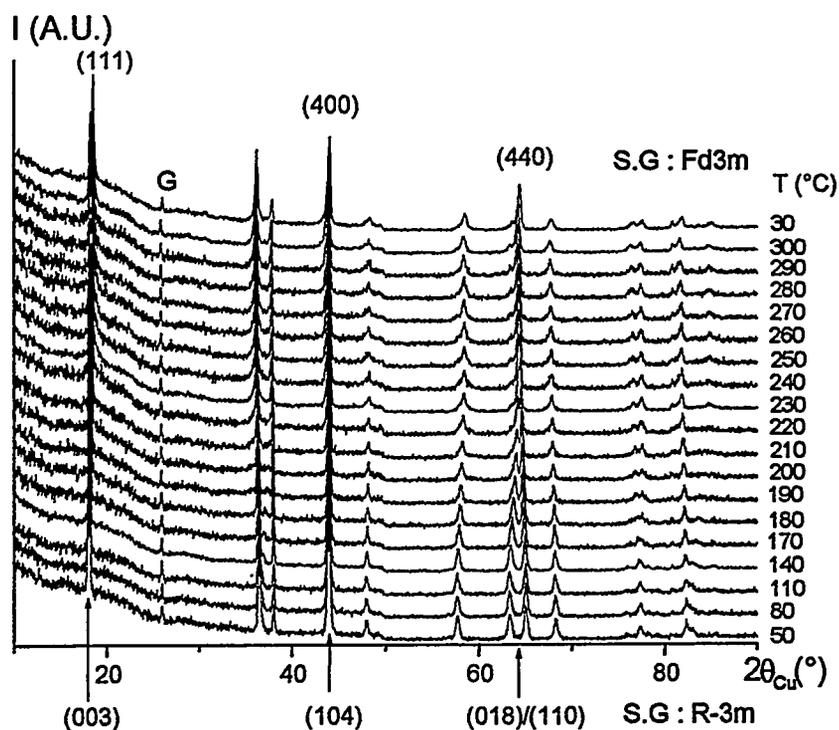


Figure 3 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase désintercalée $\text{Li}_{0.53}\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ en fonction de la température. (G = graphite)

L'évolution des paramètres cristallographiques, notamment du rapport $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$, ainsi que la perte progressive de résolution du doublet (018)/(110) au fur et à mesure de la montée en température, ont permis de mettre en évidence la lente évolution du matériau d'une structure lamellaire vers une structure cubique de type spinelle, qu'il atteint vers 250°C. Comme le montre la figure 3, cette transformation est irréversible.

Des études complémentaires par EXAFS et RMN sont actuellement en cours dans le but de préciser la distribution cationique au sein du matériau. Il est projeté de plus, de compléter l'étude thermique par des mesures de DSC.

Remerciements :

Nous remercions la SAFT et la région Aquitaine pour leur soutien financier.

Références :

1. T. Ohzuku, A. Ueda and M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(12), 4033 (1995).
2. G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou and H. K. Liu, *Solid State Ionics*, **116**, 271 (1999).
3. A. Rougier, Thesis, University of Bordeaux I (1995).
4. J. P. Pérès, Thesis, University of Bordeaux I (1996).
5. J. P. Pérès, F. Weill and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **116**(1-2), 19 (1999).

Etude par spectroscopie d'impédance de matériaux d'insertion pour batteries lithium-ion

M. Holzapfel, F. Alloin, C. Montella et R. Yazami

LEPMI, Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, UMR 5631 CNRS-INPG, associée à l'UJF, BP.75. 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex.

Abstract :

L'insertion du lithium dans le graphite, matériau d'électrode négative pour les batteries lithium-ion, a été suivie par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans des piles bouton (CR 2430) à trois électrodes (référence et contre-électrode en lithium). Des spectres d'impédance à différents potentiels ont été réalisés lors de la première lithiation du graphite. Une attention particulière a été portée à la zone de potentiel correspondant à la formation de la couche de passivation (1.8 – 0.8 V vs. Li/Li⁺). Dans toute la gamme de potentiel, le spectre d'impédance à haute fréquence reste invariant. Seule la signature moyenne et basse fréquence, caractéristique de la réaction de transfert de charge et du transport de l'ion lithium dans le graphite, évolue. L'allure des spectres d'impédance, et en particulier l'invariance de la réponse haute fréquence avec le taux d'insertion, semble être indépendante du type de graphite et d'électrolyte choisis. Par contre, une délithiation sous le régime C/10, modifie de manière significative l'allure des spectres à haute fréquence. L'effet du stockage du graphite à l'état lithié, à température élevée, sera discuté.

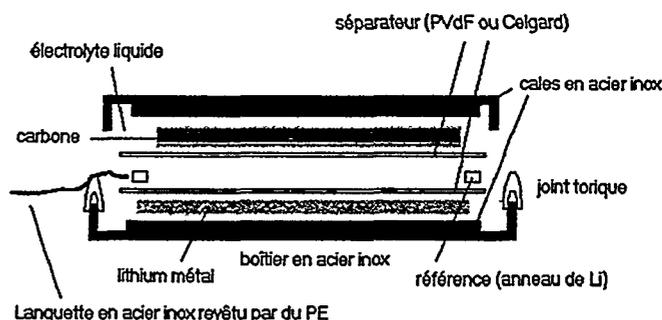
Introduction

La technologie des batteries lithium-ion à séparateur de polyéthylène nécessite l'utilisation d'un boîtier rigide. Ce dernier doit assurer plusieurs fonctions, maintenir l'étanchéité du système, mais également assurer un bon contact entre l'électrolyte liquide, le séparateur microporeux et les électrodes. L'inconvénient de ce boîtier est son épaisseur relativement importante. Une des solutions est d'utiliser des boîtiers souples, permettant une plus faible épaisseur de la batterie, mais elle impose l'utilisation de séparateur polymère assurant l'adhésion de l'ensemble électrode/électrolyte liquide+séparateur. L'électrolyte proposé par la Saft [1] utilise un PVdF microporeux. Ce polymère présente l'avantage de posséder une certaine affinité pour les solvants type carbonate, ce qui permet une bonne mouillabilité des pores.

Dans le cadre d'une étude plus générale sur ce nouvel électrolyte, nous nous sommes intéressés à la réactivité de cet électrolyte vis à vis de l'électrode négative de graphite. Nous présentons ici des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance complexe. La spectroscopie d'impédance est une technique de choix pour l'étude de l'insertion du lithium dans le graphite. La zone haute fréquence (HF) est classiquement reliée au film de passivation [2-4], la zone moyenne fréquence (MF) est attribuée au transfert de charge ou au phénomène lié à la double couche [2-4], enfin la zone basse fréquence (BF) au phénomène de diffusion en phase solide [2-4].

Dispositif expérimental

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur des cellules type pile bouton, dont le schéma de principe est donné ci-dessous :



Cellule en pile bouton

Trois électrodes sont utilisées dans ce système pour s'affranchir de la contribution de l'interface contre-électrode/électrolyte à la mesure d'impédance. Des études antérieures réalisées au sein de notre laboratoire par A. Martinet et al [5], ont démontré le rôle de référence joué par l'électrode de lithium ajoutée. Nos spectres d'impédance seront donc caractéristiques de la seule interface électrode de graphite/électrolyte. La spectroscopie d'impédance est réalisée à l'aide d'un Solartron 1286 (electrochemical interface) et Solartron 1250 (frequency response analyzer), dans la gamme de fréquence de 6.10^5 Hz jusqu'à 10^{-2} Hz, l'amplitude de la tension imposée étant de 5 mV. Pour le suivi sur les

premiers cycles du spectre d'impédance en fonction du potentiel, le cyclage est directement réalisé sur l'impédancemètre [6]. Par contre, pour l'étude du stockage en température, les cyclages préliminaires sont réalisés sur Mac Pile. L'électrode de graphite est fournie par la Saft, l'électrolyte liquide choisi est un mélange EC/DMC/DEC (2/2/1), LiPF₆ (1M).

Etude de la 1^{ère} lithiation

Un spectre d'impédance de l'état initial de l'interface graphite/électrolyte (Figure 1) a été réalisé sur tous nos échantillons.

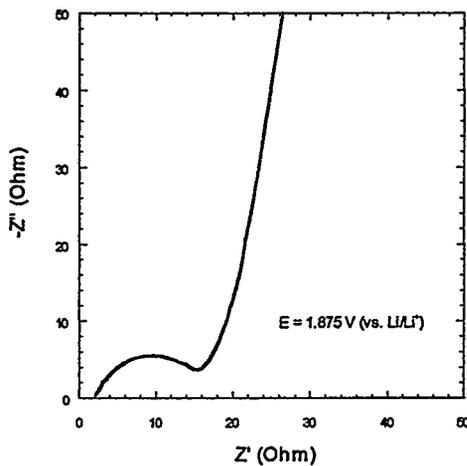
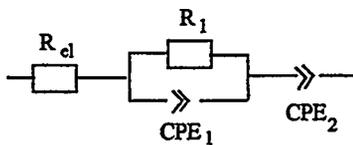


Figure 1 : Spectre d'impédance caractéristique de l'état initial.
U = 1.8 V (+/- 0,2 V)

Le spectre obtenu peut être modélisé par le circuit électrique représenté ci-dessous, il comprend une résistance R_{el} (résistance de l'électrolyte) en série avec un circuit



R₁/CPE₁(C₁, φ₁) en parallèle et d'un CPE₂ (C₂, φ₂) en série.
CPE (Constant phase element)

L'allure de ces spectres initiaux présentent une bonne reproductibilité avec les caractéristiques suivantes.

R _{el}	R ₁ /Ω	C ₁ (F)	φ ₁	C ₂ (F)	φ ₂
1,7 ± 0,3	17±4	6.10 ⁻⁵	0,8	4.10 ⁻³	0,7

Les spectres sont identiques, que nous utilisons du PVdF microporeux ou le Celgard comme séparateur.

Le CPE₂ est caractéristique du caractère bloquant de l'électrode de graphite à ce potentiel. Par contre, le "demi-cercle"

haute fréquence (HF) pose un problème d'interprétation. Il peut soit être dû à une couche de passivation préexistante sur l'électrode de graphite, avant toute insertion de lithium, soit à des problèmes de contact électrode/collecteur de courant [7], soit à d'autres phénomènes non encore bien appréhendés à ce jour, comme par exemple la présence ou non de gaz adsorbé à la surface du graphite à l'état initial. Une étude récente [7] semble montrer que ce cercle HF est caractéristique d'un phénomène surfacique et non volumique ce qui semble exclure l'interprétation d'un film de passivation, et suggérerait un problème de contact. Nous n'avons pas encore pu à ce jour confirmer ou infirmer complètement cette hypothèse. Mais les diverses expériences que nous avons réalisées ne permettent pas d'écarter la présence d'un film de passivation préexistant sur l'électrode de graphite.

Nous avons suivi l'insertion du lithium par pas de taux d'insertion théorique de x=0,01 jusqu'à x=0,1 puis par pas de x=0,1 jusqu'à la lithiation complète du graphite. A la fin de chaque incrément, la cellule est maintenue au repos pendant 1 heure avant tracé du spectre d'impédance, qui est alors réalisé en régime stationnaire.

Les premiers spectres d'impédances sont obtenus pour des potentiels élevés (E>0,7V), où l'insertion du lithium n'a pas débutée (Figure 2).

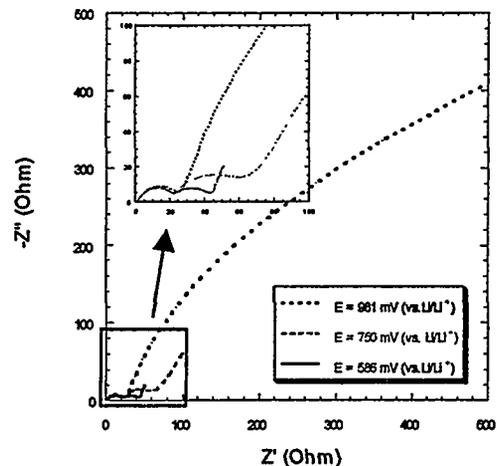


Figure 2 : Spectres d'impédance pour des potentiels élevés

En effet, il est admis que pour des potentiels supérieurs à 0,3V vs Li/Li⁺ le courant sert essentiellement à réduire des espèces présentes dans l'électrolyte plutôt qu'à insérer le

lithium. Deux phénomènes importants sont à noter dans cette gamme de potentiel. On admet généralement [8] la formation d'une couche de passivation, protection ultérieure du graphite, or aucune modification du cercle HF n'est observée. Cette invariance a également été observée sur une autre électrode de graphite associée à un autre électrolyte [5]. L'étude montre que le spectre d'impédance HF est totalement invariant dans la zone 1,8V-0,8V vs Li/Li⁺, même lors d'un balayage retour en potentiel, la spectroscopie d'impédance ne semble montrer aucune irréversibilité des phénomènes se produisant à l'interface, alors que les études en cyclage montrent une irréversibilité dans ce domaine de potentiel. L'étude par EIS ne remet pas en cause l'irréversibilité observée par cyclage et voltamétrie cyclique, mais les produits alors formés peuvent être soit des gaz, soit des produits solubles dans l'électrolyte et ne modifiant pas, de ce fait, l'interface électrode/électrolyte.

Le deuxième phénomène important à noter est l'apparition d'un cercle MF, caractéristique d'une réaction de transfert dès 1V vs Li/Li⁺, ce phénomène est observé tant dans notre étude que dans l'étude de A. Martinet [5]. Cette réaction de transfert à très haut potentiel peut être reliée au début de l'insertion de l'ion lithium, même si celui-ci est à très faible concentration à ce potentiel là, soit à des réactions d'adsorption de l'ion lithium sur la surface.

Jusqu'à l'insertion totale du lithium, le cercle HF reste par contre quasi-invariant (Figure 3).

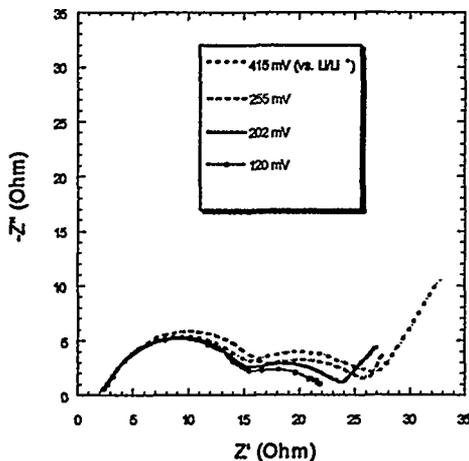


Figure 3 : Impédance au cours de la première lithiation

A l'inverse une forte modification est observée dans les premiers temps de la délithiation (Figure 4).

Nous avons suivi le devenir du cercle HF lors du cyclage de la batterie. Sur la figure 5 sont représentés les spectres d'impédance relevés pour un même potentiel E=120mV vs Li/Li⁺. Le cercle HF évolue légèrement avec le cyclage, mais la forte modification a lieu au niveau de la première délithiation.

Dans l'hypothèse d'une couche de passivation nous pourrions admettre une modification importante de la surface du film lors de la désintercalation du lithium, ce dernier devant trouver un "chemin" optimum pour traverser le film de passivation.

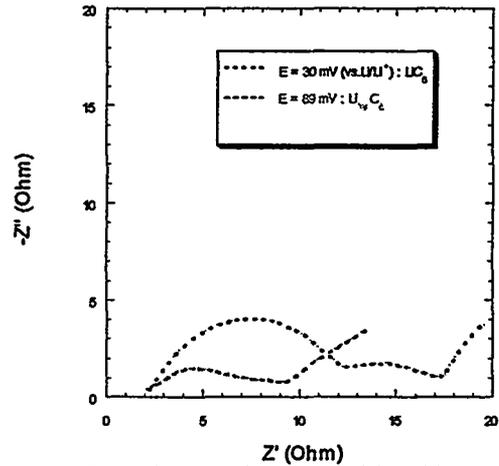


Figure 4 : Modification du spectre d'impédance dans les premiers temps de délithiation

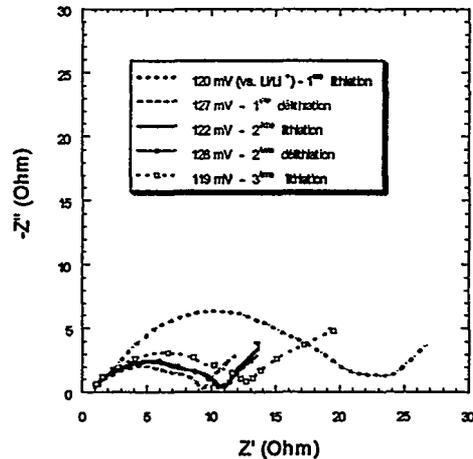


Figure 5 : Effet du cyclage sur le graphe d'impédance

Etude de l'effet de stockage

Nous nous sommes également intéressés au devenir des phénomènes interfaciaux lors du stockage à l'état lithié, à haute température, de l'interface électrode de graphite/électrolyte. Notre étude a porté sur deux séparateurs, le PVdF microporeux et le Celgard. Avant stockage, les différentes piles ont subi 2 cycles charge/décharge en régime C/10. Les spectres d'impédances obtenus après cyclage sont très

reproductibles. Les piles sont alors stockées pour diverses périodes aux différentes températures.

Sur les figures 6 et 7 sont représentés les spectres d'impédances obtenus après 1 jour de stockage. Deux cellules se distinguent avec un cercle HF très large, ce sont les piles stockées à plus haute température : 80°C (séparateur celgard), et 90°C (séparateur PVdF).

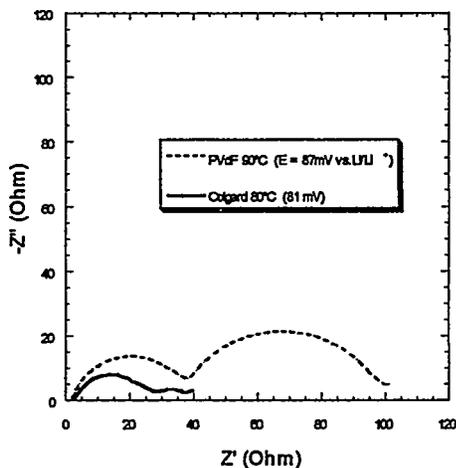


Figure 6 : Effet après 24h de stockage

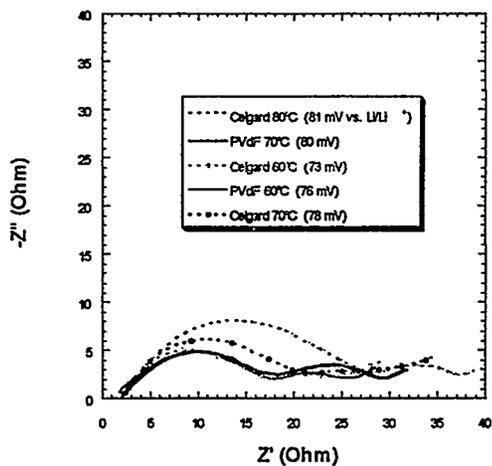


Figure 7 : Effet après 24h de stockage

De plus la cellule stockée à 90°C présente un cercle MF (réaction de transfert) très large. Le stockage à si haute température semble donc entraîner des modifications irréversibles de l'interface sans doute néfastes pour la survie de la batterie. Lorsque l'on poursuit le stockage, pour des températures plus faibles 60°C, 70°C, nous observons après 3 jours, une semaine et deux semaines, pour toutes les cellules, une augmentation du cercle HF, puis une brusque décroissance de celui-ci (Figure 8). Cette décroissance a lieu plus tôt pour une température de 70°C, comparée à 60°C. Cette décroissance

est également observée plus tôt pour le PVdF que pour le Celgard à une même température. L'évolution du spectre HF avec le stockage semble être cohérent avec l'hypothèse d'un cercle HF caractéristique d'une couche de

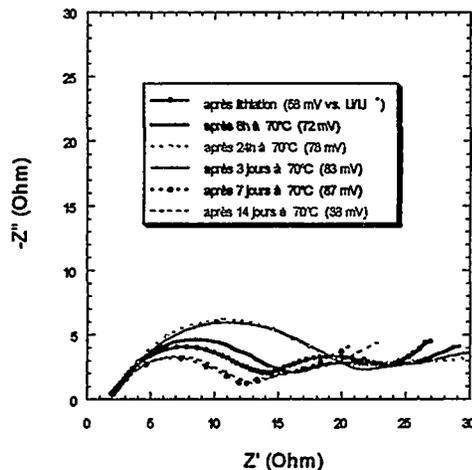


Figure 8 : Stockage prolongé à 70°C

passivation, et beaucoup moins avec un problème de contact électrode/collecteur. En effet dans l'hypothèse d'une couche de passivation, nous pouvons admettre, deux phénomènes antagonistes, croissance de la couche de passivation à haute température du fait d'une plus grande réactivité de l'électrolyte, mais également dissolution des composés constituant le film dans l'électrolyte à haute température. De plus, nous observons, une augmentation du potentiel d'abandon (valeurs reportées sur la figure 8) avec le stockage, caractéristique de l'auto-décharge du système. Le lithium, alors désintercalé pourrait réagir avec l'électrolyte pour accroître la couche de passivation.

Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence l'invariance du spectre d'impédance dans la zone dite de formation de la couche de passivation. La modification notable des spectres d'impédance au HF n'a lieu que lors de la première délithiation. Cette étude doit être complétée afin de confirmer ou d'infirmer totalement l'hypothèse d'un film de passivation préexistant sur le graphite avant tout cyclage.

Remerciements

Ce travail a été financé par le ministère de l'économie, des finances et de l'industrie, et a été mené en coopération avec Elf Atochem et la SAFT.

Références

- [1] F. Boudin, X. Andrieu, C. Jehoulet et I.L. Olsen, *Journal of Power Sources*, 81-82, (1999), 804
- [2] E. Barsoukov, J. H. Kim, C. O. Yoon et H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 145, (1998), 2711
- [3] M.D. Levi et D. Aurbach, *J. Phys. Chem.*, 101, (1997), 4641
- [4] A. Funabiki, M. Inaba et Z. Ogumi, *Journal of Power Sources*, 68, (1997), 227
- [5] A. Martinet, B. Le Gorrec, C. Montella et R. Yazami, soumise à *Journal of Power Sources*
- [6] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, 5^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques, Nov 1991. Ed. C. Gabrielli
- [7] Y.C. Chang et H.J. Sohn, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2000, 50
- [8] R. Fong, U. von Sacken et J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 137, (1990), 2009

Electrolytes à base de γ -butyrolactone et de diméthylcarbonate pour accumulateur au lithium

C.MIALKOWSKI¹, A.CHAGNES¹, B.CARRE¹, P.WILLMANN² et D.LEMORDANT¹

¹Laboratoire de Physicochimie des Interfaces et des Milieux Réactionnels (EA2048), Université de TOURS

²CNES, 18 Avenue E.BELIN 31055 TOULOUSE Cedex

Le marché des batteries est actuellement en pleine explosion car il touche un nombre important de domaines comme les appareils portables, le démarrage de véhicules (automobiles, avions, engins militaires), les satellites de télécommunication, les batteries de secours, le véhicule électrique... Dans le domaine du portable les batteries à ions lithium et nickel-métal hydrure sont deux technologies émergentes avec une concurrence très forte entre elles. Nous nous intéresserons aux électrolytes pour accumulateurs aux ions lithium.

La performance des générateurs électrochimiques à ions lithium est liée aux électrodes mais aussi aux propriétés de l'électrolyte qui doit posséder une forte conductivité et qui est en général composé d'un sel de lithium et d'un mélange de deux ou trois solvants aprotiques de la famille des carbonates, des éthers, ou des lactones. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la formulation d'un électrolyte fluide et conducteur notamment aux basses températures. Cette électrolyte se compose de γ -butyrolactone (BL) et de diméthyl carbonate (DMC) afin d'allier le fort pouvoir dissociant de la BL à la faible viscosité du DMC. Les différents sels de lithium ajoutés à ce mélange binaire sont l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), l'hexafluoroarséniate de lithium (LiAsF_6), le perchlorate de lithium (LiClO_4), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) et le bis (trifluorométhylsulfonyl) imidure de lithium noté LiTFSI ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$).

Une des parties de notre recherche concerne la compréhension des interactions intermoléculaires dans les mélanges BL/DMC en étudiant les grandeurs d'excès. Nous avons ensuite étudié l'effet du sel sur les mélanges afin de déterminer les mélanges les plus intéressants. L'optimisation de l'électrolyte consiste à déterminer la formulation permettant d'obtenir la meilleure conductivité en faisant varier d'une part la proportion en DMC dans l'électrolyte puis la nature du sel dont la concentration a été fixée à 1M (cette concentration correspond à une conductivité maximale). Nous avons également déterminé la viscosité des électrolytes optimisés en fonction de la température.

L'autre caractéristique importante pour nos solutions électrolytiques utilisables dans les accumulateurs à ions lithium concerne le comportement thermique et plus précisément le comportement à froid. La BL possède un point de fusion bas (-45°C) et un point d'ébullition élevé (204°C) ce qui est un gage de sécurité. Ainsi nous pouvons penser que le mélange BL/DMC devrait avoir un comportement intéressant aussi bien aux basses qu'aux hautes températures. Nous avons donc étudié la conductivité aux basses températures des sels de lithium précédents. Une étude calorimétrique par DSC a également été effectuée afin d'obtenir le diagramme de phases.

Une étude électrochimique succincte du meilleur mélange a été effectuée afin de déterminer les domaines d'électroactivité sur différentes électrodes de travail (Ni, Pt, CVJ) ainsi que la stabilité de l'électrolyte vis à vis du lithium métallique.

Grandeurs d'excès

L'étude des fonctions thermodynamiques du mélange de BL et de DMC nous renseigne sur l'idéalité du mélange L'excès est la différence entre la mesure expérimentale et la valeur calculée à partir des solvants purs : $X^{ex} = X - (x_1X_1 + x_2X_2)$ (1)

où X représente soit ϵ soit η ; X_1 et X_2 les grandeurs mesurées des solvants purs; x_1 et x_2 sont les fractions molaires du DMC et de la BL.

Nous avons déterminé la viscosité d'excès (figure 1) ainsi que la constante diélectrique d'excès (figure 2) afin de comprendre les interactions intermoléculaires dans le mélange BL/DMC.

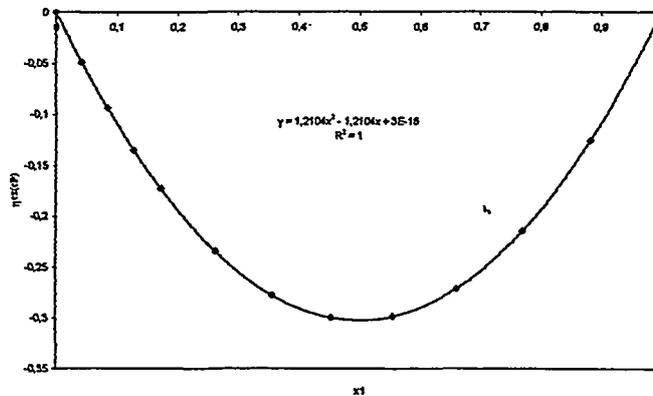


Figure 1 : Viscosité d'excès en fonction de x_1 (DMC) à 25°C.

La viscosité d'excès du mélange est négative quelque soit la fraction molaire en DMC. La déviation négative est observée pour les mélanges où l'interaction entre mêmes molécules est plus forte qu'entre molécules différentes.

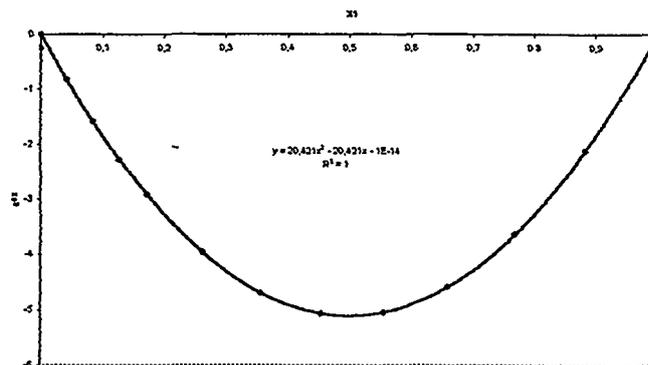


Figure 2 : Constante diélectrique d'excès en fonction de x_1 (DMC) à 25°C.

Comme la courbe précédente la constante diélectrique d'excès est négative quelque soit la fraction molaire en DMC. Elle présente une symétrie tout comme pour la viscosité d'excès ($x=0.5 \epsilon_{\max}^{EX} = -5.1$). L'étude des grandeurs d'excès de ce mélange montre que ces deux solvants ne présentent pas d'interaction spécifique entre molécules différentes car les grandeurs d'excès sont négatives.

Conductivité

Nous avons étudié la conductivité de plusieurs sels de lithium dans les mélanges BL/DMC en fonction de la proportion en DMC (figure 3).

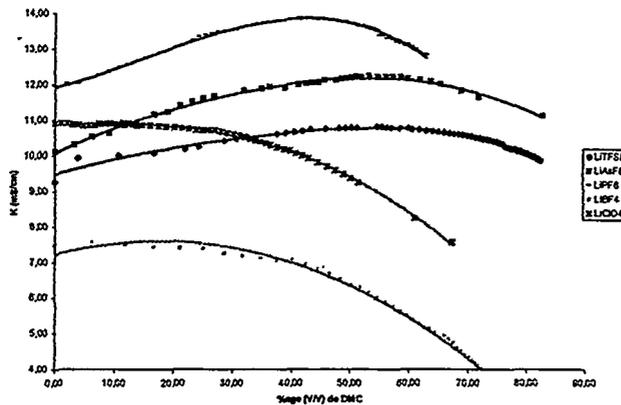


Figure 3 : Conductivité de différents sels de lithium à 1M dans les mélanges BL/DMC en fonction du pourcentage en DMC à 25°C

L'apport de DMC entraîne une diminution de la viscosité du milieu mais aussi une diminution de la constante diélectrique. Pour LiBF_4 et LiClO_4 aucun maximum n'est observé malgré la diminution de la viscosité car ces deux anions qui ont une taille voisine forment plus facilement des paires d'ions qui ne participent pas à la conductivité. Par contre la conductivité des autres sels qui sont plus gros que LiClO_4 et LiBF_4 passent par un maximum. Ainsi, le mélange BL/DMC (55/45) (v/v) en présence de LiPF_6 1M est l'électrolyte optimisé pour une utilisation dans des accumulateurs au lithium ($K = 13.8 \text{ mS/cm}$).

Comportement aux basses températures

Une bonne conductivité aux basses températures est un critère important pour que l'électrolyte soit utilisable dans des accumulateurs destinés aux satellites de télécommunication. Nous avons étudié la conductivité aux basses températures du mélange BL/DMC (55/45) (v/v) en présence de LiPF_6 1M (figure 4). La conductivité suit parfaitement la loi d'Ahrénus. La loi VTF n'étant pas suivie nous en déduisons que notre électrolyte ne possède pas de température de transition vitreuse.

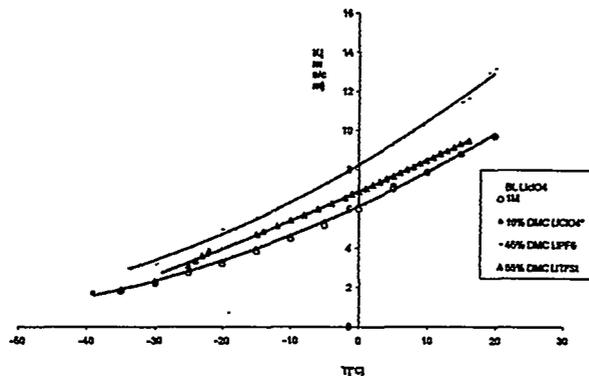


Figure 4 : Conductivité de différents sel à 1M dans des mélanges BL/DMC

Cet électrolyte possède une conductivité à froid intéressante puisque celle-ci à -20°C est de 4.2 mS/cm . Nous pouvons donc attendre un bon comportement de cet électrolyte dans les accumulateurs à ion lithium aux basses températures d'autant plus qu'il est liquide jusqu'à -40°C .

Le thermogramme du mélange BL/DMC (55/45) (v/v) en présence de LiPF_6 1M obtenu par DSC permet de déterminer le domaine d'utilisation en température (figure 5).

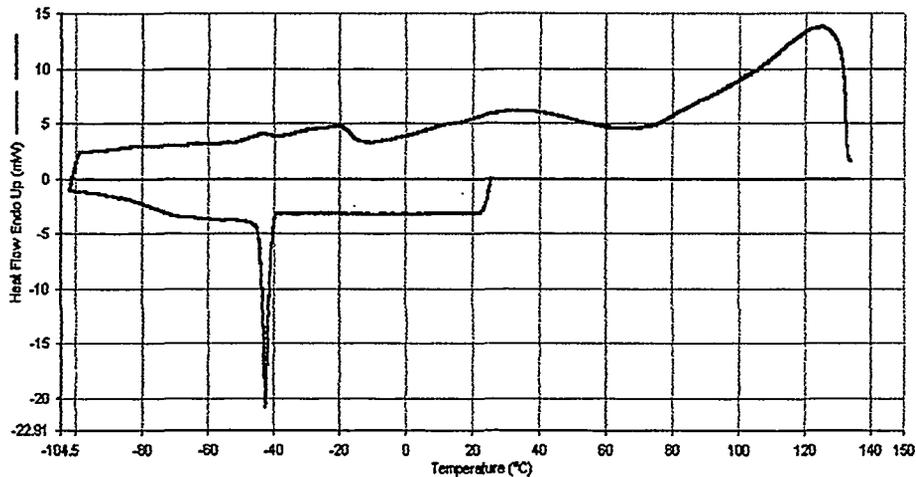


Figure 5 : Thermogramme (DSC) du mélange BL/DMC (45/55) (v/v) en présence de LiPF_6 1M

Nous observons un pic de cristallisation à -42°C montrant une surfusion et différents pics endothermiques mais définis qui débutent à -47°C . Le pic de vaporisation se situe à 74.4°C . Cet électrolyte pourra donc être utilisé dans les accumulateurs au lithium entre -42 et 74°C .

L'étude par DSC des mélange BL/DMC sans sel nous a également permis de tracer le diagramme du mélange binaire (figure 6).

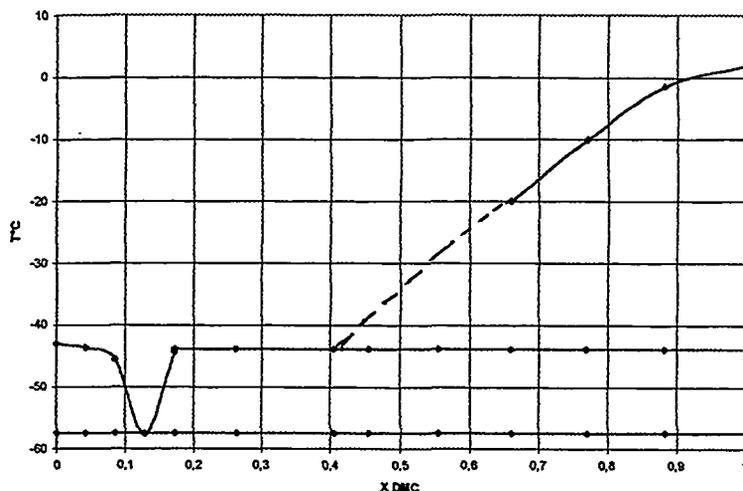


Figure 6 : Diagramme de phases du mélange binaire BL/DMC sans sel.

L'étude de ces mélanges binaires par calorimétrie différentielle à balayage montre l'existence d'un point eutectique pour une composition molaire de 12% en DMC à une température de -58.5°C . Cette caractéristique laisse présager un bon comportement à froid de l'électrolyte.

Electrochimie

Une étude électrochimique succincte a été effectuée afin de déterminer les domaines d'électroactivité du mélange optimisé sur différentes électrodes de travail (tableau I).

Tableau I : Domaine d'électroactivité (Volts) de BL/DMC (55/45) en présence de LiPF_6 à 25°C sur Pt, Ni et CVJ. Vitesse de rotation : 1000 tr/min, vitesse de balayage: 5mV/s, électrode de référence : Li

Pt	Ni	CVJ
5.2	5	4.8

Le domaine d'électroactivité est suffisamment large pour que l'électrolyte soit utilisé dans les accumulateurs au lithium.

Nous avons également étudié la déposition et la dissolution du lithium sur une électrode de platine en présence de cet électrolyte (figure 7). Le lithium se dépose et se redissout de façon réversible.

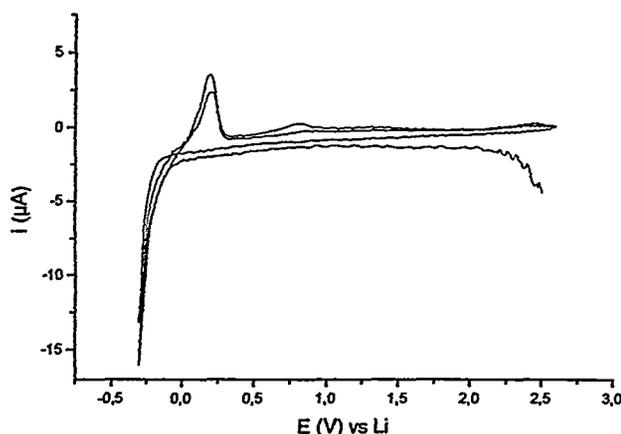


Figure 7 : Voltamétrie cyclique sur Pt du mélange BL/DMC (55/45) en présence de LiPF_6 à 25°C . Vitesse de balayage : 1mV/s ; électrode de référence : Li

Conclusion

L'étude des grandeurs d'excès du mélange BL/DMC nous a montré que les deux solvants qui le compose ne présentent pas d'interactions spécifiques entre molécules différentes. Nous avons ensuite effectué une étude conductimétrique avec plusieurs sels. Cette étude a permis de déterminer le mélange optimisé : BL/DMC (55/45) (v/v) en présence de LiPF_6 1M. Ce mélange possède une conductivité élevée aux basses températures (4.2 mS/cm à -20°C) et l'électrolyte est stable dans une large gamme de température (-40 à 70°C). Le tracé du diagramme de phases (DSC) nous a permis de mettre en évidence la présence d'un point eutectique se situant à une composition molaire de 12% en DMC. L'étude électrochimique nous a montré que cet électrolyte possède un domaine d'électroactivité suffisamment large et est assez stable vis à vis du lithium pour être utilisé dans les accumulateurs au lithium. Une étude électrochimique plus importante fera l'objet d'une prochaine communication (cyclage, étude de charge et de décharge).

Etude in situ du fonctionnement d'un accumulateur lithium-polymère par microspectrométrie Raman confocale

C. Naudin, C. Edwards, J. C. Lassègues et L. Servant

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5803), Université Bordeaux I
351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.

S. Lascaud

EDF-DER, Les Renardières, route de sens, Ecuelles, 77818 Moret-sur-Loing Cedex.

M. Deschamps

Bolloré technologie, ODET BP 607, 29551 Quimper Cedex 9.

Ce travail porte sur l'étude spectroélectrochimique d'un accumulateur modèle constitué d'une anode de lithium, d'une cathode composite à base d'oxyde de vanadium et d'un électrolyte polymère du type $P(OE)_{20}LiTFSI$, soit in situ au niveau de l'électrolyte, soit ex situ au niveau de la cathode et du lithium.

Les électrolytes polymères du type POE/LiX ont généralement un nombre de transport cationique, t_{Li+} , inférieur à 0.5⁽¹⁾. Bien que cela n'exclut en rien leur utilisation dans des accumulateurs du type lithium-polymère, des modèles théoriques prédisent la formation de gradients de concentration dans l'électrolyte polymère durant la décharge^(2, 3). Ces gradients de concentration pourraient provoquer la précipitation du sel si la limite de solubilité était atteinte ou diminuer considérablement la conductivité dans les zones de déplétion en sel. La modélisation^(2, 3) montre en outre que ces gradients de concentration s'étendraient au sein de la cathode composite, diminuant ainsi sa capacité.

L'existence de ces gradients de concentration et leurs conséquences sur le fonctionnement et la durée de vie de l'accumulateur sont d'un intérêt majeur sur le plan industriel. Pourtant, peu de travaux expérimentaux s'attachent à observer et caractériser ces gradients dans le but d'optimiser la cyclabilité des accumulateurs.

Pour suivre le fonctionnement de l'accumulateur à 80°C par Microspectrométrie Raman Confocale, MRC, nous avons été amenés à mettre au point un dispositif qui permette l'observation optique de la tranche des divers éléments. La solution retenue (Fig. 1) consiste à introduire sous vide les collecteurs de courant, les électrodes et l'électrolyte dans un tube de verre calibré. Ce tube est ensuite placé dans un four muni d'une rainure pour le passage du faisceau laser. Une pression variable peut être exercée sur les collecteurs de courant et donc sur les éléments de l'accumulateur. La parfaite étanchéité du système permet un cyclage de l'accumulateur tout à fait conforme à celui qui est obtenu pour un accumulateur industriel.

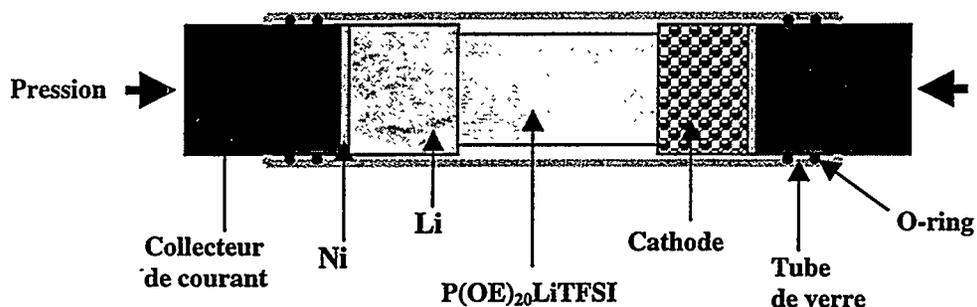


Figure 1. Schéma de la cellule de spectroélectrochimie Raman constituée d'un tube de 8mm de diamètre interne et de 1mm d'épaisseur, de collecteurs de courant en Nickel (Ni), de Lithium de 100µm d'épaisseur (Li), d'un électrolyte polymère de 200µm d'épaisseur et d'une cathode composite V_2O_5 /carbone/électrolyte de 50 µm d'épaisseur.

L'observation Raman s'effectue à partir d'une ligne de points de 14µm de diamètre perpendiculaire aux interfaces électrode/électrolyte et à une profondeur d'environ 20µm dans ce dernier. Grâce à une relation linéaire entre l'intensité relative d'une bande caractéristique de TFSI et la concentration locale de l'anion dans l'électrolyte, il est possible de déterminer la concentration en sel pour chaque point d'analyse⁽⁴⁾.

Les résultats principaux portent sur la détermination des gradients de concentration qui s'établissent dans l'électrolyte durant un régime de décharge de l'accumulateur. Lorsqu'un courant de 80µA (soit 190 µA/cm²) est appliqué aux bornes de l'accumulateur, on observe l'établissement d'un gradient de concentration dans les minutes qui suivent. Dans un premier temps, la concentration en sel diminue dans l'électrolyte aux abords de la cathode où les ions Lithium sont insérés puis la concentration en sel augmente près de l'électrode de lithium où les ions Li^+ sont produits.

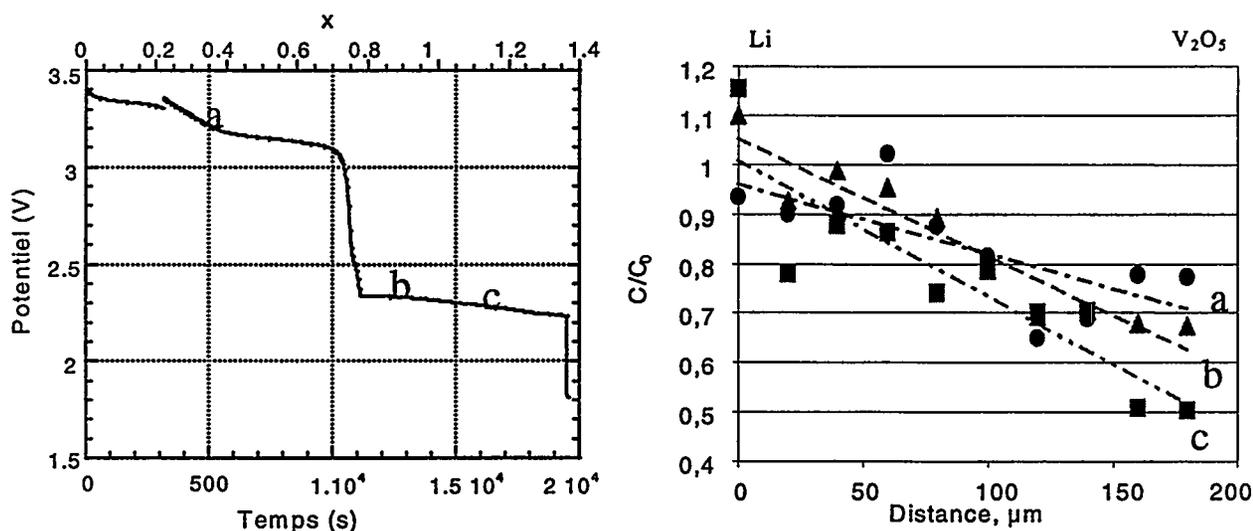


Figure 2. Schéma de gauche : Courbe de décharge de l'accumulateur en mode galvanostatique ($i = 80 \mu A$). Les gradients de concentration en sel entre les électrodes correspondant aux zones de décharge (a), (b) et (c) sont reportés sur le schéma de droite.

Les résultats de cette expérience sont reproductibles au cours des premières heures seulement. En effet, après plusieurs heures de décharge lorsque le plateau vers 2.3V est atteint, la qualité des spectres est très détériorée en raison de l'apparition d'un fond de fluorescence très intense.

L'origine de cette fluorescence peut être due à plusieurs causes:

- Impureté adsorbée sur le carbone de la cathode composite.
- Forte accumulation de Li^+ à l'interface Lithium / électrolyte (5).
- Réaction de l'anion TFSI avec d'éventuelles traces d'eau.
- Traces de corrosion en provenance de l'interface Ni/Li.

Des expériences sont actuellement réalisées en remplaçant le carbone par une poudre d'argent, en utilisant le sel LiClO_4 , et enfin en remplaçant le Nickel par de l'Or. Le résultat de ces expériences sera développé dans notre communication par affiche.

Grâce à la résolution spatiale de la MRC, il a été possible d'enregistrer le spectre d'un grain de V_2O_5 dans la cathode composite après démontage de l'accumulateur amené à un taux de décharge donné. Les spectres sont très différents d'un point à l'autre (Fig. 3). Ce résultat met en évidence l'inhomogénéité du processus d'intercalation.

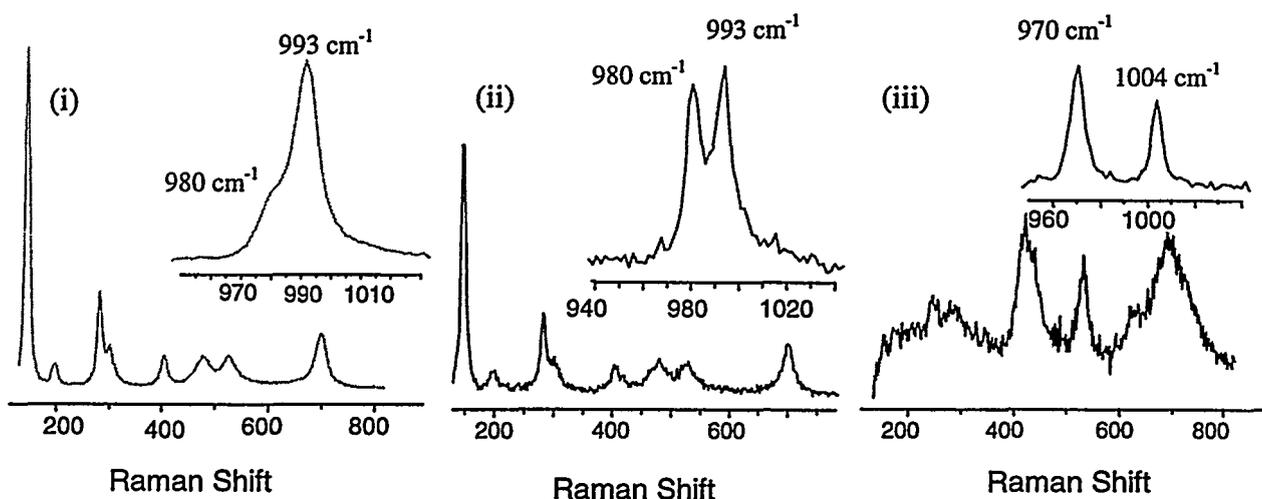


Figure 3. Spectres Raman de grains de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ dans différentes régions d'une cathode pour un taux d'intercalation moyen $x = 0.8$. La valeur de x va croissante de (i) à (iii).

En ce qui concerne le lithium, bien que ce métal ne possède pas de spectre Raman, il est possible de détecter son état de passivation. Le spectre Raman d'une feuille de lithium métallique laminé (Fig. 4) présente une bande large entre 200 et 600 cm^{-1} attribuable Li_2O et Li_3N et une raie à 1850 cm^{-1} d'origine inconnue. Pour tenter d'expliquer la présence de cette bande, nous avons enregistré des spectres IR par PM-IRRAS (Polarisation Modulation- Infra-Red Reflexion/Absorption Spectroscopy). Cette méthode permet d'analyser une éventuelle couche mince formée sur la surface du lithium et de connaître l'orientation du moment dipolaire des espèces constituant cette couche. Cette

technique est très sensible puisqu'elle met en évidence des traces de LiOH et la présence de Li_2CO_3 (Fig. 5). La complémentarité des spectroscopies IR et Raman et la différence de sensibilité des techniques PM-IRRAS et MRC font que les deux spectres obtenus pour un même échantillon sont totalement différents et nécessitent pourtant une même explication.

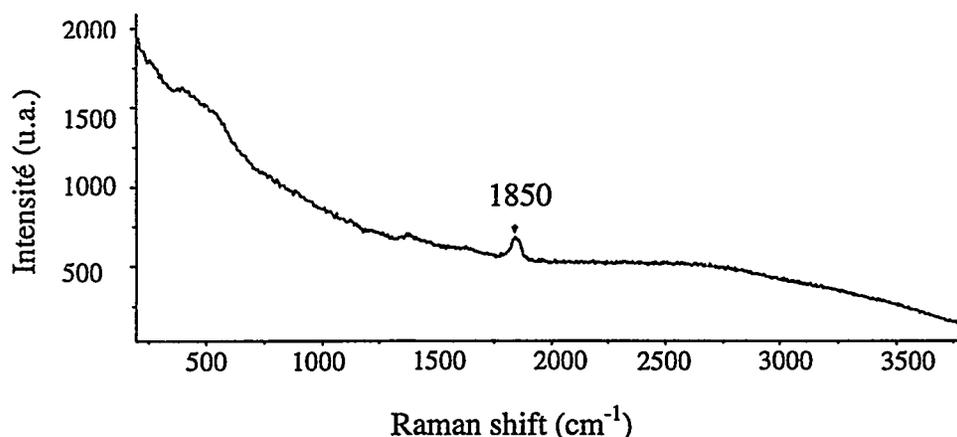


Figure 4 : Spectre Raman de la surface d'une feuille de lithium laminé (source laser à 632nm).

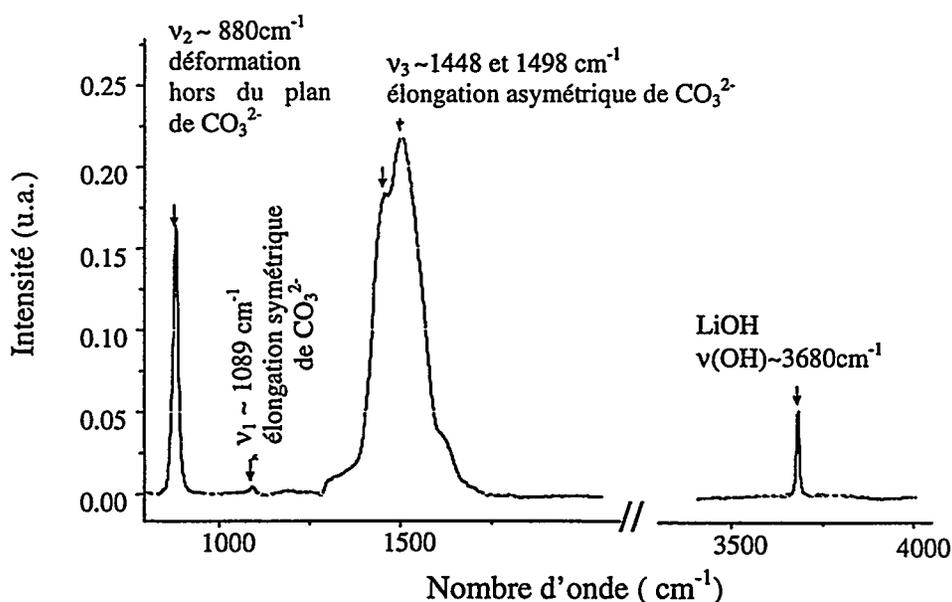


Figure 5 : Spectre PM-IRRAS de la surface d'une feuille de lithium laminé.

References

1. W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, C. Roux, et M. Armand, *J. Phys: Condens. Matter*, **7**, 6823 (1995).
2. M. Doyle, T. F. Fuller, et J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1526 (1993).
3. M. Doyle, T. F. Fuller, et J. Newman, *Electrochim. Acta*, **39**, 2073 (1994).
4. I. Rey, J. L. Bruneel, J. Grondin, L. Servant, et J. C. Lassègues, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3034 (1998).
5. J. C. Panitz, F. Joho, et P. Novak, *Appl. Spectroscopy*, **53**, 1188 (1999).

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE D'UNE BATTERIE Ni-MH POUR DES APPLICATIONS VEHICULE ELECTRIQUE HYBRIDE.

Frédéric Pierre JOUBERT, María Luisa SORIA,

EXIDE Europe

Laboratoire de Recherche TUDOR

Ctra. N-II, km. 42 (P.O. Box 2)

E-19200 Azuqueca de Henares (Guadalajara) Espagne.

Introduction.

La gestion thermique des batteries utilisées comme source d'énergie et de puissance dans le véhicule électrique hybride (VEH) consiste à maintenir la batterie dans une gamme de températures prédéfinie afin d'éviter un échauffement trop important à l'origine de sa détérioration [1].

Les batteries conçues pour des applications VEH sont généralement définies pour être chargées et déchargées à fortes intensités de courant. Un paramètre clef pris en compte lors de la conception de ces batteries est la réduction de la résistance interne afin de limiter la génération de chaleur par effet Joule au sein de la batterie. En outre, il est important que la chaleur produite au sein des éléments puisse se dissiper rapidement car une accumulation de cette chaleur au sein de la batterie s'accompagnerait d'une forte élévation de température, préjudiciable à son bon fonctionnement [2].

Dans le cadre des études réalisées au Laboratoire de recherche TUDOR sur les accumulateurs alcalins Nickel-Hydrures Métalliques (projets européens Brite-EuRam BE95-1403 sur les électrodes négatives MH et BE97-4219 sur les électrodes positives $\text{Ni}(\text{OH})_2$), une étude complémentaire sur le comportement thermique de ces accumulateurs a été menée. L'objectif principal de ce projet est de déterminer l'effet que peuvent avoir certains paramètres sur le comportement thermique des accumulateurs Ni-MH lors d'un cyclage à fortes intensités de courant.

Différents prototypes Ni-MH ont donc été assemblés avec des matériaux développés dans le cadre des deux projets européens mentionnés ci-dessus. Des mesures de températures ont été effectuées pour différents régimes de charge et de décharge, et en différents endroits de l'élément afin de déterminer les sources de chaleur et leur distribution.

Assemblage des prototypes Ni-MH.

Différents éléments prismatiques Ni-MH ($150 \times 60 \times 27.5$ mm) ont été assemblés au laboratoire afin d'étudier la distribution de température durant les processus de charge et de décharge.

Les électrodes positives, à base d'hydroxyde de nickel non sphérique et dopé en cobalt et zinc, sont de type empâté utilisant comme substrat une mousse de nickel.

Les électrodes négatives, à base d'alliages hydrurables AB_5 sont de type "latex" avec un substrat en fibres de nickel. Le rapport des capacités électrodes négatives / électrodes positives est de 140% afin de faciliter la recombinaison de l'oxygène qui intervient lors de la surcharge de l'élément.

Les électrodes sont empilées les unes sur les autres en intercalant un séparateur de type polyamide, et l'ensemble est inséré dans un récipient plastique. Un couvercle avec valve est positionné sur la partie supérieure du récipient, et l'étanchéité est assurée par une soudure thermoplastique.

La capacité théorique des éléments est de 15,0 Ah (tenant en compte 289 mA/g $\text{Ni}(\text{OH})_2$).

Mesures thermiques.

Les mesures de températures sont effectuées en différents endroits de l'élément Ni-MH par plusieurs capteurs thermiques (thermocouples type-J) collés sur la surface extérieure du boîtier plastique (haut, milieu et bas d'une face de l'élément). L'enregistrement des mesures se fait à l'aide d'un système d'acquisition de données (Solartron Schlumberger 3151D) et le traitement des données sur PC.

Résultats et discussion.

□ Génération de chaleur durant la décharge.

Chaque éléments Ni-MH est chargé au régime 1C (intensité constante de 15 A) jusqu'à 140% de sa capacité théorique. Les éléments sont ensuite déchargés à différents régimes: 1C, 2C, 3C, et 5C.

A partir des courbes expérimentales de tension de décharge et des données de la littérature (valeurs des tensions d'équilibre et thermoneutre [3]), nous avons déterminés pour chaque régime de décharge la quantité d'énergie déchargée ainsi que la chaleur totale générée (Q total). Nous avons différencié la partie de chaleur correspondant à la réaction électrochimique (Q réversible) de celle correspondant à la résistance interne de l'élément (Q Joule). L'ensemble des données est représenté dans la table 1. Les valeurs négatives correspondent à un processus exothermique, c'est à dire une dissipation de la chaleur.

Les valeurs de la table 1 (ligne 7) montrent que la chaleur associée à la réaction électrochimique de décharge, Q réversible, est très faible et ne représente que 1 à 2% de la quantité d'énergie déchargée. Q réversible est directement proportionnel à la capacité déchargée (Ah), c'est à dire directement proportionnel à la quantité de matière active qui participe à la réaction électrochimique de décharge.

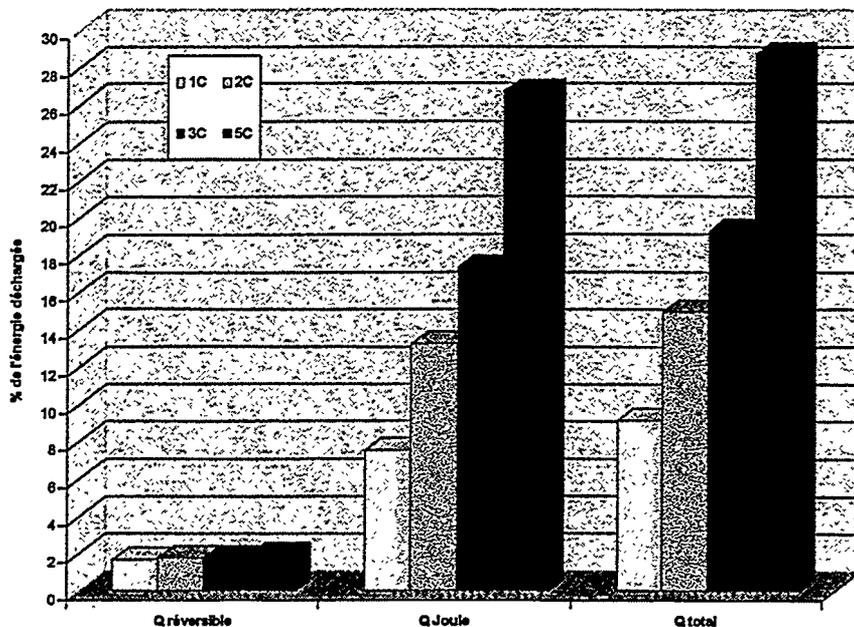
En revanche, la chaleur générée par effet Joule (ligne 6) est importante et augmente de manière considérable avec le régime de décharge. La perte d'énergie par production de chaleur peut atteindre une valeur supérieure à 25% dans le cas d'une décharge au régime 5C. L'élévation de température maximale enregistrée est de 17 °C pour cet élément.

La figure 1 représente les sources de chaleur (Q réversible, Q Joule et Q total exprimées en pourcentage de l'énergie déchargée) dans un élément Ni-MH lors de la décharge à différents régimes. On constate donc que l'échauffement qui intervient lors de la décharge du système Ni-MH est essentiellement dû à la production de chaleur irréversible (Q Joule). Par conséquent, il est possible de réduire cette génération de chaleur en améliorant les propriétés intrinsèques de l'élément (principalement par la diminution la résistance interne).

Table 1. Paramètres de décharge et valeurs de Q Joule, Q réversible, Q total et ΔT pour différents régimes de décharge (1C, 2C, 3C et 5C).

ELEMENT Ni-MH n°8					
1	Régime de décharge (n.C)	1C	2C	3C	5C
2	Intensité de décharge (A)	15,0	30,0	45,0	75,0
3	Temps de décharge (h)	0,833	0,404	0,262	0,135
4	Tension de décharge (V)	1,19	1,13	1,09	1,01
5	Energie déchargée (Wh)	14,87	13,70	12,85	10,23
6	Q Joule (Wh)	-1,12	-1,82	-2,24	-2,73
	= % d'énergie déchargée	7,6	13,3	17,4	26,7
7	Q réversible (Wh)	-0,25	-0,24	-0,24	-0,20
	= % d'énergie déchargée	1,7	1,8	1,8	2,0
8	Q total (Wh)	-1,37	-2,06	-2,48	-2,94
	= % d'énergie déchargée	9,2	15,0	19,3	28,7
9	ΔT maxi (°C)	4	9	11	17

Figure 1. Répartition des sources de chaleur (Q Joule et Q réversible) dans un élément Ni-MH lors de la décharge à différents régimes (1C, 2C, 3C et 5C).



□ Distribution de la chaleur lors de la décharge.

La figure 2 représente l'élévation de température en différents endroits de l'élément Ni-MH lors de la décharge à différents régimes.

En premier lieu, on observe que l'élévation de température est dépendante du régime de décharge. Au régime 1C, l'augmentation de température est relativement faible (inférieure à 5 °C), et la distribution de température homogène. Par contre, pour des intensités de charge plus élevées (75 A au régime 5C), l'accroissement de température devient très important surtout au niveau de la partie haute de l'élément. En effet, l'intensité de courant qui passe à travers la résistance électrique des deux terminaux de l'élément, génère beaucoup plus de chaleur par effet Joule que dans la partie basse de l'élément où la résistance interne est plus faible.

En second lieu, on peut constater que l'élévation de température au sein de l'élément n° 6 est très supérieure aux autres éléments. Dans la partie haute, cette différence de température peut atteindre plus de 10 °C au régime 5C. On démontre ainsi que la résistance interne de l'élément n° 6 est très supérieure à celle des autres éléments, ce qui se traduit par une plus importante génération de chaleur par effet Joule.

□ Génération de chaleur durant la charge.

Chaque éléments Ni-MH est chargé à différents régimes compris entre 1C (15 A) et 5C(75 A) jusqu'à 140% de sa capacité théorique.

La figure 3 représente l'élévation de température en différents endroits de l'élément Ni-MH lors de la charge à différents régimes.

On peut se rendre compte que, pour un régime de charge/décharge donné, l'accroissement de température durant la charge est très supérieur à la décharge. Ceci est dû au fait que le réaction de charge du système Ni-MH est exothermique. En outre, des réactions secondaires interviennent durant la phase de surcharge. Par exemple, l'irréversibilité des réactions de formation et de réduction de l'oxygène se traduit par un bilan thermodynamique nul et toute l'énergie électrique appliquée au système se transforme sous forme de chaleur par effet Joule. Par conséquent, l'augmentation de température est dépendante du régime de charge appliquée. En revanche, on remarque que l'accroissement de température pour un régime de 5C est le plus faible. On explique ce phénomène de la manière suivante: aux régimes élevés, la cinétique de génération de l'oxygène au sein de l'élément est supérieure à celle du cycle de recombinaison. Par conséquent, l'oxygène généré s'échappe par la valve de sécurité au lieu de se recombinaison directement sur l'électrode négative. Cette réaction de réduction de l'eau s'accompagne d'une production de chaleur moindre que celle de la recombinaison, d'où la diminution de température au sein de l'élément.

Figure 2. Elévation de température en différents endroits de l'élément (haut, milieu, bas) lors de la décharge à différents régimes (1C, 2C, 3C et 5C).

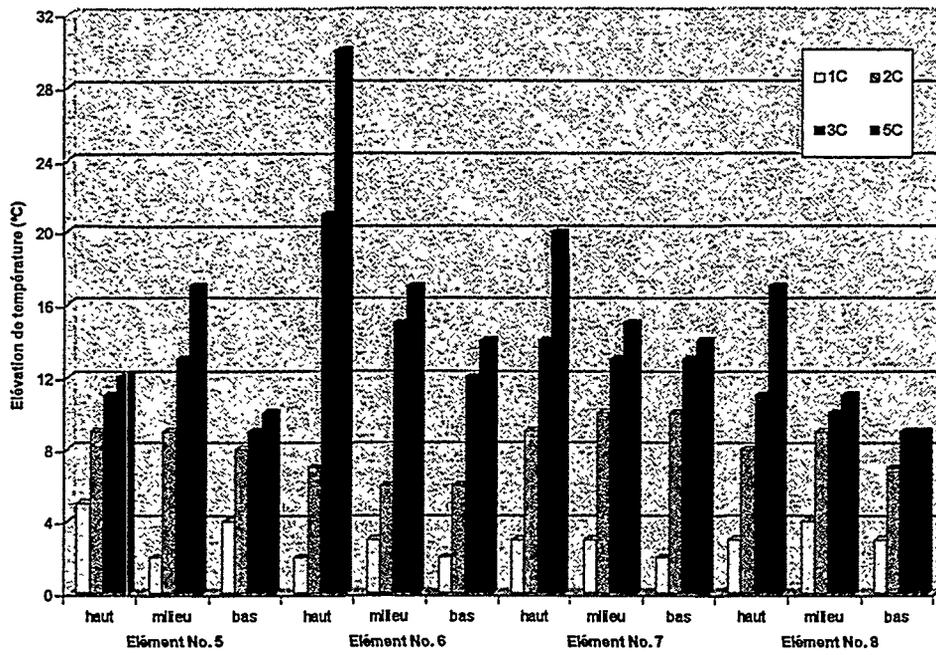
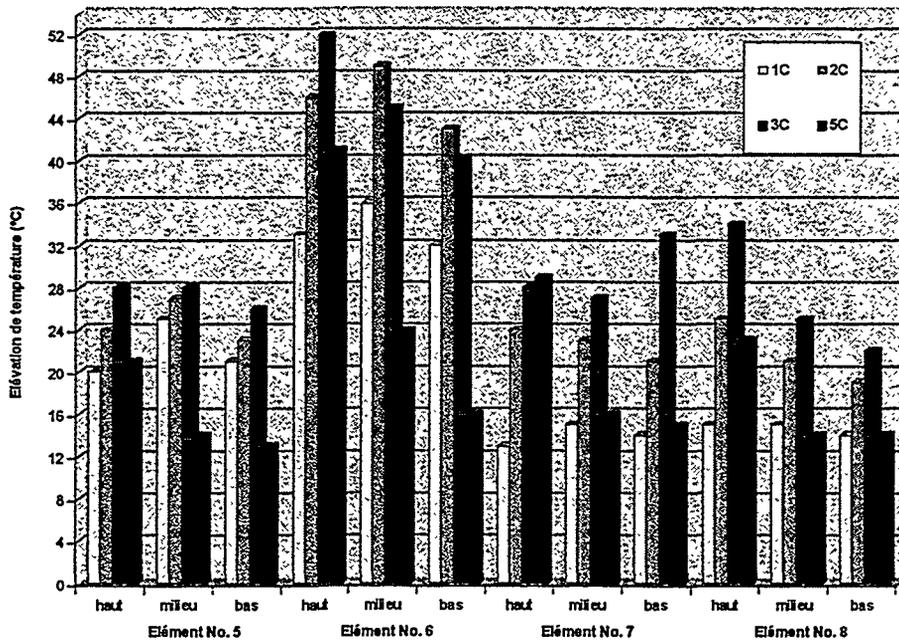


Figure 3. Elévation de température en différents endroits de l'élément (haut, milieu, bas) lors de la charge à différents régimes (1C, 2C, 3C et 5C).



Conclusion.

L'étude réalisée sur le comportement thermique des accumulateurs Ni-MH a permis de compléter les travaux de recherche effectués au Laboratoire de Recherche Tudor sur les électrodes négatives MH et les électrodes positives Ni(OH)₂. Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous avons pu établir les principales conclusions:

- Durant la charge et la décharge, la chaleur qui est générée au sein de l'élément est principalement due à l'effet Joule. Il est donc possible de réduire cette génération de chaleur en optimisant la conception des éléments et en réduisant leur résistance interne.
- Une décharge complète de l'élément à des régimes compris jusqu'à 2C ne présente pas de problème majeur quant à la génération de chaleur. Néanmoins, l'élévation de température de l'élément à des régimes de décharge supérieurs (3C et 5C) devient importante et peut atteindre 20°C dans la partie haute de l'élément.
- A la différence de la décharge, la chaleur générée par effet Joule durant la charge est beaucoup plus importante, et tout particulièrement durant le processus de recombinaison qui intervient lors de la surcharge de l'élément. Une élévation de plus de 20°C peut intervenir dans la partie haute de l'élément au régime 2C et 30°C au régime 3C. Au régime 5C, le processus de recombinaison devient moins efficace et l'oxygène généré sur l'électrode positive s'échappe par la valve de sécurité, ce qui se traduit par une diminution de la quantité d'électrolyte à l'origine d'un assèchement des électrodes.
- En conséquence, il est important de définir le profil optimum de charge du système Ni-MH afin d'éviter un échauffement trop important de la batterie, principalement durant la charge aux régimes élevés. Par exemple, la surcharge généralement appliquée au système Ni-MH pour des faibles régimes de charge, est fortement déconseillée pour des régimes de charge supérieurs à 3C. En outre, l'utilisation de récipients métalliques s'avère préférable car ils favorisent une meilleure dissipation de la chaleur et évitent ainsi une élévation de température trop importante à l'intérieur de l'élément.
- Il apparaît nécessaire de laisser un espace suffisant entre les éléments de la batterie afin de permettre une meilleure dissipation de la chaleur par convection. Un autre moyen permettant d'augmenter la dissipation de cette chaleur, tout spécialement pour les éléments centraux de la batterie, serait la disposition de fines plaques métalliques à la surface des éléments [4].
- Enfin, il serait recommandable d'utiliser un système de gestion thermique de la batterie, basé sur la circulation d'un fluide ou d'un courant d'air permettant le refroidissement des éléments. Cette circulation d'air ou de fluide devrait s'effectuer dans le sens vertical et préférentiellement de bas en haut afin de faciliter la dissipation de la chaleur générée dans la partie haute de l'élément.

Références bibliographiques.

- [1] K. Wipke, M. Cuddy and D. Rausen, "Using Systems Modeling to Facilitate the PNGV Technology Selection Process", Proceedings of DOE Automotive Technology Development Customers, Coordination Meeting, sponsored by U.S. Department of Energy, Dearborn, MI, October 27-30, 1997.
- [2] A. A. Pesaran, A. Vlahinos and S. D. Burch, "Thermal Performance of EV and HEV Battery Modules and Packs", Proceedings of the 14th International Electric Vehicle Symposium, Orlando, Florida, December 12-17, 1997.
- [3] F. Joubert, J. Bouet and J. F. Fauvarque, Proc. Symp. "Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles", Ed. C. Holmes and A. Landgrebe, The Electrochemical Soc., Vol. 97-18, p. 837, 1997.
- [4] M.S. Wu, Y. Y. Wang and C. C. Wan, J. Power Sources, 74, 202-210, 1998

Remerciements.

Les auteurs remercient la Communauté Européenne pour le financement des travaux de recherche menés au laboratoire de Recherche Tudor (Contrat ERBBRMACT98-5109).

Nouvel électrolyte solide polymère pour les accumulateurs NiMH

H. Yassir^a, J. Bouet^b, J.F. Fauvarque^b, M. Godet^a

^a Chaire de Physico-chimie et mise en œuvre des matériaux macromoléculaires du CNAM
292 rue St Martin 75003 Paris

^b Chaire d'Electrochimie Industrielle du CNAM,
2, rue Conté 75003 Paris

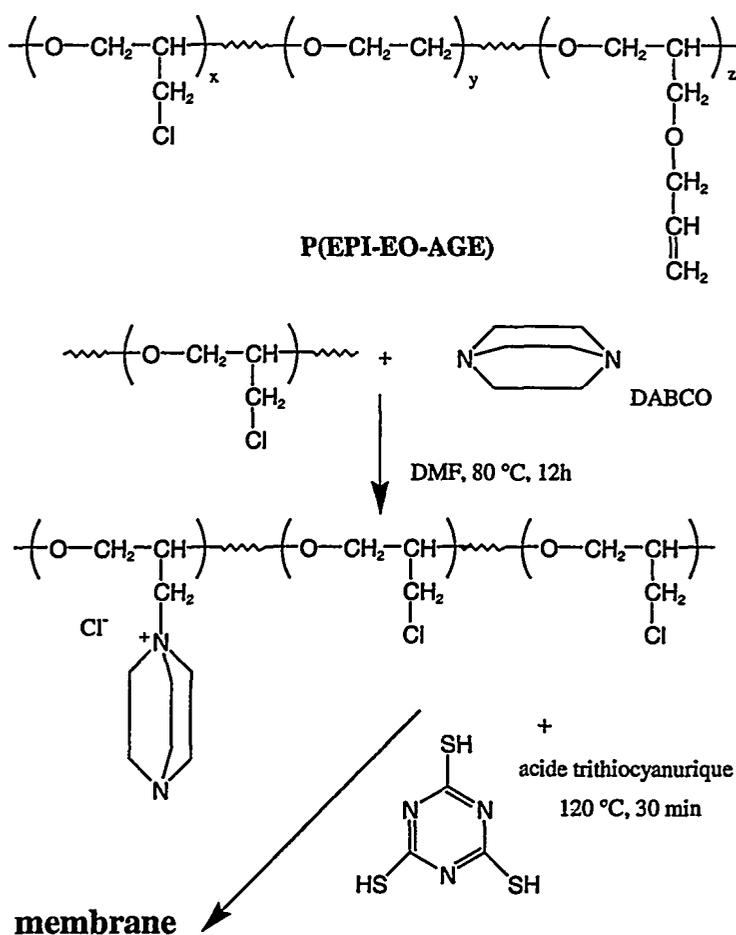
Introduction.

Nous avons mis au point une membrane conductrice par OH⁻ à base d'un polymère polyépichlorhydrine. Cette membrane simple à mettre en œuvre, présente des caractéristiques physico-chimiques intéressantes en terme de sélectivité anionique et en terme de résistance chimique en milieu alcalin. Outre l'intérêt technique qu'elle offre comme séparateur dans les générateurs électrochimiques, elle a l'avantage d'être bon marché.

Préparation de la membrane.

La préparation de la membrane est réalisée par une quaternisation partielle d'un polymère de la famille des épichlorhydrines par la diamine 4,4'-diazabicyclo-[2.2.2]-octane (DABCO) dans le DMF. Une phase de réticulation avec l'acide trithiocyanurique est nécessaire pour améliorer les propriétés mécaniques de la membrane.

Schéma réactionnel simplifié pour le terpolymère d'épichlorhydrine



Caractéristiques de la membrane ⁽¹⁾ du terpolymère d'épichlorhydrine

Degré de quaternisation	12 %
Température de transition vitreuse	-38 °C
Conductivité ionique d'OH ⁻	10 ⁻² S.cm ⁻¹ à 25°C dans KOH 7 M
Capacité d'échange ionique	1 meq/g
Nombre de transport d'OH ⁻	0,93 dans KOH 7 M
Absorption d'eau	30 % en masse

Application à l'accumulateur NiMH.

Formulation des électrodes ⁽²⁾:

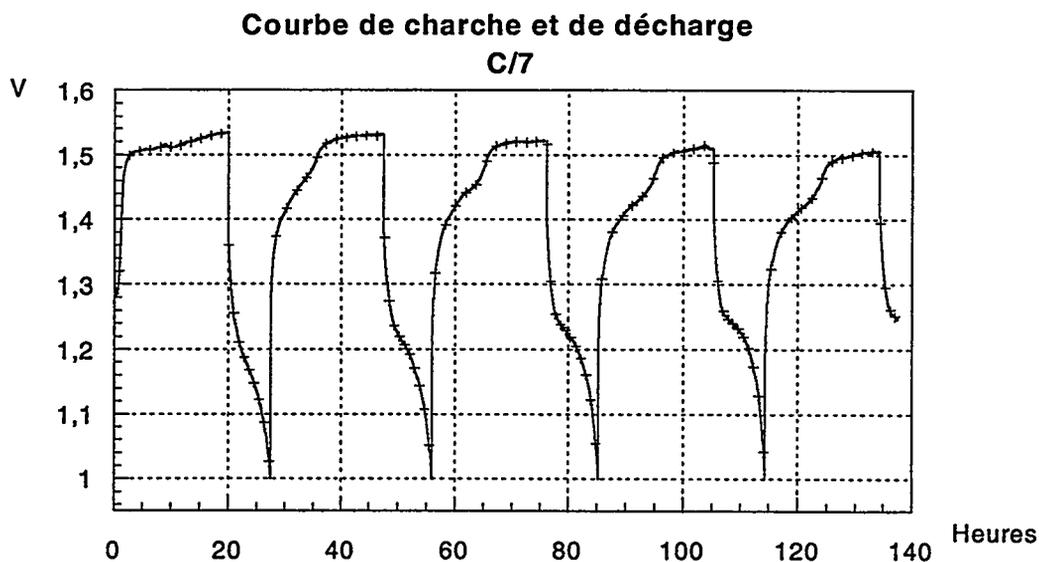
Electrode de Ni : 66,8 % de Ni(OH)₂, 8,3 % de Ni, 1 % de Methocel[®], 4 % de PTFE et 19,9 % de CoSO₄ à 1000 g/l

Electrode de MH : 90 % d'alliage, 5 % de noir de carbone, et 5 % de PTFE

Assemblage :

Electrode de MH | Membrane | Electrode Ni | Membrane | Electrode de MH

Caractéristique de charge et de décharge :



Conclusion.

Ce travail a montré la faisabilité de fonctionnement d'un accumulateur NiMH tout solide utilisant une membrane à base d'un polymère d'épichlorhydrine. Un travail d'optimisation est en cours.

(1) G.P. Simon, *Desalination*, 59 (1986) 61-103

(2) N. Vassal, *thèse de Paris 6*, 1998

ETUDE DE LA STRATIFICATION DE L'ELECTROLYTE DES ACCUMULATEURS AU PLOMB UTILISES DANS LES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES

F. MATTERA*, D. DESMETTRE*, J.L. MARTIN*

* : GENEC, B' 351 CEA Cadarache, 13108 St Paul-lez-Durance CEDEX

Tel : + 33 4 42 25 21 13

Fax : + 33 4 42 25 73 65

e-mail : florence.mattera@cea.fr

1. Introduction :

Les deux tiers des systèmes utilisant la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire sont localisés dans les sites isolés, à l'écart du réseau électrique. Ces systèmes nécessitent l'utilisation d'un stockage, le plus souvent de type électrochimique afin d'assurer l'adaptation d'une source d'énergie intermittente à la demande des utilisateurs. La batterie au plomb est la technologie de stockage la plus souvent utilisée en raison de son faible coût et de sa large disponibilité.

Dans un contexte en pleine expansion, lié à l'essor de ces installations photovoltaïques isolées, notamment dans les pays en développement, l'augmentation de la fiabilité des systèmes ainsi que la diminution des coûts deviennent une priorité. Or, les analyses technico-économiques montrent que le stockage représente une part grandissante du coût complet des installations compte tenu de la baisse des prix des autres composants et des durées de vie très inégales observées. En effet, les conditions de fonctionnement des systèmes photovoltaïques sont particulièrement pénalisantes pour la batterie au plomb : cyclages journaliers plus ou moins profonds, absence du contrôle fiable de la recharge. Ainsi, une des conséquences de ces contraintes de fonctionnement est l'établissement d'un gradient de concentration en espèces sulfate (ou stratification de l'électrolyte) induisant la formation de sulfate de plomb irréversible dans la partie inférieure des électrodes [1]. Dans une étude antérieure [2], ce phénomène de stratification a été accéléré en laboratoire et a conduit très rapidement (après dix cycles) à la formation de sulfate de plomb irréversible dans la partie inférieure des électrodes.

Qu'en est-il sur le terrain ? Quel est la cinétique d'apparition de la stratification dans des conditions de recharge proches du photovoltaïque ? C'est l'objectif du travail présenté ici. Nous nous sommes placés dans un scénario de fonctionnement de la batterie récurrent dans les installations photovoltaïques : faible état de charge de la batterie suite à un ensoleillement insuffisant et recharge selon les profils de courant délivré par le générateur photovoltaïque.

2. Protocole expérimental :

2.1. Cellule expérimentale et banc de cyclage :

Les essais ont été réalisés à partir d'une cellule expérimentale afin de disposer de conditions reproductibles. La cellule étudiée est formée de trois électrodes (une positive, deux négatives) de technologie plane. Le bac des cellules est rempli à l'aide d'acide sulfurique de masse volumique $1,228 \text{ g.cm}^{-3}$. Le système d'acquisition utilisé au cours du cyclage comprend un voltmètre numérique multivoix Hewlett Packard 3497 dont la précision est supérieure au millivolt. Celui-ci commande également l'ouverture et la fermeture de relais permettant la commutation d'une charge ou d'une alimentation. Ce banc de cyclage est relié à un ordinateur PC permettant le pilotage de l'expérience et l'acquisition des données à l'aide d'un logiciel.

2.2. Protocole de cyclage utilisé :

- Domaine de cyclage de la cellule expérimentale :

Les systèmes photovoltaïques sont dimensionnés initialement pour avoir une sollicitation donnée de l'accumulateur : les profondeurs de décharge fixées varient généralement entre 5% et 80% de la capacité nominale de la batterie. Dans le cadre de cette étude, une profondeur de cyclage égale à 30% de la capacité initiale de la cellule a été choisie. Afin de nous placer dans une situation proche du terrain, lors des périodes de faible ensoleillement, les cyclages ont été réalisés autour de 65% d'état de charge de la batterie. Ainsi, dans cette configuration de cyclage, la recharge de la batterie est limitée à 80% de sa capacité initiale.

- Profile de la recharge :

Le courant appliqué en recharge suit une évolution proche du courant délivré par un module photovoltaïque lors d'une belle journée. Le courant maximal est obtenu en considérant qu'un tiers de la capacité de la batterie doit être rechargé en dix heures. Ainsi, le courant de charge de la batterie s'exprime :

$$i(t) = i_{\max} \times \sin\left(\frac{\pi}{10}t\right) \quad (1)$$

Avec :

$$\int_0^{10} i(t) dt = 0,30C_{\text{init}} \quad (2)$$

soit : $i_{\max} = 1,55A$

- Profile de la décharge :

Lors des cyclages, la cellule expérimentale est soumise à un régime intensiostatique de $0,15C_{15}$, correspondant à l'utilisation de plusieurs lampes par exemple.

2.3. Capteur de masse volumique :

La masse volumique de l'électrolyte est mesurée en continu au cours de l'expérience grâce à un capteur présentant une membrane en Nafion reliée à un système électronique. La variation de concentration en ion H_3O^+ provoque une variation de longueur de la membrane, celle-ci est ensuite convertie en une différence de potentielle par le montage électronique intégrateur du capteur. Le capteur a fait l'objet d'un étalonnage préalable : le capteur a été immergé dans une éprouvette contenant de l'acide sulfurique. Les valeurs de la tension ont été relevées pour différentes valeurs de masse volumique. Nous obtenons une relation linéaire entre la tension lue sur le capteur et la masse volumique de l'électrolyte.

3. Résultats :

3.1 Expression de la stratification de l'électrolyte :

La stratification S de l'électrolyte est la différence de la masse volumique de l'électrolyte entre la partie basse et la partie haute de la cellule.

$$S = Mv_b - Mv_h \quad (3)$$

Mv_h : masse volumique dans la partie haute de la cellule donnée par le capteur,

Mv_b : masse volumique dans la partie basse de la cellule (inconnue).

Le capteur incorporé dans l'électrolyte permet de mesurer les variations de masse volumique de la partie haute, sachant que celui-ci est placé au $2/3$ du volume total.

- Quantité d'espèce sulfate présente à l'instant initial dans l'électrolyte :

A $t=0$, les quantités de matière dans les parties hautes et basses sont prises égales à :

$$n_b(0) = n_{\text{init}b} \quad (4)$$

$$n_h(0) = n_{\text{init}h}$$

Nous supposons que la répartition des espèces est homogène à l'instant initial : la stratification initiale

(S_{init}) est nulle.

$$S_{\text{init}}(0) = 0 \quad (5)$$

- Quantité d'espèce sulfate présente à un instant t dans les parties hautes et basses de la cellule. :

$$n_b(t) = n_{\text{init}b} + n_{h \rightarrow b}(t) - n_{b \text{conso}}(t) + n_{b \text{prod}}(t) \quad (6)$$

$$n_h(t) = n_{\text{init}h} - n_{h \rightarrow b}(t) - n_{h \text{conso}}(t) + n_{h \text{prod}}(t) \quad (7)$$

Avec :

$n_{h \rightarrow b}(t)$: quantité de matière qui est passée de $t = 0$ à t de la partie haute de l'électrolyte à la partie basse par diffusion et gravité,

$n_{h \text{conso}}(t)$: quantité de matière qui a été consommée depuis $t=0$ à t en décharge,

$n_{h \text{prod}}(t)$: quantité de matière qui a été produite depuis $t=0$ jusqu'à t en charge.

- Masse volumique de la partie haute (donnée par le capteur) :

$$Mv_h(t) = n_h(t) * M_{H_2SO_4} / V_h \quad (8)$$

Finalement, d'après les relations (3) à (8) nous obtenons l'expression de la stratification S suivante :

$$S = 3Mv_{\text{capteur nafion}}(0) - 3Mv_{\text{capteur nafion}}(t) - 3n_{\text{consotot}}(t) * M/V_{\text{tot}} + 3n_{\text{prod}}(t) * M/V_{\text{tot}} \quad (9)$$

Cette formule a été utilisée pour calculer l'évolution de la stratification pendant les cycles de charge/décharge de la batterie. Les évolutions de la stratification sont présentées sur la figure 1.

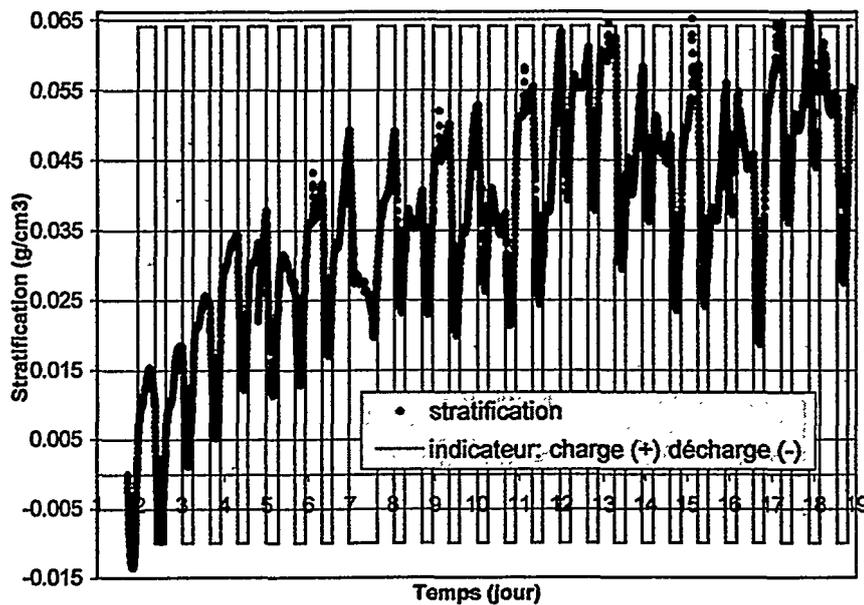


Figure 1 :

Evolution de la stratification de l'électrolyte au cours d'un cyclage simulant le fonctionnement des batteries photovoltaïques.

3.2. Evolution de la stratification au cours du cyclage :

Globalement, la stratification de l'électrolyte augmente. Cette augmentation est importante lors des dix premiers cycles : le cyclage simulant les conditions de fonctionnement des systèmes photovoltaïques induit très rapidement une répartition peu homogène des ions sulfate de l'électrolyte. Après 10 cycles, la stratification atteint une valeur limite proche de $0,045 \text{ g.cm}^{-3}$. En effet, lors des dix premiers cycles, le dégazage se produit de plus en plus tôt en recharge indiquant une augmentation de la résistance interne de la cellule. Ce phénomène a pour effet d'homogénéiser l'électrolyte. Toutefois, l'électrolyse de l'eau n'est pas suffisante pour permettre une homogénéisation totale de l'électrolyte.

3.3. Evolution de la stratification en décharge :

En décharge, la stratification présente une phase de décroissance puis de croissance. En effet, dès le 3ème cycle, la stratification de l'électrolyte devient strictement positive au cours des phases de charge et de

décharge : en début de recharge, la masse volumique de l'électrolyte est la plus élevée dans la partie inférieure de la cellule induisant un potentiel d'électrode positive élevé selon la relation (2).

$$E_{\text{a}}^+ = 1,630 + 0,0295 \log[\text{HSO}_4^-] - 0,0885 \text{pH} \quad (2)$$

La relation (2) n'est valable que lorsque la cellule est à l'abandon (sous courant nul) mais elle permet d'évaluer les variations du potentiel d'électrode positive en fonction de la masse volumique de l'électrolyte. Le potentiel étant plus élevé dans le bas de l'électrode, la décharge sera plus importante dans cette zone entraînant une consommation d'acide notable : la masse volumique augmente dans le bas de la cellule et la stratification diminue. Arrivée à un certain niveau de décharge, la stratification augmente. En effet, la décharge de la partie inférieure de l'électrode est prépondérante jusqu'à la formation d'une barrière de sulfate de plomb dans la matière active avec deux conséquences :

- Le blocage des pores de la matière active empêchant la diffusion des espèces sulfates de l'électrolyte,
- La diminution de la conductivité liée à la formation des espèces sulfate de plomb faiblement conductrices.

En conséquence, dans cette deuxième partie de la décharge, on note une décharge préférentielle, de la partie supérieure des électrodes : l'acide sulfurique est de nouveau consommé dans cette zone, la stratification augmente.

3.4. Evolution de la stratification en recharge :

Deux phases (décroissance puis croissance de la stratification) apparaissent en recharge. Au début de la recharge, le potentiel d'électrode positive est plus élevé dans le haut de la cellule : c'est cette zone qui est chargée préférentiellement. La production locale d'acide entraîne la diminution de la stratification de l'électrolyte.

C'est la recharge de la partie inférieure lors de la deuxième phase de la recharge qui induit de nouveau une augmentation de la stratification de l'électrolyte.

Ainsi, lors de l'établissement d'une stratification de l'électrolyte la matière active des zones inférieures des électrodes est profondément déchargée et moins bien rechargée que la matière active des zones supérieures. Sur le terrain, les batteries photovoltaïques sont soumises très rapidement au phénomène de stratification de l'électrolyte entraînant un comportement peu homogène des électrodes. Après 10 cycles charge-décharge, cette stratification de l'électrolyte atteint une valeur limite égale à $0,045 \text{ g.cm}^{-3}$ avec nos conditions expérimentales.

3.5. Conséquences de la stratification :

A la fin du cyclage, une mesure de capacité de la cellule expérimentale a été effectuée. Ainsi, après 26 cycles, la cellule étudiée a subi une perte de capacité de 40% (par rapport à la capacité initiale).

Afin de déterminer les dégradations à l'origine de cette perte de capacité, la matière active de l'électrode positive a été analysée par dosage chimique (figure 2). Les prélèvements de matière active ont été effectués sur la plaque positive à trois hauteurs différentes (haut, milieu, bas).

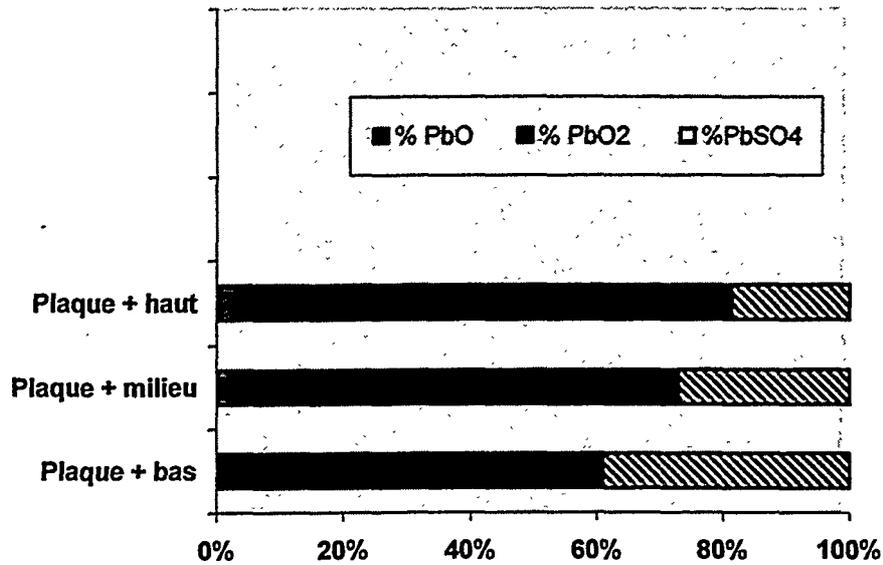


Figure 2 :
Répartition des espèces chimiques sur la plaque positive de la cellule expérimentale.

La figure 2 montre que la sulfatation irréversible affecte particulièrement le bas de l'électrode positive. Le fonctionnement peu homogène des électrodes en relation avec la stratification de l'électrolyte a entraîné la formation d'un gradient de sulfate de plomb irréversible.

4. Conclusion :

Cette étude a permis de déterminer la cinétique d'apparition de la stratification de l'électrolyte dans des conditions d'utilisation des systèmes photovoltaïques. Dans l'hypothèse d'un cyclage à faible état de charge (en période d'ensoleillement médiocre par exemple), ce phénomène apparaît dès le troisième cycle et s'intensifie jusqu'à une valeur limite ($0,045 \text{ g.cm}^{-3}$ dans cette expérience), entraînant un fonctionnement peu homogène des électrodes.

Les évolutions de la masse volumique mesurées à l'aide du capteur sont en accord avec des résultats antérieurs [1,2]. Le déséquilibre de densité vertical induit un fonctionnement non uniforme de la batterie : les zones qui se décharge profondément (zones inférieures) sont les moins bien rechargées. Un écart très important entre les états de charge en résulte. Enfin, la stratification de l'électrolyte entraîne la formation de cristaux de sulfate de plomb irréversibles dans les parties inférieures des électrodes positives se traduisant par une baisse de la capacité utile pour l'utilisateur.

Références :

[1] F. Mattera, Ph. Malbranche, D. Desmettre, J-L Martin, Conférence PV mondiale, Vienne 1998.

[2] F. Mattera, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Novembre 1999.

Stockage « Multi-Batteries » pour Alimentations Photovoltaïques Autonomes

Jean Alzieu & Guy Schweitz
EDF, Division R&D, CIMA 8
Les Renardières, 77818 Moret-sur-Loing
Tel : 33-1-60-73-60-73
Fax : 33-1-60-73-74-77
e-mail : jean.alzieu@edf.fr
e-mail : guy.schweitz@edf.fr

Pascal Izzo
Université de Montpellier II, LEM,
Place Eugène Bataillon, 34095
Montpellier Cedex 5, France
Tel : 33-1-60-73-60-18
Fax : 33-1-60-73-74-77
e-mail : pascal.izzo@edf.fr

Stanislas Reymann
Ingénieur 2000,
5, Rue Albert Einstein,
Champs-sur-Marne
77437 Marne la Vallée Cedex 2, France.
Tel : 33-1-60-73-78-94
Fax : 33-1-60-73-74-77

Résumé : La moitié de l'humanité attend l'électricité, facteur primordial de l'amélioration de la qualité de la vie et du développement économique. Les énergies renouvelables peuvent être utilisées pour assurer la fourniture d'électricité aux sites isolés, notamment dans les zones rurales des Pays en Développement. Il est nécessaire de stocker l'énergie électrique dans des batteries pour assurer une fonction tampon entre la production et l'utilisation. Les conditions de fonctionnement de ces installations autonomes, notamment de type photovoltaïque, peuvent être particulièrement pénalisantes pour les accumulateurs au plomb qui sont généralement choisis pour assurer le stockage. Leur durée de vie peut-être considérablement réduite par deux principaux processus : la stratification et la sulfatation irréversible. La première est due à la fâcheuse habitude qu'a pris le soleil de se coucher à son heure, sans tenir compte de l'état de charge de la batterie. La stratification de l'électrolyte peut alors résulter de charges incomplètes. Ce phénomène, particulièrement marqué pour les batteries au plomb ouvertes, accélère leur vieillissement par une sur-utilisation des parties inférieures des électrodes. Le sulfate irréversible, par ailleurs, se crée lorsque la batterie reste déchargée de façon prolongée. Ces périodes pendant lesquelles la demande est supérieure à la production, peuvent correspondre à une météo défavorable persistante (hivers, mousson...). Le processus de sulfatation irréversible, qui neutralise la part de matériau actif impliquée, peut mener à des réductions importantes de la capacité de la batterie. EDF a développé un nouveau concept d'architecture du stockage et de gestion de l'énergie qui remédie à ces problèmes. Ce concept est basé sur une gestion individuelle de plusieurs batteries. Nous l'appelons « multi-batteries ». Au-delà de la résolution des problèmes de stratification et sulfatation irréversible, le système multi-batteries facilite la surveillance et la maintenance des installations en fournissant des informations fiables sur l'état de charge des batteries ainsi que leur état de santé.

1 Introduction

Les profils de production d'énergie par le vent ou le soleil ne correspondent bien sûr jamais aux profils de besoin d'énergie des consommateurs. Un stockage d'énergie est donc nécessaire pour assurer une fonction tampon. L'énergie peut être stockée sous forme chimique (accumulateurs électrochimiques), cinétique (volant d'inertie), potentielle (réservoirs d'eau), mécanique (gaz comprimé), ...

Le stockage le plus courant est le stockage électrochimique. Les batteries au plomb ouvertes, au-delà de leur grande disponibilité, offrent aujourd'hui le meilleur compromis entre performances, durée de vie et prix.

La gestion de ces batteries est un point sensible. Lorsqu'elles sont associées à une alimentation PV autonome, ces batteries chargent et déchargent au rythme de l'alternance jour/nuit. La production du jour, qui varie avec les aléas de la météo, n'est pas toujours capable d'assurer une charge suffisante. Deux processus de dégradation sont alors susceptibles de se développer, et de réduire gravement les performances et la durée de vie de la batterie. Ces deux processus, présentés ci-dessous, sont appelés stratification et formation de sulfate irréversible.

2 Caractéristiques des batteries

La charge complète des batteries au plomb ouvertes comprend deux étapes : une phase de charge proprement dite et une phase complémentaire dite de surcharge. Ces deux étapes sont schématisées dans figure 1.

2.1 Phase charge proprement dite

Au cours de cette première phase, l'électrolyte est soumis à un phénomène d'hétérogénéisation de sa concentration appelé « stratification » (figure 1-B) [1,2,3]. On sait en effet que l'électrolyte participe, dans les accumulateurs au plomb, aux réactions de charge/décharge. Sa concentration baisse en décharge et est reconstituée en charge. La baisse de concentration pendant la décharge est relativement homogène sur l'ensemble de l'électrolyte. A l'inverse, la réaction de charge libère des ions sulfates dans l'électrolyte et provoque ainsi une augmentation de sa concentration. Cette opération a lieu dans le volume poreux de la matière active constituant les électrodes, c'est-à-dire un volume assez restreint, généralement inférieur à 20% du volume total d'électrolyte. Dans ce volume restreint, l'électrolyte atteint des concentrations élevées, correspondant à de fortes densités. Il est

amené à suinter à la surface des électrodes puis, dans le cas des batteries ouvertes, à glisser, sous l'effet de la gravitation, le long de cette surface, jusqu'à la partie inférieure du bac. Il en résulte que la concentration de l'électrolyte augmente fortement dans la partie basse des éléments de batterie et très peu dans la partie haute. Ce processus appelé stratification s'accroît tout au long de la charge proprement dite. A la fin de cette phase, c'est à dire juste avant qu'intervienne la phase de surcharge, l'accumulateur se trouve dans un état critique : la concentration de l'électrolyte en contact avec la partie inférieure des électrodes peut atteindre le double de celle située en haut des électrodes. Conserver cet état pour engager une décharge serait préjudiciable à l'accumulateur et risquerait de conduire à une réduction importante de sa durée de vie.

2.2 Phase surcharge

Pendant cette phase, le courant total se partage en un courant de charge et un courant d'électrolyse produisant de l'oxygène aux électrodes positives et de l'hydrogène aux négatives. La première part - courant de charge - permet de continuer à se rapprocher de façon asymptotique de l'état de charge complète. La deuxième part, qui provoque un dégagement gazeux, permet, par brassage de l'électrolyte, d'homogénéiser sa concentration.

De ces deux fonctions, c'est la seconde, l'homogénéisation de l'électrolyte, qui est la fonction principale [4]. Elle est obligatoire à chaque charge sous peine d'entraîner, en décharge qui suivra, un fonctionnement hétérogène des électrodes menant à une réduction importante de leur durée de vie. Des décharges sous stratification entraînent en effet une participation intense des parties inférieures des électrodes qui mène à leur destruction rapide. Ce processus est souvent à l'origine des défaillances prématurées de batteries d'installation photovoltaïques.

Avec les systèmes de contrôle traditionnels utilisant un seuil de tension haut, la phase d'homogénéisation est souvent amputée, parfois absente, avec pour conséquences les défaillances prématurées de la batterie évoquées ci-dessus.

2.3 Sulfate irréversible

En cas de météo défavorable, il peut arriver que la batterie reste à un faible niveau d'état de charge pendant une période prolongée. Or les batteries au

plomb supportent mal de rester de longues périodes sans repasser par l'état de charge complète.

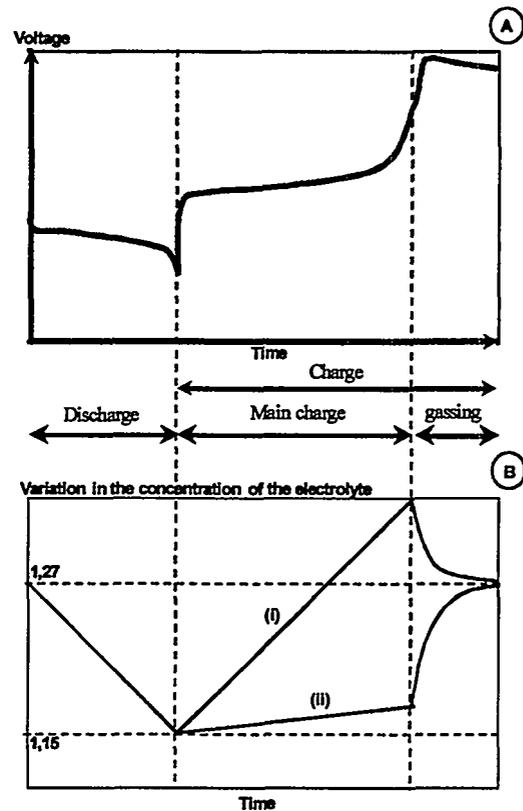


Figure 1 : Évolution type de la tension (figure 1-A) et variation de la concentration de l'électrolyte exprimé par sa densité (figure 1-B) pour une batterie au plomb ouvert soumise à un cycle composé d'une décharge, puis d'une charge à courant constant. Les courbes (i) et (ii) de figure 1-B correspondent respectivement à des mesures de densité effectuées en bas et au haut d'une cellule, c'est-à-dire au-dessous du faisceau de plaques et en surface de l'électrolyte. Une seule courbe apparaît sur la décharge, elle correspond à superposition des mesures haut et bas. Les valeurs indiquées sont indiquées comme exemple.

D'une part à cause du phénomène de stratification, décrit ci-dessus, mais également à cause d'un phénomène dit de recristallisation : le sulfate de plomb, produit insoluble de la décharge. Les cristaux de sulfate de plomb les plus petits tendent à se dissoudre au profit des plus gros, thermodynamiquement plus stables. Ce processus entraîne dans le temps une moindre réactivité du sulfate de plomb. La recristallisation de ce produit provoque une diminution de sa surface spécifique (gros cristaux) qui entraîne une moindre cinétique de dissolution au cours de la charge qui suivra, ainsi qu'un allongement des distances de diffusions entre les sites de dissolution et les sites

réactionnels. On observe alors une réduction importante de la capacité de la batterie au cours du temps [5].

On tente parfois de pallier à ces inconvénients en sur dimensionnant la batterie. La durée de vie effective de la batterie est alors plus longue que celle d'une batterie plus modeste. Il demeure que cette durée de vie effective est sensiblement réduite par rapport à celle normalement prévue pour la batterie.

Signalons enfin qu'il existe, sur des installations importantes telles que les centrales photovoltaïques d'appoint au réseau, des systèmes de brassage mécanique de l'électrolyte. Si ces systèmes sont relativement efficaces pour remédier à la stratification de l'électrolyte, ils restent inefficaces sur le phénomène de recristallisation.

3 Gestion traditionnelle

L'énergie est stockée dans une batterie. La batterie se charge et se décharge au gré des variations d'ensoleillement et de consommation. La charge et la décharge sont contrôlées en général par quatre seuils de tension [6] programmés dans le régulateur :

- Un seuil de tension haut qui entraîne la déconnexion des panneaux.
- La tension de la batterie diminue alors jusqu'à atteindre un nouveau seuil qui autorise la reconnexion des panneaux.
- Un seuil de tension bas associé à un niveau de décharge à ne pas dépasser, la batterie est alors déconnectée des utilisateurs.
- Un seuil de reconnexion des utilisateurs, supérieur au seuil de déconnexion.

Exemple de valeurs de ces seuils pour un élément au plomb de 2 V :

- 2,4 V : tension de déconnexion des panneaux,
- 2,2 V : seuil de réenclenchement de la charge après temporisation,
- 1,9 V : seuil de déconnexion de la batterie des utilisateurs,
- 2,1 V : seuil de reconnexion de la batterie aux utilisateurs.

Un tel procédé de commande possède des inconvénients. Tout d'abord, il n'existe pas en pratique une stricte corrélation entre la tension

instantanée aux bornes de la batterie et son état de charge. En particulier, il est possible que la tension soit élevée pendant une charge alors que l'état de charge de la batterie est très faible. Par exemple après que la batterie soit restée déchargée pendant une période assez longue.

Par ailleurs, cette régulation de la charge et de la décharge ignore les phénomènes de stratification qui se déroulent à l'intérieur de la batterie et qui seront décrits par la suite. La quantité d'électricité fournie à la batterie pendant la phase de surcharge, notamment, n'est pas contrôlée.

La gestion traditionnelle de l'énergie par seuils de tension ne permet pas de régler tous les problèmes exposés ci-dessus, inhérents au fonctionnement des batteries au plomb ouvertes. En particuliers :

- L'homogénéisation de la concentration d'électrolyte en fin de charge est souvent mal réalisée pour deux raisons. La première est que le soleil peut se coucher avant que la charge soit terminée ; la décharge qui suivra dans la soirée s'effectuera alors avec un électrolyte stratifié. La seconde raison est que même si la fin de charge est atteinte pendant une période ensoleillée, la déconnexion des panneaux sur seuil de tension mène généralement à une phase de surcharge insuffisante pour assurer l'homogénéisation.
- La traversée d'une saison à météo défavorable se traduit souvent, pour une installation photovoltaïque traditionnelle, par un maintien de la batterie à un état de décharge plus ou moins profond. Cette situation entraîne la formation de sulfate irréversible et la perte correspondante d'une partie de la capacité.

4 Gestion Multi-Batteries

EDF a développé un nouveau principe de construction et de gestion de l'énergie stockée pour centrales photovoltaïques isolées. Ce principe est basé sur une règle simple : toute charge commencée doit être poursuivie jusqu'à son terme normal, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une quantité d'électricité jugée suffisante ait été fournie à la batterie pendant la phase finale de surcharge.

Une conséquence immédiate de cette règle est qu'il n'est pas possible de fonctionner avec une seule batterie. En effet, comme une batterie en charge est interdite de décharge, si un utilisateur doit être fourni, il faut une autre batterie autorisée à la

décharge pour fournir le courant. Notre règle de base impose donc de fonctionner avec au moins deux batteries. Diverses simulations effectuées sur ordinateur et correspondant à des conditions expérimentales variées ont montré que quatre batteries est un nombre bien adapté à ce type de gestion, que nous appelons gestion multi-batteries [7].

La figure 2 représente une description schématique de ce nouveau mode de gestion.

Une distinction entre les batteries en cours de charge, et donc interdites à la décharge, et les batteries pouvant être déchargées, nous conduit à définir, pour une batterie donnée, les statuts suivants :

- **Statut Charge :** se dit d'une batterie qui a entamé une procédure de recharge complète. Lorsqu'elle possède ce statut, la batterie est interdite à la décharge. Elle doit effectuer les deux étapes qui définissent une charge complète, à savoir, la phase de charge proprement dite et la phase de surcharge. Le dispositif de gestion connaît le courant reçu par la batterie depuis le début de la phase de charge. Il détecte, par analyse du courant et de la tension de la batterie, le début de la surcharge. Il calcule la quantité d'électricité qui doit être reçue par la batterie au cours de la phase de surcharge afin que la batterie atteigne l'état de charge complète (figure 3). Sa valeur dépend de la profondeur de décharge de la batterie au moment où elle entame sa charge. A l'issue de cette étape, l'électrolyte est homogène dans la batterie et celle-ci peut alors être déchargée sans risques de fonctionnement hétérogène.
- **Statut Décharge :** se dit d'une batterie ne possédant pas le statut charge. Ce statut autorise le gestionnaire à décharger la batterie en cas de besoin. Les batteries qui possèdent ce statut se déchargent en parallèle. Un dispositif de type diode interdit des transferts de courant d'une batterie à l'autre. Une batterie possédant le statut décharge n'est normalement pas autorisé à être chargée. Nous introduisons cependant une exception, appelée micro-cyclage et définie ci-dessous. Une batterie possédant le statut Décharge peut être autorisé à se recharger de 5% de sa capacité sans changer de statut.

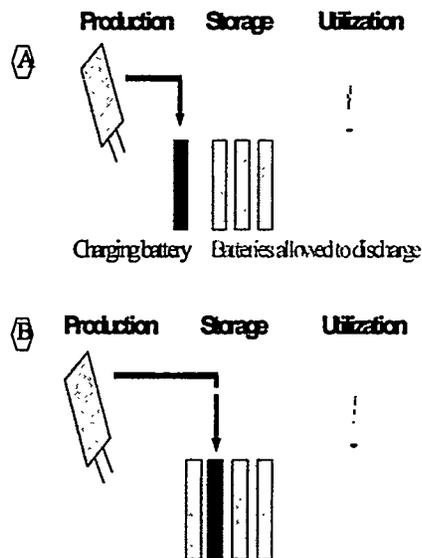


Figure 2 : Principe de base de la gestion de multi-batterie : (a) une première batterie a le statut de charge. On ne lui permet pas de décharger tant que sa charge n'est pas complète, même si plusieurs jours sont nécessaires. Les autres batteries, qui sont autorisées à décharger, sont reliées en parallèle aux utilisateurs. (b) une charge complète a été accomplie pour la première batterie, alors celle-ci prend le statut de décharge. La batterie suivante prend ainsi le statut charge. Elle est dans la même situation que la première batterie dans l'étape 1. Ainsi de suite...

↳ Le micro-cyclage

Lorsqu'une batterie se charge, le phénomène de stratification s'initie lorsque l'électrolyte reconstitué a rempli le volume poreux des électrodes, et commence à suinter à la surface de celles-ci, et, sous l'effet de la gravitation, glisse le long de cette surface jusqu'à la partie inférieure des électrodes. Tant que la stratification n'est pas effective, i.e. lorsque l'électrolyte reconstitué en cours de charge reste à l'intérieur du volume poreux des électrodes, on peut donc décharger la batterie sans risque de fonctionnement hétérogène. La quantité d'électricité nécessaire pour remplir en acide concentré le volume poreux des électrodes est estimé numériquement à 5% de la capacité nominale de la batterie.

Ainsi, une batterie possédant le statut Décharge et qui effectue une recharge partielle en recevant une quantité d'électricité numériquement inférieure à 5% de sa capacité nominale, peut continuer à se décharger sans risque de stratification. C'est cette opération que nous appelons micro-cyclage.

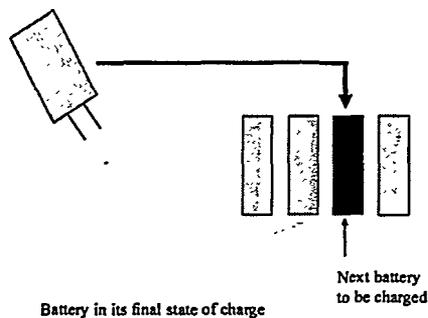


Figure 3 : La phase gazeuse est nécessaire pour assurer l'homogénéisation de l'électrolyte. Quand une batterie est à l'étape finale de sa charge, c'est-à-dire la phase gazeuse, il peut être nécessaire de limiter son courant de charge. L'excès de courant est alors dirigé vers la batterie qui suit dans l'ordre de charge.

Les objectifs du micro-cyclage sont les suivants :

- Diminution de la fréquence de cyclage profond des batteries : le micro-cyclage prolonge la phase de décharge et donc la durée des cycles.
- Amélioration des rendements énergétiques. Au cours d'un micro-cyclé, le rendement faradique est proche de 100% et les écarts de tension entre charge et décharge sont sensiblement plus faibles qu'au cours d'un cycle profond.
- Reconstitution d'une partie de la réserve des batteries possédant le statut Décharge en cas de besoin : par exemple lorsque, en cours de journée, il apparaît qu'aucune charge ne peut être terminée et que la réserve d'énergie associée aux batteries possédant le statut décharge est jugé trop faible pour les besoins de la nuit qui suit.

↳ Évaluation de l'état de charge

Dans les systèmes photovoltaïques, quand l'autonomie de stockage est d'au moins 2 ou 3 jours, les régimes de décharge sont trop faibles pour avoir un effet vraiment significatif sur la capacité de la batterie. Un simple algorithme « ampère-heuremétrique » peut alors être utilisé pour évaluer l'état de charge de la batterie. Le bon fonctionnement d'une telle jauge nécessite de recalculer périodiquement les valeurs extrêmes, c'est à dire les états de charge maximum et minimum de la batterie. L'état de charge maximum est associé à des charges complètes qui sont systématiques avec

la gestion multi-batterie. L'état de charge minimum est plus difficile à évaluer : sa prévision est associée à la connaissance de la capacité réelle de batterie qui peut changer sensiblement durant sa vie. Pour ce faire, des mesures périodiques des capacités réelles permettent de suivre et d'évaluer l'état de charge de la batterie.

↳ Suivi de l'état de santé

La perte de capacité est le paramètre principal représentatif de l'état de santé d'une batterie. Les mesures périodiques de capacité réelle sont donc mémorisées. Cette perte de capacité est exprimée en pourcentage de la capacité initiale. Par ailleurs, les variations de capacité sont utilisées pour évaluer l'apparition éventuelle de sulfate quasi irréversible.

↳ Autres fonctionnalités associées

Pour transformer ce sulfate quasi irréversible, il est nécessaire de charger la batterie avec un courant très réduit pendant de longues périodes. Après le coucher du soleil, une des batteries peut délivrer ce courant aux autres batteries. Chaque batterie, à tour de rôle, fournit ce service lors des nuits suivantes. En cas de défaut sur un élément, il est également possible de mettre hors service la batterie correspondante, et de continuer à fonctionner avec, par exemple 3 batteries au lieu de 4. D'une manière générale ce principe facilite les opérations de surveillance, d'entretien et d'observation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries.

5 Conclusions

Dans les centrales photovoltaïques autonomes, les batteries au plomb ouvertes sont largement utilisées pour assurer une fonction tampon entre production et consommation.

La gestion multi-batteries, développée par EDF, permet de supprimer deux causes de défaillances prématurées de ces batteries, à savoir :

- Le fonctionnement hétérogène des électrodes, dû à la décharge des batteries sous électrolyte stratifié.
- La formation de sulfate quasi irréversible due à des périodes prolongées sans charge complète.

Par ailleurs, le système multi-batteries apporte les avantages suivants :

- Augmentation de la durée de vie des batteries.
- Limitation du surdimensionnement des batteries.
- Opérations de maintenance facilitées.
- Suivi de l'état de charge.
- Suivi de l'état de santé.

Références

- [1] L. Apateanu, A.F. Hollenkamp, M.J. Koop,
J. Power Sources, 46 (1993), pp. 239-250.
- [2] D. Desmettre, F. Mattera, J. Alzieu,
*2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic
Solar Energy Conversion*, 6-10 July 1998 Vienna
Austria.
- [3] D.J. Spiers, A.D. Rasinkoski,
J. Power Sources, 53 (1995), pp. 245-253.
- [4] C. Armenta-Deu,
Renewable Energy, Vol. 13, No. 2 (1998), pp 215-255.
- [5] R. Wagner, M. Schroeder, T. Stephanblome,
E. Handschin, *J. Power Sources*, 78 (1999) 156-163.
- [6] T.D. Hund,
AIP Proceedings 394, Nov 1996, pp. 379-394.
- [7] Patent No. 9808531 – 03/07/1998
EDF - Gestionnaire d'Énergie Renouvelable.

Peut-on encore rêver de pouvoir améliorer les performances de la matière active positive des batteries au plomb ?

S. Laruelle, S. Grugeon, L. Torcheux* et A. Delahaye-Vidal

Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides

UMR-A 6007

Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex

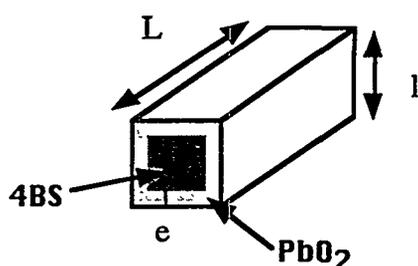
*CEAC Exide Europe 92636 Gennevilliers Cedex

Malgré le spectaculaire développement des batteries à ions Li et Ni-MH, la technologie plomb acide, qui, certes, souffre d'une faible énergie massique, présente encore des avantages indéniables en termes de sécurité, d'environnement (recyclabilité du plomb) et surtout de coût. Elle reste donc la plus avantageuse pour certaines applications (batteries de démarrage, batteries industrielles...). Afin d'améliorer l'énergie massique de ces batteries, d'importants progrès ont été réalisés dans le domaine purement technologique (connexions, séparateurs...). Une autre approche encore peu développée, consiste à améliorer le rendement d'utilisation de la matière active de l'électrode positive limité jusqu'alors à 50%, au travers du contrôle de la morphologie des particules.

La phase PbO_2 qui constitue la matière active des plaques positives est généralement préparée au cours du procédé Faure, durant l'étape de formation, par oxydation électrochimique des sulfates de plomb tétrabasiques ($4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, noté 4BS). Au cours d'une étude préliminaire, les mécanismes de formation de la phase 4BS ont été établies à partir de phases pures et de morphologie bien définie. Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence, par effet mémoire, de la morphologie du précurseur sur les propriétés physico-chimiques de PbO_2 et donc de ses performances. Par microscopie électronique, il a été mis en évidence que la réaction d'oxydation de la phase 4BS se déroulait selon un double processus métasomatique $4\text{BS} \rightarrow \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$ conduisant à une transformation lente de la phase 4BS en PbO_2 , l'épaisseur de la matière PbO_2 atteignant une valeur maximale

de $1,5 \mu\text{m}$ [1,2]. A partir de ces résultats, il a été proposé un modèle [3] permettant de calculer la valeur théorique de la capacité en fonction des caractéristiques géométriques des aiguilles de 4BS selon la figure 1. D'après ce modèle, on constate une influence significative de la largeur des aiguilles sur la capacité (une variation de 44% entre 7 et $15 \mu\text{m}$ de largeur) (figure 2). Ce modèle montre clairement que l'on peut espérer augmenter les performances électrochimiques de la matière active simplement en réduisant la largeur des aiguilles du sulfate tétrabasique de plomb.

Figure 1



χ : Taux de matière oxydable

$$\chi = ((4Ll+2l^2)e-(4L+8l)e^2+8e^3)/Ll^2$$

$$C (\text{A.h./Kg.}) = \chi m F n_e / 3600 M = 224 \chi$$

Calcul théorique de la capacité en fonction des caractéristiques géométriques des aiguilles de 4BS

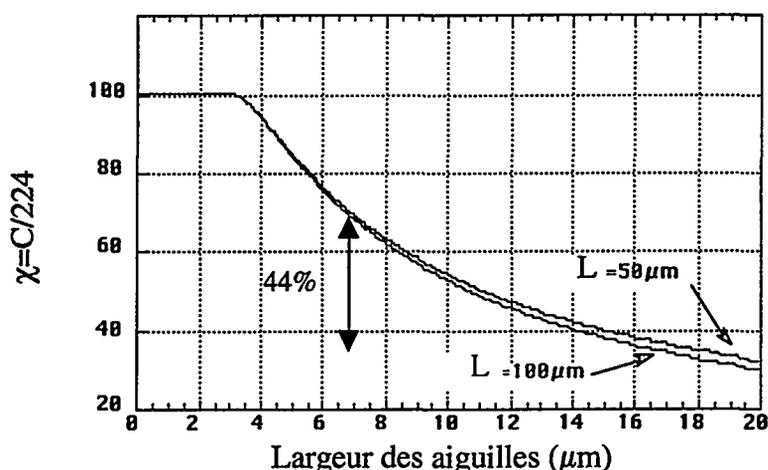
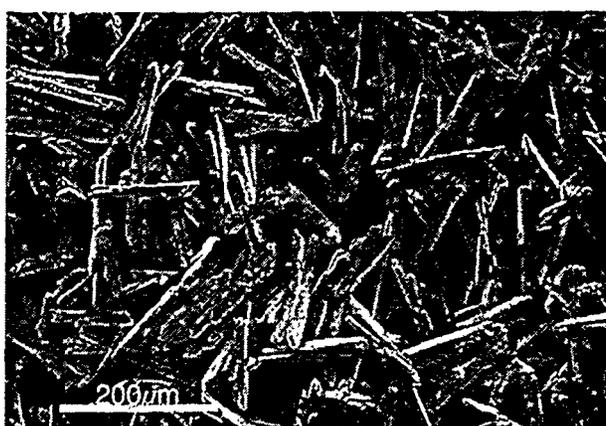


Figure 2

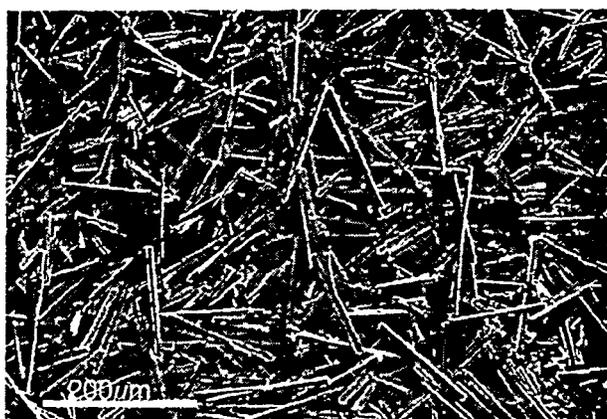
Influence de la largeur des aiguilles de 4BS sur le taux de matière oxydable

Basée sur ces observations, une nouvelle étude a été entreprise à l'échelle du laboratoire dont le but était de déterminer les différents paramètres qui régissent le processus de cristallisation de la phase 4BS et donc le contrôle de la morphologie.

Différents échantillons d'aiguilles de 4BS ont pu être synthétisés dans une gamme de largeur comprise entre 2 et 15 μm (figure 3) en variant la température de réaction, le type de réactif ainsi que leurs morphologies et d'autre part en étudiant l'influence de l'ajout d'additif dans le milieu réactionnel [4]. Ces matières actives ont été testées en cellules de laboratoire. Les résultats ont révélé qu'il était possible d'améliorer de 20% la capacité de l'électrode positive, confirmant ainsi le modèle théorique basée sur la géométrie des particules.



a)



b)

Figure 3 :
aiguilles de 4BS, a) largeur moyenne de 10 μm , b) largeur moyenne de 5 μm .

[1] S. Grugeon-Dewaele, J.B. Leriche, J.M. Tarascon, A. Delahaye-Vidal, L. Torcheux, J.P. Vairijoux, F. Henn, A. De Guibert, J. of Power Sources, 64 (1997) 71-80.

[2] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, L. Torcheux, J. M. Tarascon, A. Delahaye-Vidal, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, N° 10, Octobre 1998.

[3] L. Torcheux, J. P. Vairijoux, A. de Guibert, dans : Proceeding of LABAT 96, Varna, Bulgaria, 1996, p. 153.

[4] S. Laruelle, S. Grugeon-Dewaele, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, J. of Power Sources, 77 (1999) 83-89.

CORROSION DES ALLIAGES PbCa(0,08%)Sn(x%) EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE: INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE ET DE LA TENEUR EN ETAIN.

G.Bourguignon*, E.Rocca*, J.Steinmetz*, L.Torcheux**,

*LCSM-UMR 7555, Université Henri Poincaré Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy,

**CEAC, 5-7 allée des Pierres Mayettes, 92636 Gennevilliers.

INTRODUCTION

La présente étude décrit l'évolution de la corrosion en milieu acide sulfurique d'alliages PbCaSn, vieillis et survieillis à la suite d'un traitement thermique approprié. La teneur en calcium a été fixée à 0,08% en masse tandis que celle d'étain a été variable (0 ; 0,6 ; 1,2 ; 2%). Ce programme s'insère dans la continuité de travaux qui ont conduit à la mise en évidence d'une relation entre l'état métallurgique des alliages de plomb et leur sensibilité à la corrosion en milieu acide sulfurique, ainsi qu'à la compréhension du rôle joué par l'étain dans les mécanismes de passivation [1-4]. Ces résultats ayant été obtenus dans des conditions propres au fonctionnement des batteries destinées au véhicule électrique, décharge profonde et surcharge, nous avons cherché à étendre nos connaissances sur des alliages soumis à des traitements intermédiaires, susceptibles d'être rencontrés lors du stockage d'énergie d'origine photovoltaïque.

METHODES EXPERIMENTALES

Les alliages sont élaborés par fusion à 650°C dans un creuset en alumine, puis coulés dans un moule en cuivre de 3 mm d'épaisseur et plongé dans la glace. Les compositions choisies correspondent à Pb Ca(0,08%)Sn(x %) avec $x= 0,6 ; 1,2$ et 2. Ces alliages subissent un traitement thermique défini à partir de l'exploitation de leurs courbes TTT, afin de stabiliser leur structure dans un état "vieilli" ou "survieilli" [5]. Des carrés de 3cm*3cm sont polis au papier SiC jusqu'à la granulométrie 1200 puis la finition miroir est obtenue à l'aide d'un drap OP-Chem et d'une suspension de silice. Le montage électrochimique est un montage classique à 3 électrodes : l'électrode de travail, de 2,8 cm², est placée horizontalement au fond d'une cellule en Plexiglas, l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux Hg/Hg₂SO₄ saturé en K₂SO₄ ($E= 0,658$ V/SHE), et la contre électrode un disque de platine de plusieurs cm². La concentration de H₂SO₄ est fixée à 0,5 M. La cellule est reliée à un potentiostat type Tacussel PJT24-1 piloté par le logiciel Voltmaster.

La simulation des différents états de charges subis par l'électrode positive dans cette application est réalisée à l'aide d'essais potentiostatiques. Les échantillons sont polarisés pendant 5 jours à des potentiels simulant des conditions allant de la décharge profonde à la surcharge : 0,7 ; 0,9 ; 1,1 ; 1,3 ; 1,5 V/ Hg/Hg₂SO₄ saturée en K₂SO₄. Les sections métallographiques de l'interface grille-matière sont observées à la suite de cette polarisation par microscopie électronique à balayage.

RESULTATS

L'examen des produits de corrosion formés aux différents potentiels de polarisation met en évidence trois comportements remarquables de l'interface grille-matière.

Les potentiels simulant la décharge profonde (0,7V) et la décharge (0,9V).

Les couches de corrosion sont constituées de (figure 1):

- PbO recouvert d'une couche poreuse de PbSO₄ à 0,7V,
- PbO, "PbOx" ($1 < x < 2$), et PbSO₄ à 0,9V.

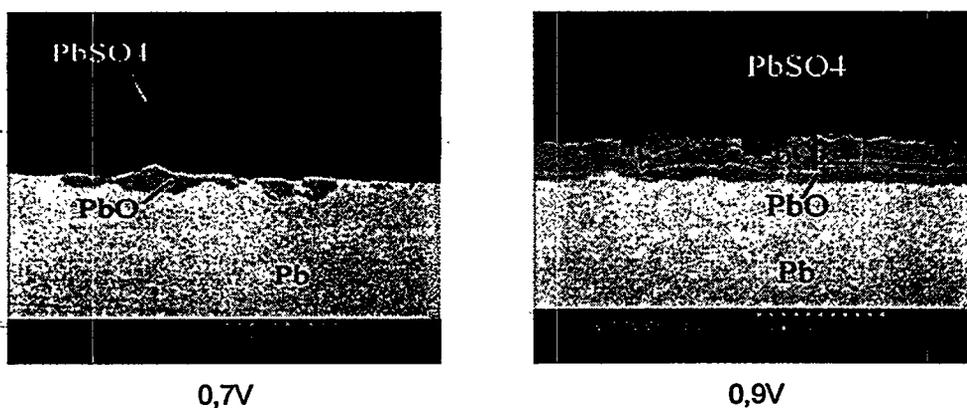


Figure 1: Métallographie d'un alliage PbCaSn(1,2%) après une polarisation de 5 jours à 0,7V et 0,9V dans H₂SO₄ 0,5M.

La passivation de l'interface est due à la croissance du monoxyde de plomb, PbO, qui se forme sous PbSO₄ à la suite d'une augmentation locale de pH [6], et qui est à l'origine de la perte prématurée de capacité (PCL).

A 0,7V, l'influence de la teneur en étain sur la croissance de la couche de PbO est confirmée, puisque les alliages contenant 2 % d'étain n'ont jamais de PbO dans leurs produits de corrosion (figure 2).

L'effet de l'étain sur les épaisseurs des oxydes reste évident à 0,9V, que ce soit pour PbO ou pour "PbOx", qui croît entre PbO et PbSO₄.

Enfin, l'ensemble de nos observations ne permet pas de conclure à l'influence de l'état structural de l'alliage sur sa résistance à la corrosion.

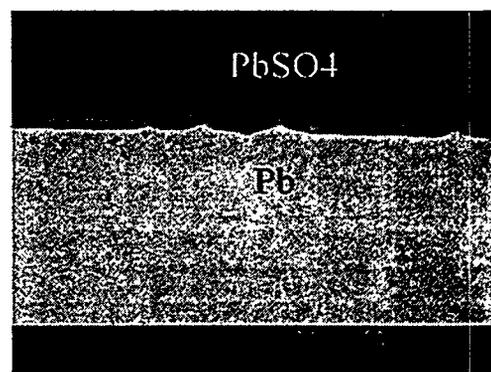


Figure 2: Métallographie d'un alliage PbCaSn(2%) après une polarisation de 5 jours à 0,7V dans H₂SO₄ 0,5M.

Les potentiels intermédiaires : 1,1V et 1,3V.

A ces potentiels, les couches de corrosion sont étonnamment minces (figure 3a) et difficilement analysables à la microsonde électronique. Il demeure que ce comportement est observé quelles que soient la nuance de l'alliage et sa structure. Nous avons eu recours à la chronopotentiométrie à intensité constante pour tenter de caractériser le film formé. Il contient majoritairement un oxyde riche en Pb^{IV} (figure 3b).

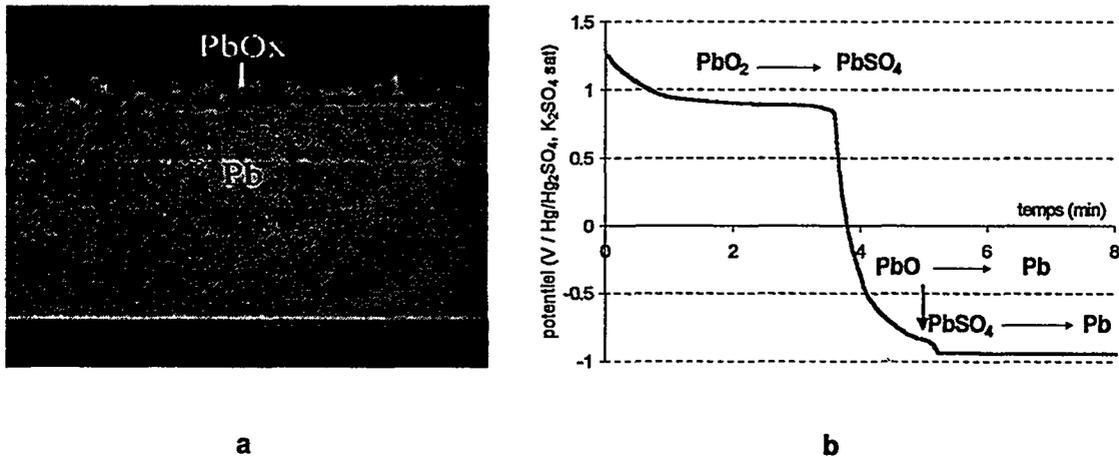


Figure 3 : a) Coupe métallographique de l'alliage PbCaSn(1,2%) après une polarisation de 5 jours à 1,3V dans H₂SO₄ 0,5M. b) Courbe de coulométrie à intensité constante de l'alliage PbCaSn(1,2%) sous un courant de réduction de -0,05mA/cm², suite à une polarisation de 10 heures à 1,3V dans H₂SO₄ 0,5M.

Le potentiel simulant la surcharge : 1,5V.

A ces potentiels, et quel que soit l'alliage, la corrosion est de type intergranulaire. Les fissures sont remplies de PbO₂ et une couche fine et continue de PbO les sépare du substrat métallique, à l'exception des alliages à 2% d'étain, où le monoxyde est absent (figure 4).

L'observation de la surface des alliages après dissolution de leurs couches d'oxydes révèle nettement l'influence de la structure de l'alliage sur sa tenue en corrosion dans des conditions de surcharge (figure 5). Il apparaît en effet que la structure survieillesse semble être associée à une corrosion uniforme du cœur du grain, qui s'ajoute à la corrosion intergranulaire précédemment mentionnée. Il faut également remarquer que c'est l'alliage le plus chargé en étain qui manifeste une plus grande sensibilité à ce phénomène.

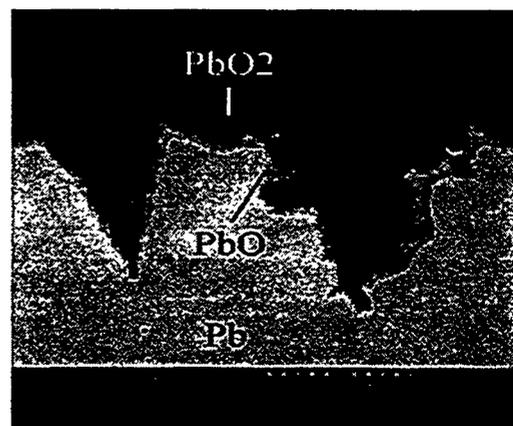


Figure 4 : Coupe métallographique d'alliage PbCaSn(1,2%) après une polarisation de 5 jours à 1,5V dans H₂SO₄ 0,5M.

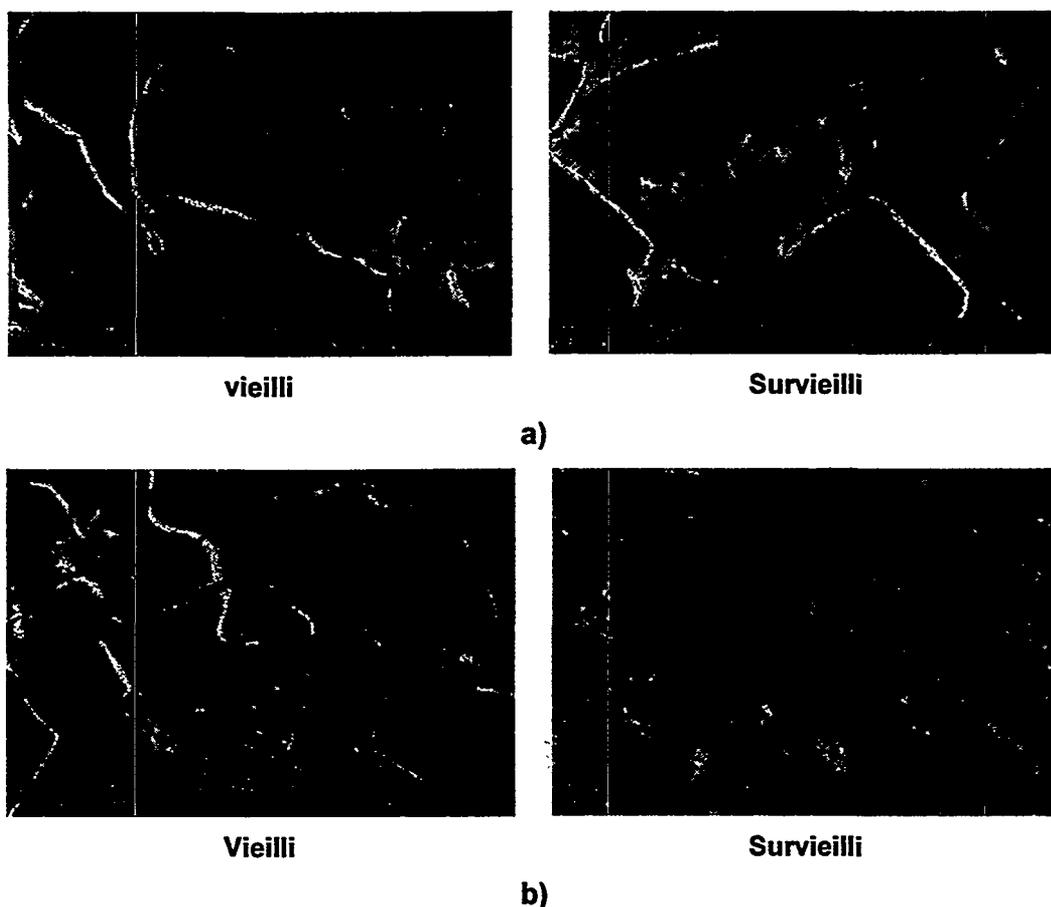


Figure 5 : *Faciès des surfaces des alliages a) PbCaSn(0,6%) et b) PbCaSn(2%) après dissolution des couches d'oxydes obtenues après 5 jours de polarisation à 1,5V dans H₂SO₄ 0,5M.*

CONCLUSIONS:

L'influence de la teneur en étain sur la tenue en corrosion a été mise en évidence pour tous les potentiels testés. L'augmentation de la concentration en étain permet de réduire la croissance de la couche de passivation responsable des pertes de capacité des batteries. Avec 2% d'étain, la couche de PbO est dans tous les cas supprimée. En outre, l'influence de la structure de l'alliage n'a été observée que dans les tests en surcharge lors desquels les alliages survieillis et fortement chargés en étain apparaissent plus sensibles à la corrosion. Enfin, il convient de souligner le comportement particulier de l'interface aux potentiels intermédiaires, comportement dont l'explication permettrait d'améliorer la gestion des batteries à usage photovoltaïque, les accumulateurs subissant souvent ces états de charge intermédiaires.

REMERCIEMENTS:

Les auteurs remercient l'ADEME pour leur soutien financier de cette étude (convention ADEME 9905057).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.Miraglio, L.Albert, A.El Ghachcham Amrani, J.Steinmetz and J.P.Hilger, *J. Power Sources*, **53**, 53 (1995).
- [2] N.Bui, P.Mattesco, P.Simon, J.Steinmetz, E.Rocca, *J. Power Sources*, **67**, 61 (1997).
- [3] E.Rocca, Thèse de l'U.H.P.Nancy I (France), 1999.
- [4] P.Steyer, Thèse de l'U.H.P.Nancy I (France), 1997.
- [5] J.P.Hilger, *J. Power Sources*, **72**, 184-188 (1998).
- [6] P.Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 331 (1973).

Comportement du PbO₂ dans un électrolyte gélifié en présence d'additifs.

M.Maja*, L.Solarino*, L.Torcheux**, J.P.Vaurijoux**, P. Lailier **

* Dpt. SMIC, Politecnico di Torino

** CEAC - Exide Europe

Résumé

Le comportement électrochimique de α et β PbO₂ en milieu d'acide sulfurique 5M en présence de SiO₂ et/ou d'acide phosphorique, a été évalué par mesures galvanostatiques et voltammétriques. Ces essais ont été suivis d'observations au microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats ont montré que la silice ne modifie pas la cinétique de réduction du bioxyde et que l'acide phosphorique limite considérablement l'oxydation du sulfate de plomb en PbO₂.

Introduction

Il est bien connu que le comportement des batteries au plomb change si dans l'électrolyte sont ajoutés des additifs comme la silice SiO₂ et l'acide H₃PO₄. La silice améliore le contact plaque-séparateur et diminue la stratification de l'acide en augmentant sa viscosité. L'acide phosphorique augmente la vie des batteries en durcissant les plaques et en réduisant la corrosion et la sulfatation des grilles, par contre il diminue leur capacité..

L'influence de l'acide H₃PO₄ a été étudiée depuis longtemps [1-14]. L'ensemble de ces travaux a été reporté dans un article rédigé par Voss [2]. Plusieurs travaux ont été dédiés au comportement anodique du plomb en présence de H₃PO₄ et aux caractéristiques des composés qui peuvent se former entre les ions plomb et les ions phosphates.

Malgré ces nombreux travaux il reste encore beaucoup d'incertitudes à lever afin de mieux comprendre le mécanisme d'action de ces additifs. Nous avons donc entrepris une série d'expériences dont l'objectif était d'étudier le comportement du bioxyde pur, électrodéposé sur or, en présence de SiO₂ et/ou d'acide phosphorique.

Conditions expérimentales

Les bioxydes α et β ont été électrodéposés en condition galvanostatiques sur une électrode d'or ayant une surface de 3.14 cm². La quantité de bioxyde déposé correspondait à une charge de 4500 mCcm⁻². La forme allotropique α a été obtenue à partir d'une solution de KOH 2N saturée avec PbO (10 mAcm⁻²), la forme allotropique β à partir d'une solution de PbNO₃ 0.15 N et HNO₃ 0.15N (100 mAcm⁻²). Après les électrodépositions les électrodes ont été lavées avec une solution d'acétate d'ammonium et eau distillée. Les dépôts ont été observés, avant et après les essais, au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les essais électrochimiques, réalisés à la température de 25°C, comprennent :

- Des décharges galvanostatiques du bioxyde effectuées à 1 mAcm⁻² jusqu'à un potentiel de 100 mV_{SSE} et suivies par des charges potentiostatiques à 1400 mV_{SSE}.
- Des voltammétries cycliques à balayage linéaire du potentiel entre 750 mV_{SSE} et 1400 mV_{SSE}, effectuées avec une vitesse de 1 mVs⁻¹.

Les électrolytes utilisés sont de l'acide sulfurique 5M contenant soit 50 mg/cc de SiO₂, soit 2.2% de H₃PO₄, soit 50 mg/cc de SiO₂ et 2.2% de H₃PO₄. La silice utilisée était obtenue au moyen d'un procédé à la flamme (CAB-O-SIL, H5).

Résultats

La charge électrique correspondante à la réduction du β PbO_2 est beaucoup plus grande de celle relative à la réduction de la forme α . En outre la première réduction du α et β PbO_2 , se produit à un potentiel beaucoup plus faible que le potentiel réversible du couple $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, fig.1 et 2.

Au moyen de mesures de potentiel a circuit ouvert on a pu établir que le déplacement du pic de réduction dans les voltammogrammes n'est pas du à une variation du potentiel chimique du bioxyde mais à une modification de la surtension. Il semble que le bioxyde électrodéposé soit moins réactif, car probablement passivé par une couche de sulfate qui se forme au contact de l'acide sulfurique.

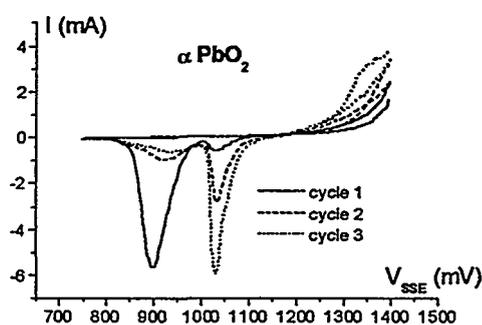


Fig. 1

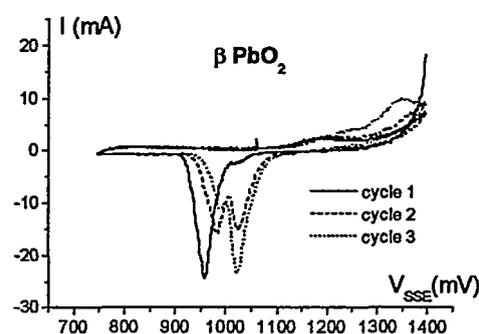


Fig. 2

Les observations au MEB ont montré que les cristaux du bioxyde formé par oxydation du sulfate sont bien différents, en forme et en taille, de ceux obtenus par électrodéposition. Les analyses au MEB ont indiqué aussi que les dépôts de la forme allotropique β PbO_2 sont plus poreux de ceux de la forme α . Après l'oxydation du sulfate la surface des électrodes est, dans tous les deux cas, recouverte par de petits cristaux de β PbO_2 qui, par conséquent, ont une réactivité plus grande que les cristaux électrodéposés. Ces constatations peuvent expliquer soit les différences entre la charge électrique mesurée pendant les réductions, soit la diminution de la surtension de décharge.

Influence de SiO_2

En présence de SiO_2 les courbes courant-tension ont la même allure que les courbes obtenues en utilisant l'acide sulfurique pur, fig. 3. On a noté seulement que la charge électrique, mesurée pendant les réductions dans l'électrolyte gélifié, est plus grande, surtout dans les premiers cycles, de celle mesurée pendant les réductions dans l'acide pur.

Donc la silice n'influe pas la cinétique des réactions qui intéressent la réduction du PbO_2 et l'oxydation du PbSO_4 . L'augmentation de la charge peut être due à l'influence de la silice sur les caractéristiques de la couche de sulfate qui se forme sur le PbO_2 .

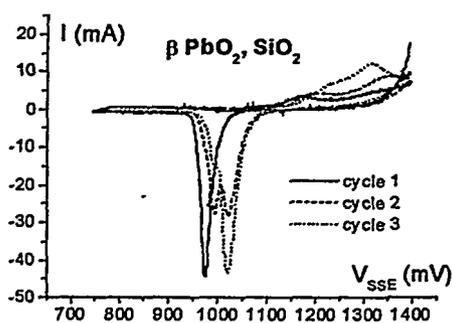


Fig. 3

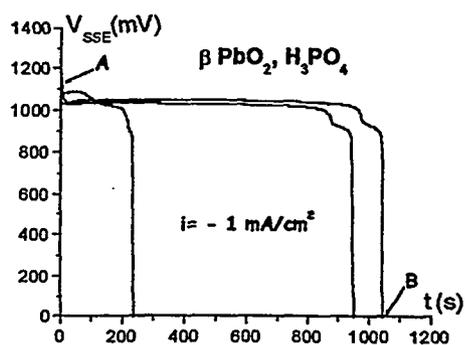


Fig. 4

Influence de H_3PO_4

En présence de l'acide H_3PO_4 on observe une importante diminution la charge électrique mesurée en cours de réduction, fig.4 et 5. Les voltammogrammes indiquent aussi que les pics de réduction apparaissent à un potentiel très voisin au potentiel de la première réduction, soit en présence, fig.5, soit en absence de SiO_2 . L'acide phosphorique influence donc de manière remarquable la cinétique des réactions du couple $PbO_2/PbSO_4$.

Afin de savoir si l'acide phosphorique modifie la réduction du bioxyde ou l'oxydation du sulfate nous avons effectué des cycles de réduction et d'oxydation en ajoutant l'acide phosphorique seulement après la première oxydation du sulfate (point A de la fig. 4) ou après la deuxième réduction (point B de la fig.4). Les oxydations, fig. 6-7, ont été faites en conditions soit galvanostatiques, fig.7, soit potentiostatiques, fig. 6.

Si on ajoute l'acide H_3PO_4 avant la réduction du bioxyde on n'observe aucune variation soit dans les voltammogrammes soit dans les courbes galvanostatiques, fig.4. L'effet de l'acide ne devient visible qu'après l'oxydation du sulfate, fig.6-7. Ces figures

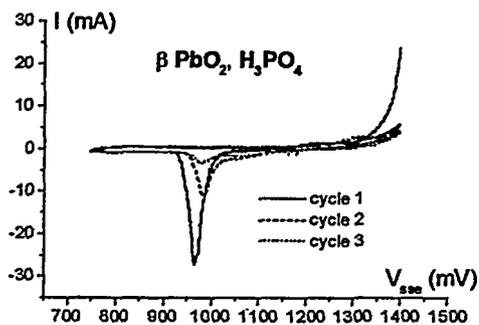


Fig. 5

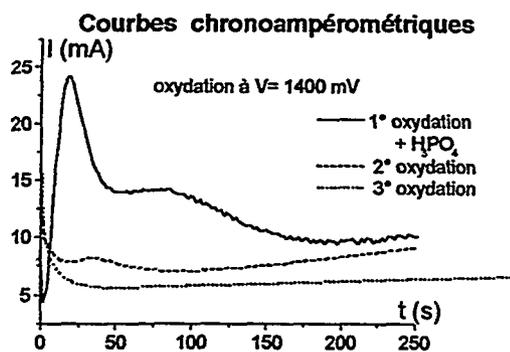


Fig. 6

montrent que la charge électrique relative à la formation de PbO_2 diminue jusqu'au zéro pendant le cyclage. Cette constatation est confirmée par les observations au MEB Par conséquent, après quelques cycles de réduction et d'oxydation entre 700 et 1500 mV/SSE, l'électrode devient passive bien que son potentiel à circuit ouvert est celui du couple $PbO_2/PbSO_4$. C'est donc l'oxydation du sulfate en PbO_2 qui semble être limitée.

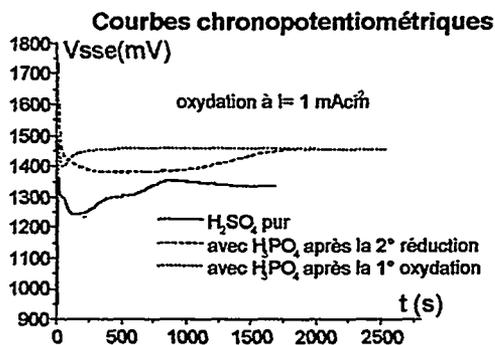


Fig. 7

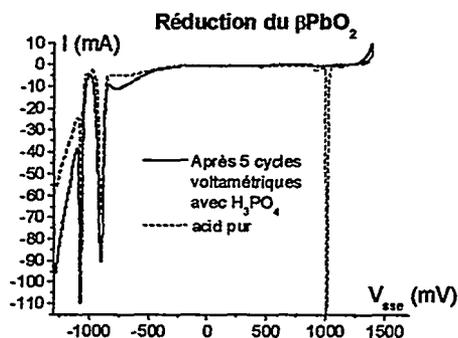


Fig. 8

Le comportement électrochimique de l'électrode passive a été étudié en faisant des essais potentiodynamiques (1 mVs^{-1}) soit en réduction entre 1400 mV/SSE et -1300 mV/SSE , soit en oxydation entre 1400 mV/SSE et 1700 mV/SSE . Les résultats sont reportés dans les figures 8 et 9.

La fig. 8 est relative à la réduction des composés qui recouvrent la surface de l'électrode. Les voltammogrammes montrent deux pics de réduction, à -900 mV/SSE et à -1100 mV/SSE . Le premier pic peut être attribué à la réduction de sulfates basiques de plomb et le deuxième à la réduction du sulfate.

La fig. 9 est relative à l'oxydation. Il semble que sur l'électrode il y a seulement le dégagement d'oxygène qui intervienne. L'influence de la couche passivante se manifeste avec une sensible augmentation de la surtension d'évolution du gaz.

Pour compléter l'étude nous avons effectué des essais sur des alliages Pb-Ca-Sn et Pb-Sb. Les résultats ont conduit aux mêmes conclusions : la quantité de bioxyde qui se forme sur les alliages anodisés en présence de l'acide phosphorique est beaucoup plus petite de celle formée dans l'acide sulfurique pur, fig.10.

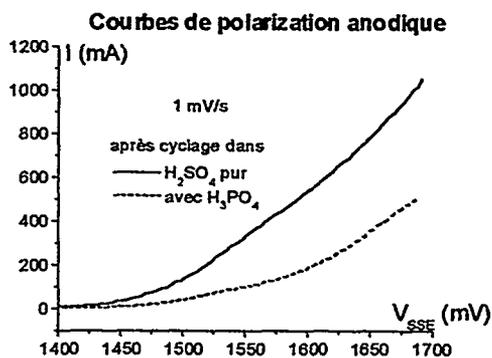


Fig. 9

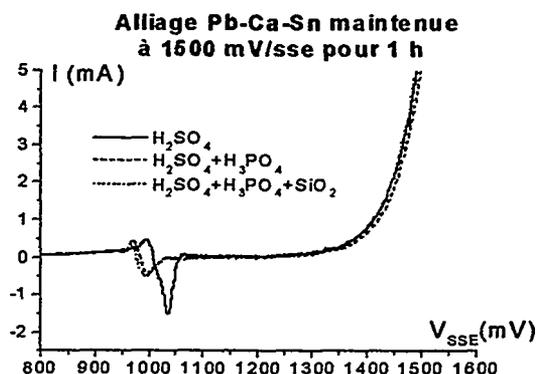


Fig. 10

Conclusions

Les réductions galvanostatiques des deux formes allotropiques du PbO_2 a mis en évidence que la quantité d'électricité obtenue pour le β PbO_2 est presque trois fois plus grande de celle mesurée pendant le cyclage du α PbO_2 . Considérant la morphologie des

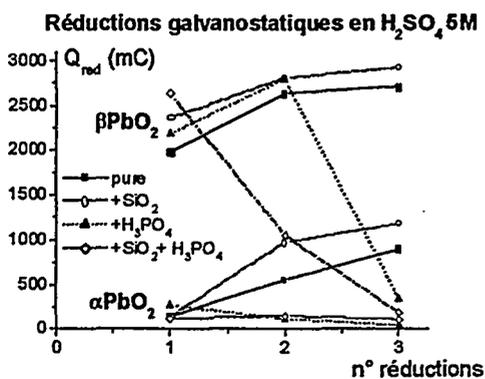


Fig. 11

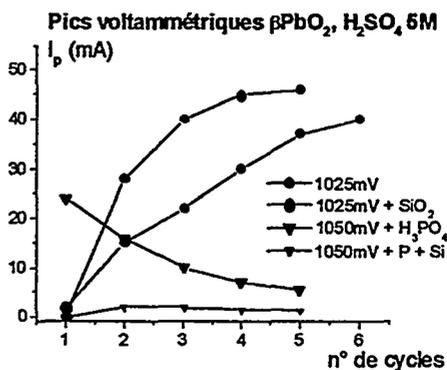


Fig. 12

électrodes, on peut raisonnablement attribuer ces différences de comportement aux variations de la surface active.

La silice (SiO_2), ajouté à l'acide sulfurique facilite la réduction du PbO_2 . Cependant, cette influence diminue avec le nombre des cycles, fig.11-12. Ce résultat peut être interpréter par une progressive modification de la surface des électrodes qui évolue vers des situations stationnaires.

L'acide phosphorique ajouté à l'acide sulfurique diminue les courants de réduction du PbO_2 , que l'électrolyte soit gélifié par la silice ou non, fig.11-12. Ce phénomène est du principalement à l'oxydation limitée du sulfate de plomb en PbO_2 . Après quelque cycle d'oxydation et de réduction en présence de l'acide phosphorique l'électrode de PbO_2 devient complètement passive.

Cette étude n'épuise pas l'argument en ce qui concerne la silice il doit encore être éclairci son influence sur la couche de sulfate. Au regard de l'acide H_3PO_4 , la nature des espèces qui passent l'électrode et qui se réduisent seulement à potentiels beaucoup plus négatifs (-900 mV/ SSE) est encore inconnue, ces espèces conduisant, à potentiel positif (>1100 mV/ SSE), uniquement au dégagement de l'oxygène.

Littérature

1. M.Kugel, DRP 480, 149, (1926/1927).
2. E.Voss, Journal of Power Sources **24**, 171, (1988).
3. H.Bode and E.Voss, Electrochem. Acta, **6**, 11, 1962.
4. H.Bode Lead Acid batteries, Electrochemical Society series, Whyte-Intersc.Pub., 1977.
5. S.Tudor, A.Weisstuch and S.H.Davang, J. Electrochemical Technology, **4**, 406, (1966).
6. J.P.Carr and N.A.Hampson, J.Electroanal.Chem. **28**, 65, (1970).
7. R.F.Amile and T.A.Berger, J.Electroanal.Chem. Interfacial Electrochem., **36**, 427, (1972).
8. K.R.Bullock and D.H.McClelland, J. Electrochemical Soc., **123**, 327, (1976).
9. K.R.Bullock and D.H.McClelland, J. Electrochemical Soc., **124**, 1478, (1977).
10. K.R.Bullock, J. Electrochemical Soc., **126**, 360, (1979).
11. K.R.Bullock, J. Electrochemical Soc., **126**, 1848, (1979).
12. A.Laitinen and N.H.Watkins, J. Electrochemical Soc., **123**, 804, (1976).
13. W.Visscher, Journal of Power Sources **1**, 257, (1977).
14. S.Sternberg, A.Mateescu and V.Branzoi, L.Apateanu Electrochem. Acta, **32**, 349, (1987).

Développement d'une batterie au plomb améliorée

F. LAROUDIE, P. GAGNOL, S. BERRY, J. ALZIEU

EDF - Division R&D
Site des Renardières
77818 MORET sur LOING Cedex

Introduction

L'impact de l'application d'une contrainte mécanique élevée (de l'ordre du bar) perpendiculairement aux plaques d'une batterie au plomb fait aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches dans le monde. Sur ce thème, EDF mène actuellement un projet qui s'appuie sur des résultats brevetés obtenus dans les années 80 par le Laboratoire de Génie Electrique de Paris (UA 127 du CNRS). L'objectif final du projet est le développement d'un prototype présentant une énergie massique de 50 Wh/kg et une durée de vie supérieure à 1000 cycles.

I. Prototypes réalisés

Deux catégories de prototypes ont été réalisées : des prototypes dits « industriels », fabriqués par les constructeurs sur leur chaîne de fabrication et des prototypes dits « labo » fabriqués à EDF à partir de plaques industrielles.

Les prototypes se distinguent des témoins commerciaux au niveau de :

- la nature et la disposition des séparateurs,
- la formulation de pâte pour la fabrication des plaques,
- la composition de l'électrolyte,
- la mise en œuvre d'un dispositif de compression.

I.1. Les prototypes « industriels »

Nous avons choisi de travailler à partir de batteries commerciales couvrant une gamme très large :

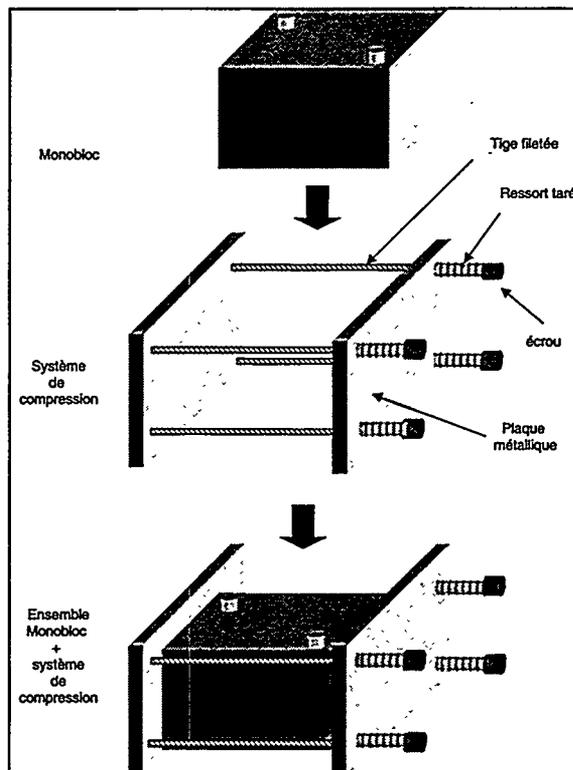
- Batteries A : batteries de traction 6 V, 240 A.h
- Batteries B : batteries de démarrage « durci » pour poids-lourds 140 Ah : ce type de batterie est intermédiaire entre les batteries de traction et les batteries de démarrage voiture ; en ce sens, elles ont des capacités de cyclage notable (de l'ordre de 250 cycles profonds)
- Batteries C : batteries de démarrage 55 Ah

Les prototypes sont dérivés des batteries de référence ci-dessus ; ils sont donc de 3 types :

- Prototypes A : prototypes 6 V de technologie « ouvert », dérivés des batteries A
- Prototypes B : prototypes 6 V de technologie « ouvert », dérivés des batteries B
- Prototypes C : prototypes 12 V de technologie « ouvert », dérivés des batteries C

Ces différents prototypes sont ensuite comprimés (cf.figure 1) à EDF avec des pressions de 0,5 à 1 bar avant essais.

Figure 1. Schématisation du système de compression des prototypes



I.2. Les prototypes « labo »

Il s'agit d'éléments 2 V réalisés à EDF à partir de plaques industrielles identiques à celles utilisées dans les prototypes B. Ces prototypes se distinguent des prototypes B par le mode de transmission de la contrainte appliquée aux plaques.

II. Essais effectués

Les essais réalisés à EDF consistent en deux phases :

- Phase de stabilisation : 10 cycles charge-décharge au régime C/10
- Phase de caractérisation et de vieillissement : succession de cycles profonds charge-décharge en faisant varier le régime de décharge de la manière suivante : C/20, C/10, C/5, C/2, C, C, C/2, C/5, C/10, C/20, C/20, etc ... jusqu'à la fin de vie des batteries.

En complément, des essais de vieillissement accéléré sont en cours. Il s'agit de cycles charge-décharge, les batteries étant plongées dans un bain thermostaté à 47 °C.

Le cyclage comprend :

- a) une décharge au régime 0,3 C₁₀ jusqu'au seuil de 1,75 V/élément,
- b) une recharge au régime 0,25 C₁₀ avec un coefficient de recharge égal à 1,3 fois la capacité obtenue en décharge au cycle précédent, sans limitation de tension.

III. Résultats obtenus

Les principaux résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1 ci-après. Les performances des prototypes sont comparées à celles des batteries commerciales correspondantes mesurées selon la même procédure (décrite au chapitre II).

Tableau 1. Principaux résultats obtenus

Prototypes	Pression appliquée	Performances (énergie massique aux différents régimes de décharge) par rapport aux batteries « standards » correspondantes				
		C/20	C/10	C/5	C/2	C
Prototype A	1 bar	+ 6 %	+ 8 %	+ 12 %	+ 15 %	+ 17 %
Prototype A	0 bar	0	0	0	0	0
Prototype B	1 bar	+ 10 %	+ 6,5 %	+ 14,5 %	+ 13,5 %	+ 14,5 %
Prototype C	1 bar	-	-	-	-	-
Proto « labo » n° 1	0,5 bar	+ 31 %	+ 36 %	+ 44 %	+ 48 % (33 Wh/kg)	+ 31 % (23 Wh/kg)
Proto « labo » n° 2	0,5 bar	+ 40 % (45 Wh/kg)	+ 43 % (43 Wh/kg)	+ 45 % (40 Wh/kg)	+ 41 %	+ 8 % *

Légende :

- : de -5 % à -10 %

0 : de -5 % à +5%

* Ce faible chiffre est lié à des problèmes de connectique se manifestant aux forts régimes de décharge

Commentaires :

Les résultats obtenus montrent qu'aucune amélioration des performances n'est obtenue dans le cas des prototypes C. Ce résultat est vraisemblablement dû à une mauvaise transmission de la contrainte mécanique appliquée aux bacs et à un montage inadéquat des faisceaux dans les bacs.

Concernant les prototypes A, une augmentation de l'énergie massique de + 6 % à + 17 % est observée. L'influence de la compression a été clairement mise en évidence : le prototype A non comprimé (pression = 0 bar dans le tableau) présente des performances inférieures au prototype comprimé.

Concernant les prototypes B, les résultats, en terme d'énergie massique, sont similaires à ceux obtenus sur les prototypes A (augmentation de l'énergie massique de 6,5 % à 14,5 %). En revanche, les prototypes « labo », fabriqués avec les mêmes plaques que les prototypes B montrent des performances nettement supérieures. En ce qui concerne la durée de vie, les essais sont en cours. Les premiers résultats obtenus indiquent que la durée de vie des prototypes B est supérieure à celle de la batterie standard correspondante (150 cycles de vieillissement accéléré, essai en cours, contre 100 cycles, arrêt de l'essai¹).

¹ Il s'agit de cycles de vieillissement accéléré ; le facteur d'accélération est estimé à 2,5.

Conclusion

Ces premiers résultats sont très prometteurs et ont permis de démontrer l'applicabilité des résultats CNRS sur des produits proches de produits industriels.

Les batteries au plomb développées dans le cadre de ce projet sont susceptibles de concerner l'ensemble des batteries industrielles utilisées en cyclage, notamment le marché de la traction et celui des énergies renouvelables. Par ailleurs, il est important de noter que dans le domaine du démarrage automobile, la tendance actuelle va vers l'utilisation de batteries de tension plus élevée (42 V) aptes à fonctionner en cyclage (pour permettre l'utilisation d'accessoires électriques de plus en plus nombreux et consommateurs d'énergie). La batterie au plomb améliorée est un candidat pour ce marché à très fort potentiel.

Etude et amélioration de supercondensateurs carbone-carbone

Pierre-Louis TABERNA, Patrice SIMON, Jean-François FAUVARQUE
Laboratoire d'Electrochimie Industrielle
2, rue Conté
75 003 Paris
Tél. : 01.40.27.24.20 FAX : 01.40.27.26.78
e-m@il : pltaberna@caramail.com

Introduction

Dans le monde des générateurs, le supercondensateur se démarque par son aspect 'hybride' : il se situe en terme de puissance et de l'énergie spécifique entre le condensateur diélectrique et les accumulateurs. Il en existe trois types (à base d'oxyde métalliques, à base de polymères conducteurs électroniques, et à base de charbons activés).

Seuls les supercondensateurs à base de charbons activés (d'origine végétale généralement) ont donc été choisis pour leur faible coût et leur facilité de mise en œuvre.

Les limitations

Les performances d'un supercondensateur peuvent être définies par son énergie spécifique en Wh /kg ($1/2 CU_{-} /$ masse du module), sa puissance spécifique en W/kg ($P_{max} = U_{-} / 4R /$ masse du module), et sa constante de temps en seconde ($\tau = RC$). Pour optimiser ces différentes caractéristiques il est nécessaire d'améliorer : les caractéristiques physico-chimiques des charbons, la conductivité de l'électrolyte et son domaine d'électroactivité, ainsi que la stabilité des collecteurs de courant.

1. L'électrolyte

Il est indispensable de travailler en milieu organique, ceci afin de travailler dans un domaine de potentiel suffisamment confortable (>1 V des milieux aqueux). L'Electrolyte sélectionné est un mélange de solvants (EC, PC, AN) et un sel d'ammonium 1 M (NEt_4BF_4). Ce mélange de solvants permet de profiter des différentes qualités de ses constituants. Une bonne constante diélectrique et une bonne stabilité en température assurée par EC et PC (respectivement 95 et 248 °C, 64 et 241°C), et un bon pouvoir mouillant apporté par la faible viscosité de l'AN (3,4 mps à 20 °C).

2. Le charbon actif

Une étude a été entreprise en vue de choisir le charbon proposant les meilleures capacités de stockage, tout en conservant une bonne conductivité. Plusieurs tests effectués sur un panel d'échantillon de charbons, ont permis de retenir un charbon présentant une bonne capacité massique (130 F/g) ainsi qu'une faible résistance surfacique ($3,1 \Omega.cm^{-1}$). Ces résultats sont à comparer avec notre charbon témoin Norit SX Ultra (80 F/g et $4 \Omega.cm^{-1}$).

N.B. : Ces mesures ont été réalisées sur des cellules étalons (AN, NEt_4MeSO_3 1,7 M, mousse de nickel, 50 μm de séparateur PE, 25°C).

3. Le collecteur de courant

L'aluminium est le matériau qui a été sélectionné pour les qualités suivantes :

- ◆ Une faible densité (2,70 g/cm³).
- ◆ Des tensions de fonctionnement envisageable supérieures à 2 V voire jusqu'à 3 V

Cependant son importante résistance d'interface (alumine), ainsi que sa forte sensibilité aux traces d'eau (corrosion, passivation), font qu'il apparaît important d'essayer d'obtenir une couche passivante conductrice électronique, ceci pour obtenir une plus faible résistance de cellule et une

bonne stabilité électrochimique. Actuellement au LEI du CNAM un traitement de surface a permis de d'améliorer notablement les qualités de notre aluminium :

- ◆ Une meilleur cyclabilité de nos cellules à 2,7 V
- ◆ Une plus faible résistance de cellule ($6 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ pour l'aluminium traité contre $8 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ pour l'aluminium non traité)
- ◆ Un bon comportement en impédance électrochimique proche du modèle de capacité en série avec une résistance

N.B. :Tous ces résultats ont été étudiés sur des cellules constituées de deux électrodes de 4cm^{-1} (collecteur en aluminium, pâte de charbons actifs et de liants organiques), un électrolyte organique (EC, PC, AN et NEt_4BF_4 1 M), un séparateur en PE de $50 \mu\text{m}$.

Conclusion

Des progrès ont été réalisés sur nos supercondensateurs, une meilleure cyclabilité, une plus faible résistance. Cependant, d'autres traitements sont à l'étude afin d'améliorer encore nos caractéristiques, de plus un meilleur contrôle de la quantité d'eau permettra d'améliorer notablement la durée de vie de nos systèmes.

LISTE DES CONFÉRENCES

OPTIMISATION DES MATERIAUX D'ELECTRODES POSITIVES POUR ACCUMULATEURS LI-ION
C. DELMAS – *ICMC Bordeaux*

BATTERIE LITHIUM-ION : AMELIORATION DU SYSTEME ELECTROCHIMIQUE
Ph. BIENSAN, S. BARUSSEAU, S. HERREYRE, C. JEHOULET, J.P. PERES, C. SIRET, B. SIMON -
SAFT Bordeaux

INSERTION ELECTROCHIMIQUE DU LITHIUM DANS LE COMPOSE A STRUCTURE RAMSDELLITE
 $Li_2Ti_3O_7$: INFLUENCE DU BROYAGE DES PARTICLES ET COMPORTEMENT EN CYCLAGE
C. BÓNKHE, J.L. FOURQUET - *LF.UPRES*, N. RANDRIANANTOANDRO - *LPEC Le Mans*, T. BROUSSE, O. CROSNIER -
LGM EP Nantes

LA SUBSTITUTION PARTIELLE DU MAGNESIUM AU NICKEL : UNE AMELIORATION DE LA
STABILITE DU SYSTEME $Li/LiNiO_2$ EN CYCLAGE
C. POUILLERIE, L. CROGUENEC, C. DELMAS – *ICMC Bordeaux*, F. PERTON, Ph. BIENSAN, J.P. PERES,
M. BROUSSELY – *SAFT Bordeaux*, P. WILLMANN – *CNES Toulouse*

OXYDES DE METAUX DE TRANSITION INSERANT LE LITHIUM A 3 VOLTS
D. GUYOMARD, V. LEGAGNEUR, E. POTIRON, A. LE GAL LA SALLE, A. VERBAERE, Y. PIFFARD
INSTITUT DES MATERIAUX JEAN ROUXEL Nantes

ANALYSE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES MECANISMES D'INSERTION DE LITHIUM
DANS DES MATERIAUX ANODIQUES POUR BATTERIES LITHIUM-ION
J. CHOUVIN, R. DEDRYVERE, P.E. LIPPENS, J. OLIVIER-FOURCADE, J.C. JUMAS – *LAMMI Montpellier*,

NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE NEGATIVE POUR BATTERIE A IONS LITHIUM
P. FRAGNAUD, T. BROUSSE, O. CROSNIER, J. SANTOS-PENA, D.M. SCHLEICH – *LGM Polytechnique Nantes*, X. DEVAUX
– *LPM Ec. Mines Nancy*

LES HYDRURES METALLIQUES, ELECTRODES NEGATIVES DES BATTERIES NICKEL/HYDRURE
(Ni/MH) – A. PERCHERON-GUEGAN – *LCMTR Thiais*

EFFET DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT SUR LES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES
D'ALLIAGES HYDRURABLES AB5 SURSTOECHIOMETRIQUES A FAIBLE TENEUR EN COBALT
C. AUDRY, O. ARNAUD, P. BERNARD B. KNOSP – *SAFT Bordeaux*, Y. CHAMPION, L. MAZEROLLES, P. OCHIN –
CECM Vitry

AMELIORATION PAR ADDITION DE BISMUTH DES PERFORMANCES DE L'ELECTRODE A
HYDROXYDE DE NICKEL, ELECTRODE POSITIVE DES BATTERIES Ni/Cd et Ni/MH
V. PRALONG, A. DELAHAYE-VIDAL, B. BEAUDOIN, J.M. TARASCON – *L.R.C.S. Amiens*

REPOSE CINETIQUE D'ELECTRODES NEGATIVES POUR BATTERIES NICKEL-HYDRURE :
APPROCHE STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE
M. LATROCHE, A. PERCHERON-GUEGAN – *LCMTR Thiais*, Y. CHABRE – *LSP UJF St Martin d'Herès*

SOURCES D'ENERGIE POUR TELEPHONES PORTABLES
X. ANDRIEU, J.M. BERTELLI, C. ROUVERAND – *ALCATEL*

ETUDE IN SITU DU FONCTIONNEMENT D'UN SUPERCONDENSATEUR PAR
MICROSPECTROSCOPIE RAMAN CONFOCALE
F. BONHOMME, J.L. BRUNEEL, J. GRONDIN, J.C. LASSEGUES, L. SERVANT – *LPCM Bordeaux*

AMELIORATION DU COMPORTEMENT CAPACITIF DE MATERIAUX D'ELECTRODE A BASE DE POLY(3-4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)

H. RANDRIAMAHAZAKA, V. NOËL, F. TRAN VAN, C. CHEVROT – *LPME Cergy-Pontoise*

SPECIFICITES DES MOYENS DE STOCKAGE APPLIQUES A L'AUTOMOBILE

D. PORCELLATO, W. BOGEL, M. NERI – *GIE PSA/RENAULT*

STOCKAGES ELECTROCHIMIQUES DE PUISSANCE ADAPTES AUX TRANSPORTS EN COMMUN

F. BADIN – *INRETS Villeurbanne*

ETUDE ET REALISATION DE SUPERCONDENSATEURS DE PUISSANCE CARBONE/CARBONE A ELECTROLYTE ORGANIQUE

J.F. SARRAU, P.LAILLER - *CEAC-EXIDE Gennevilliers*, P.SIMON, J.F. FAUVARQUE – *LEI-CNAM Paris*

ETUDE ET REALISATION DE SUPERCONDENSATEURS DE PUISSANCE CARBONE / CARBONE A ELECTROLYTE ORGANIQUE

J.F. SARRAU, P.LAILLER – *CEAC Gennevilliers*, P.SIMON, J.F. FAUVARQUE – *LEI-CNAM Paris*

SUPERCONDENSATEUR CARBONE/CARBONE A ELECTROLYTE

C. JEHOULET, L. MOREAU, B. PICHON, D. ROCHARD, D. CESBRON, A. CHAILLET, F. LE NAY – *SAFT Bordeaux*

APPLICATIONS DES POLYMERES CONDUCTEURS AUX SUPERCONDENSATEURS

A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, *CNAM, Laboratoire d'Electrochimie Industrielle, Paris*

J.F. Sarrau et P. Lailier, *CEAC-EXIDE, Gennevilliers*

ELECTROCHEMICAL STORAGE R&D IN EUROPE

Dr W. BORTHWICK – *Commission Européenne DG Recherche et Développement Technologique*

ACCUMULATEURS AU PLOMB ACIDE POUR LES APPLICATIONS 36/42 V

B. JACQ, J.P. DOUADY – *CEAC-EXIDE Gennevilliers*

EVOLUTION DES BATTERIES PLOMB ACIDE DE TECNOLOGIES AVANCEES POUR LES APPLICATIONS STATIONNAIRES D'AUJOURD'HUI ET DE DEMAIN

X. MUNERET, P. LENAIN, G. BONDUELLE - *HAWKER OLDHAM Arras*

CARACTERISATION D'UN MODE ALTERNATIF DE MAINTIEN DE CHARGE POUR DES BATTERIES DE SECOURS : COMPARAISON DES MODES INTERMITTENT ET DE FLOATING

E. ROSSINOT, C. LEFROU – *LEPMI Grenoble*, J.P. CUN – *MGE UPS St Ismier*

NOUVELLE FORMULATION D'ELECTROLYTE DES BATTERIES PLOMB ACIDE POUR LES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES

L. TORCHEUX, P. LAILLER - *CEAC-EXIDE Gennevilliers*, L. SOLARINO, N. PENAZZI, M. MAJA – *DSMIC Torino*

UTILISATION DES BATTERIES PLOMB ACIDE POUR LES APPLICATIONS DE TRACTION DE TYPE VEHICULE ELECTRIQUE OU VEHICULE HYBRIDE

P. LENAIN, X. MUNERET, J.P. SMAHA - *HAWKER OLDHAM Arras*

PERFORMANCES ET PERSPECTIVES DES ACCUMULATEURS LITHIUM-POLYMERE

S. LASCAUD, E. BAYET – *EDF Les Renardières*, M. DESCHAMPS, D. MARGINEDES –

BOLLORE TECHNOLOGIES Quimper

P. ANGOT, M. BARRAULT, C. DURAND-SCHMUTZ - *SCHNEIDER ELECTRIC Grenoble*

LA TECHNOLOGIE PLASTIQUE A IONS LITHIUM : UN OUTIL ADAPTE A LA CARACTERISATION IN SITU

M. MORCRETTE - *L.R.C.S. Amiens*, Y. CHABRE - *LSP UJF St Martin d'Herès*, G. VAUGHAN - *ESRF Grenoble*

RESEAUX DE POLYMETHACRYLONITRILE PLASTIFIES, POUR BATTERIE LITHIUM-ION POLYMERE

F. ALLOIN, J. SAUNIER, J.P. BELIERES, M. MARECHAL, J.Y. SANCHEZ - *LEPMI Grenoble*

DERNIERES TENDANCES DE LA TECHNOLOGIE ET DES APPLICATIONS DES BATTERIES LITHIUM-ION

M. BROUSSELY - *SAFT Poitiers*, J.M. BODET, J.P. CITTANOVA - *SAFT BOrdeaux*

LES BATTERIES LITHIUM-ION : LA NOUVELLE GENERATION DE SOURCE D'ENERGIE POUR SATELLITES

J.P. PLANCHAT, J.P. SEMERIE, Y. BORTHOMIEU - *SAFT POITIERS*

MATÉRIAUX DE BASE I

OPTIMISATION DES MATERIAUX D'ELECTRODES POSITIVES POUR ACCUMULATEURS LITHIUM-ION

C. DELMAS

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux-CNRS
et Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux,
Av. Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac cedex (France).

INTRODUCTION

Les batteries lithium-ion, essentiellement basées aujourd'hui sur le système C-LiCoO₂, occupent une place de plus en plus grande sur le marché des accumulateurs portables. Les recherches sur la génération suivante de batteries lithium-ion sont extrêmement actives dans les laboratoires de recherches universitaires et industriels. Il s'agit d'améliorer les performances et de réduire les coûts. Ce dernier point est particulièrement important lorsque l'on désire développer de gros systèmes pour les véhicules électriques ou hybrides.

Parmi l'ensemble des couples qui ont été proposés, le carbone semble conserver l'avantage sur ses concurrents pour la prochaine génération de batteries. En ce qui concerne les matériaux d'électrodes positives deux familles de matériaux font l'unanimité des fabricants de batteries : les dérivés du spinelle LiMn₂O₄ et ceux de l'oxyde lamellaire LiNiO₂. Si l'avantage est à LiMn₂O₄ en matière de coût, les performances des dérivés substitués de LiNiO₂ lui confèrent un avenir certain pour la prochaine génération de batteries lithium-ion. Ceci conduit à de très nombreuses études des matériaux dérivés du nickelate de lithium afin d'optimiser ses propriétés.

La Fig. 1 représente le fonctionnement schématique d'une batterie lithium-ion en cyclage. Dans cette technologie, les ions lithium qui lors de la charge se désintercalent de l'électrode positive, s'intercalent directement dans le carbone ; le processus opposé a lieu lors de la décharge. Du point de vue des applications, les principaux critères auquel devra répondre le matériau d'électrode positive peuvent être résumés brièvement :

- grande capacité réversible

Le matériau devra présenter un grand domaine de composition en lithium, accessible dans le domaine d'électroactivité de l'électrolyte ; toutes les éventuelles modifications structurales devront être réversibles (ou ne devront pas affecter l'ensemble des propriétés). Cette capacité doit être délivrée à haut voltage, celui-ci restant aussi constant que possible, pour conduire à une énergie massique élevée.

- faible polarisation du système

Ceci nécessite une conductivité électronique et ionique élevée qui devra être maintenue à l'échelle macroscopique lors du cyclage. En conséquence, toute variation

importante des paramètres cristallins et donc de la taille des particules sera extrêmement préjudiciable car en modifiant les contacts intergranulaires elle peut entraîner une augmentation significative de l'impédance de l'électrode et à terme une réduction importante de la capacité cyclée. Un comportement analogue peut aussi être induit par des transitions cristallographiques.

- stabilité thermique à l'état oxydé

Les matériaux d'électrodes positives des batteries lithium-ion sont le plus souvent métastables lorsqu'ils sont partiellement désintercalés, leur décomposition en cas d'incident lors de l'utilisation des batteries peut conduire à des phénomènes thermiques important susceptibles de nuire à la sécurité des systèmes. Ce point est d'une importance capitale et suscite de très nombreuses recherches.

- optimisation des capacités irréversibles

Tout les matériaux d'électrodes positives ou négatives présentent des capacités irréversibles qui doivent être aussi faibles que possible afin de ne pas pénaliser la capacité massique de la batterie. Par ailleurs les capacités irréversibles des deux électrodes doivent être particulièrement bien adaptées l'une à l'autre afin de permettre une optimisation de la batterie.

- stabilité en cyclage à long terme, coût, disponibilité, aspect environnemental...

Toutes ces caractéristiques sont triviales mais d'une importance capitale si l'on désire développer un système commercialisable.

Cette énumération non exhaustive de propriétés montre que le chemin à parcourir entre un matériau potentiel et un système réel est particulièrement long et tortueux. A chaque pas de nombreuses études fondamentales sont nécessaires et les résultats juste acquis sont très souvent remis en questions. Parmi l'ensemble des travaux qui ont été réalisés dans le cas du système Li_xNiO_2 , certains exemples seront présentés dans la suite. Ils montreront quel a été le

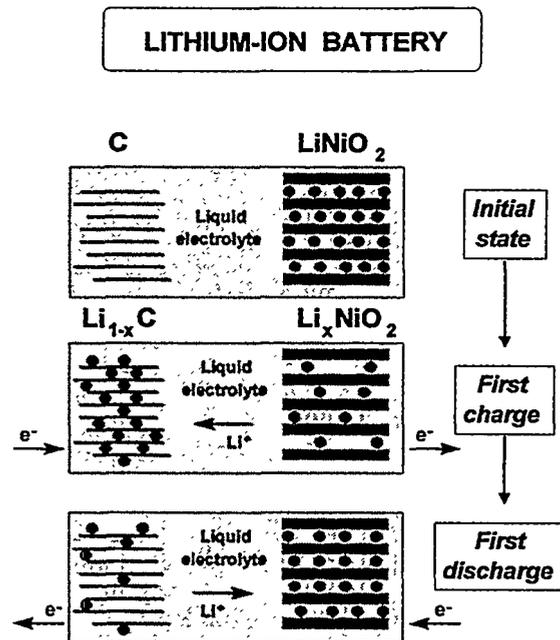


Figure 1

Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

cheminement qui a permis au fil des recherches d'obtenir un matériau particulièrement bien optimisé.

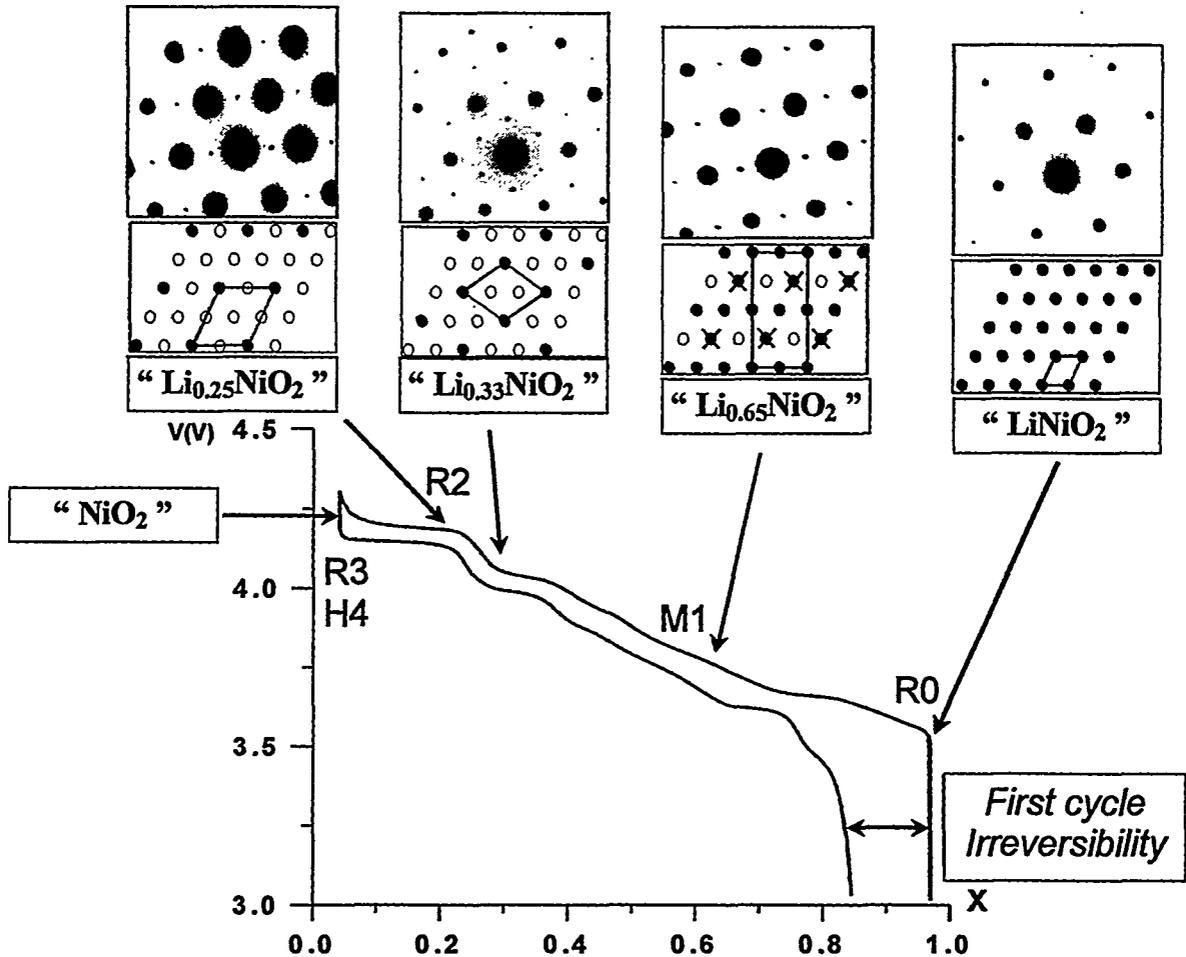


Figure 2

Transitions de phases induites par la désintercalation et l'intercalation du lithium dans LiNiO_2

LE SYSTEME Li_xNiO_2

La Fig. 2 représente la courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{NiO}_2$ et lui associe les diverses transitions de phases induites par la réaction de désintercalation (intercalation) du lithium. La première difficulté qui a du être surmontée concernait les problèmes de non-stoechiométrie du matériau de départ. En effet ce matériau présente toujours un léger excès de nickel conduisant à la composition $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Les z ions nickel excédentaires sont localisés dans le site du lithium ; ils ont un effet dramatique sur le comportement électrochimique. Leur oxydation à l'état trivalent lors de la charge de la batterie produit une contraction locale de la structure qui empêche cinétiquement la reintercalation du lithium lors de la décharge suivante et conduit à une perte irréversible de capacité. L'optimisation des conditions de synthèse a permis d'obtenir (à l'échelle industrielle) des matériaux ayant une

électrochimique est limité au domaine de composition $0.35 < x < 0.90$ la perte de capacité en cyclage est modérée. Si un trop fort taux de lithium est désintercalé, les phases notées R3 et H4 sur la Fig. 2 sont impliquées dans le processus. Bien que le caractère lamellaire des structures soit conservé le paramètre hexagonal de ces matériaux subit une très forte contraction qui induit des phénomènes de décohésion dans l'électrode et provoque une chute rapide de la capacité.

Un autre inconvénient majeur du système Li_xNiO_2 résulte de la très forte instabilité thermique du matériau à l'état désintercalé qui empêche de répondre aux normes de sécurité.

Pour remédier à l'ensemble de ces problèmes de nombreux travaux visant à améliorer les propriétés du matériau par substitution cationique ont été entrepris.

LES SYSTEMES SUBSTITUES $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$

Parmi les diverses substitutions celle du cobalt, qui a été l'une des premières à être réalisée, est certainement la plus bénéfique puisque les matériaux considérés aujourd'hui contiennent toujours un taux non négligeable de cobalt. Les ions Co^{3+} , par leur petite taille, induisent une contraction des feuillets $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ qui provoque une déstabilisation des ions nickel divalents. Il est ainsi possible d'obtenir de façon très aisée des matériaux présentant une structure lamellaire quasi-idéale. Les phases substituées au cobalt présentant une capacité irréversible minime et une très faible polarisation, ont une capacité réversible notablement améliorée. Toutefois les performances en cyclage longue durée et la stabilité thermique à l'état oxydé sont insuffisantes pour une application réelle.

Les travaux initialement réalisés par Ohzuku sur la substitution de l'aluminium au nickel ont permis de montrer que la décomposition thermique des phases délithiées se produisait à plus haute température et de façon moins violente en présence d'aluminium. Toutefois les performances électrochimiques (capacité et polarisation) sont significativement diminuées. Il en résulte que la substitution de l'aluminium au nickel doit être couplée à celle du cobalt pour optimiser simultanément les propriétés thermiques et électrochimiques.

La stabilité de la capacité durant un cyclage de longue durée est aussi une propriété essentielle du point de vue des applications. Il semble que les phénomènes de décohésion interparticulaire en cyclage jouent un rôle prépondérant dans le vieillissement des électrodes. Pour atténuer ces contraintes il faut minimiser les variations dimensionnelles des particules lors des processus de désintercalation et de réintercalation du lithium. La substitution du magnésium au nickel permet d'atteindre cet objectif. Une étude systématique des phases partiellement substituées au magnésium a montré que dans le matériau initial les ions Mg^{2+} occupent les sites du lithium préférentiellement aux ions Ni^{2+} et que lors du cyclage les ions Mg^{2+} initialement présents dans les feuillets migrent irréversiblement vers l'espace interfeuille.

Ces ions jouent alors le rôle de piliers dans la structure et réduisent les variations de paramètres cristallins lors des cycles intercalation-désintercalation.

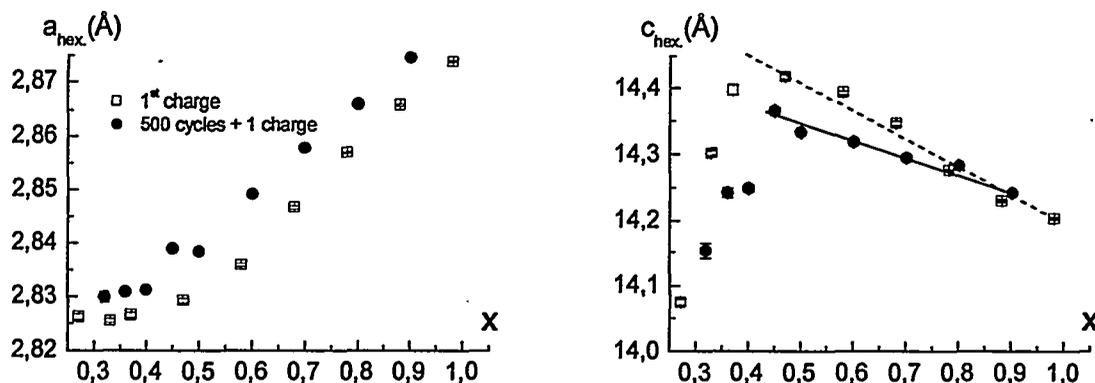


Figure 3

Variations comparées des paramètres cristallins de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ après un et 500 cycles

Un cyclage de longue durée a été réalisé dans les laboratoires de la SAFT sur une phase co-substituée cobalt-magnésium. La perte de stabilité en cyclage est très faible. La caractérisation cristallographique comparative montre que la variation des paramètres des phases cyclées est plus faible que celle des phases initiales (Fig. 3). La migration irréversible du magnésium permet donc de diminuer les contraintes en cyclage et ainsi accroît la durée de vie de la batterie.

Remerciements

L'auteur remercie C. Denage, L. Croguennec, M. Ménétrier, I. Saadoune, A. Rougier, C. Pouillier, M. Guilmar, J.P. Pérès, Ph. Biensan, F. Pertont, M. Broussely, A. de Guibert et P. Willmann pour leur collaboration ainsi que la SAFT, le CNES et la Région Aquitaine pour leur support financier.

BATTERIE LITHIUM-ION : AMELIORATION DU SYSTEME ELECTROCHIMIQUE

P. BIENSAN, S. BARUSSEAU¹, S. HERREYRE, C. JEHOULET,
J.P. PERES, C. SIRET & B. SIMON

SAFT - Direction de la Recherche - 111 Bd A. Daney - 33074 BORDEAUX Cedex

La présente communication se propose de faire le point sur les travaux réalisés sur l'accumulateur lithium-ion en vue en particulier d'en améliorer les matériaux actifs, l'électrolyte, les composants pour permettre le développement de ces batteries en particulier dans le domaine des applications automobiles.

L'objectif global de ce programme de recherche, est l'amélioration des performances du système électrochimique Li-ion et notamment de la sécurité en situation abusive, la tenue en cyclage ou encore l'énergie spécifique accessible. Les améliorations escomptées doivent permettre d'atteindre les objectifs suivants :

Energies spécifique et volumique :	170 Wh/kg et 280 Wh/dm ³
Puissance massique :	330 W/kg
Durée de vie (80% Qini) :	1200 Cycles (8 ans)
Charge rapide :	90 % en 1 heure

au niveau des éléments électrochimiques de la batterie.

Parmi les matériaux actifs potentiels d'électrode positive, LiNiO₂ présente un grand intérêt pour les applications visées compte tenu en particulier de sa forte capacité réversible. Les travaux réalisés sur la substitution cationique d'une partie du nickel ont permis, au travers de l'étude d'une vingtaine de substituants différents, de mettre en évidence les effets bénéfiques de plusieurs d'entre eux. L'effet intrinsèque à chacun de ces dopants est présenté de manière schématique sur la Figure 1.

En particulier, des améliorations sont démontrés sur la capacité réversible (cobalt, titane) ou la stabilité de performances (cobalt, magnésium) en cyclage (Figure 2). L'introduction de l'aluminium conduit à une stabilité structurale du matériau jusqu'à des températures plus élevées : la décomposition du matériau avec émission d'oxygène est retardée et ralentie, d'où une amélioration nette du comportement des éléments en situation d'utilisation abusive (Figure 3).

De plus, les bénéfices apportés par les différents substituants du nickel sont dans la majorité des cas additifs. Par contre, certains cations ont des effets antagonistes, tels que le magnésium et l'aluminium, qui diminuent nettement la capacité réversible au contraire du cobalt, par exemple.

Les études réalisées ont permis le choix d'une composition optimale qui est celle utilisée aujourd'hui sur le pilote industriel.

Les propriétés et performances électrochimiques de divers carbones en tant que matériaux d'électrode négative ont aussi été étudiées.

Dans un premier temps, il a été montré que les pertes de capacité en cyclage des principales familles de carbones potentiellement utilisables comme matériau actif d'électrode négative (cokes, graphites naturels ou artificiels, carbones vitreux, fibres, MCMB) sont très comparables (figure 4) : les matériaux eux-mêmes ne se modifient pas en cours de cyclage et les pertes de capacités sont principalement liées à la technologie d'électrode et au procédé de mise en œuvre. A ce titre, le choix de la nature du liant est de première importance.

Le rendement de premier cycle, auquel l'exfoliation des graphites peut contribuer de façon majeure, est lui aussi très fortement affecté par la nature du liant (figure 5). Plus la cohésion de l'électrode est forte, meilleur est le rendement de premier cycle. Les interactions entre le liant et la surface du carbone peuvent aussi jouer un rôle. Les pertes irréversibles liées à l'exfoliation des graphites peuvent aussi être limitées par l'utilisation d'additifs dans l'électrolyte.

Les solvants d'électrolyte jouent un rôle déterminant sur les performances en particulier à basse température. A ce titre, diverses familles de solvants ont été mises en œuvre : carbonates asymétriques, acétates, propionates... De nouvelles formulations ont été optimisées avec l'acétate d'éthyle, qui présentent des conductivités très sensiblement améliorées dans tout le domaine de température -40°C / +60°C (Figure 6). Les éléments qui utilisent ces nouveaux mélanges électrolytiques présentent d'excellentes performances en décharge à basse température jusqu'à -30°C voire -40°C :

	Electrolyte	EC/DMC/DEC LiPF ₆ (1M)	EC/DMC/EA-1 LiPF ₆ (1M)	EC/DMC/EA-2 LiPF ₆ (1M)
Décharge -20°C	Régime C/2 vs. C/5 TA	96 %	88 %	90 %
	Régime C vs. C/5 TA	92 %	88 %	88 %
Décharge -30°C	Régime C/2 vs. C/5 TA	0 %	79 %	88 %
	Régime C vs. C/5 TA	0 %	84 %	87 %
Décharge -40°C	Régime C/2 vs. C/5 TA	0 %	0 %	81 %

Conclusion :

Ces travaux ont permis d'améliorer très fortement les performances des électrodes positives (nouveaux matériaux plus performants et plus stables, meilleur réseau percolant, nouvelles formulations d'électrode) tout en comprenant mieux le fonctionnement des matériaux actifs et le rôle de la substitution partielle du nickel par d'autres cations dans LiNiO₂. D'autre part, les travaux sur l'électrode négative ont permis de sélectionner les matériaux les plus performants et d'optimiser leur mise en

œuvre. De nouveaux d'électrolytes ont été optimisés permettant en particulier de bonnes performances en décharge à très basses températures.

Certains des matériaux et procédés étudiés et mis au point lors de ces travaux sont maintenant utilisés dans les éléments des batteries en production. Ces diverses améliorations permettent de réaliser sur pilote industriel des éléments dont les performances sont les suivantes :

CAPACITE	44 Ah
ENERGIE SPECIFIQUE	138 Wh/kg
ENERGIE VOLUMIQUE	280 Wh/dm ³
PUISANCE SPECIFIQUE	>> 350 W/kg
CYCLAGE A T.A. (DST)	> 1100 cycles (0.001 %/cycle)

Les nouveaux défis de ces batteries sont maintenant la démonstration de la durée de vie calendaire demandée par certaines applications (VE ou espace, par exemple) et l'obtention d'une sécurité intrinsèque en situation d'utilisation abusive.

Remerciement : les auteurs souhaitent remercier le MESR(96T0106, 98A0077) et la Communauté Européenne (BRPR-CT95-0064) pour leurs soutiens financiers.

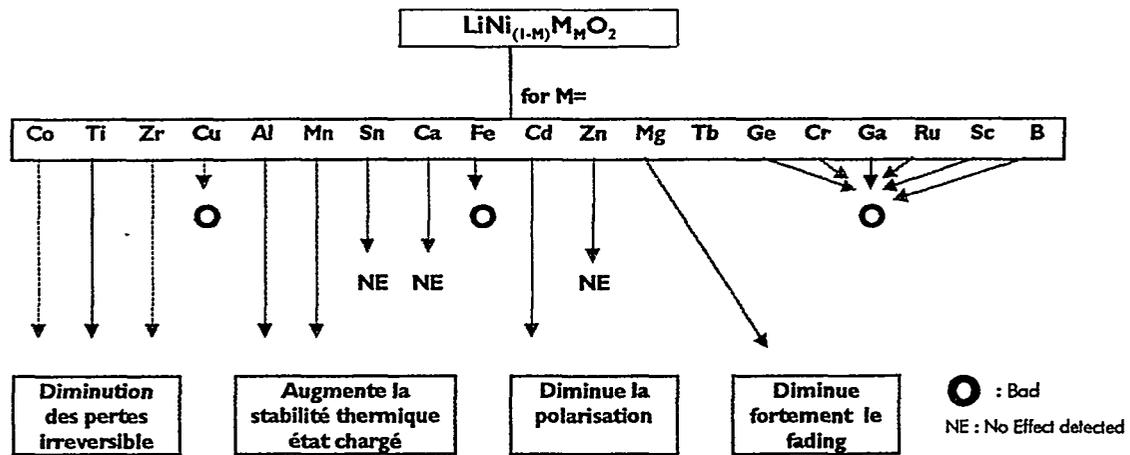


Figure 1 : effets bénéfiques des différents substituants du nickel dans les phases substituées $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$.

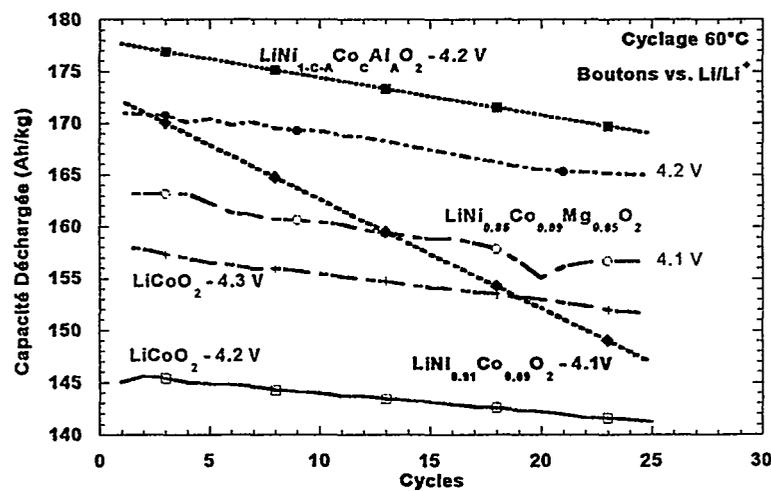


Figure 2 : comportement en cyclage à 60°C en cellules boutons de différents matériaux $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$. Electrolyte PC/EC/3DMC + $\text{LiPF}_6(1\text{M})$.

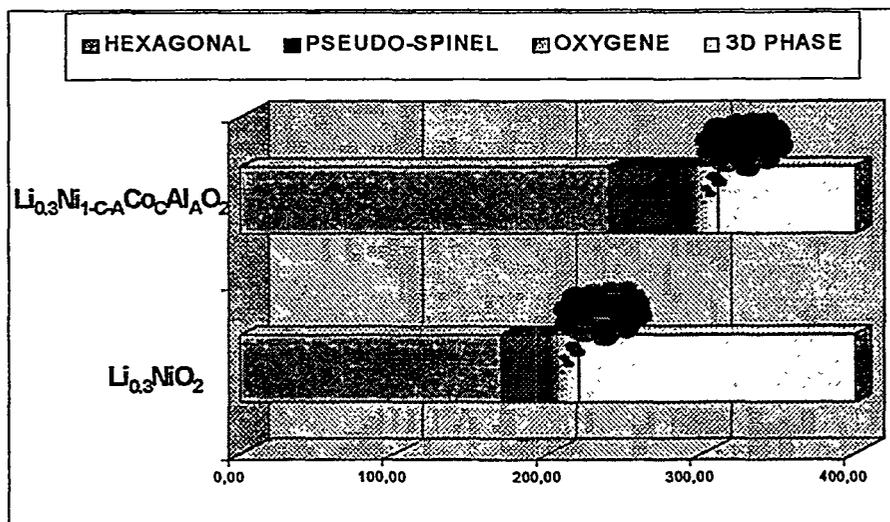


Figure 3 : stabilisation thermique des matériaux $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ par l'aluminium

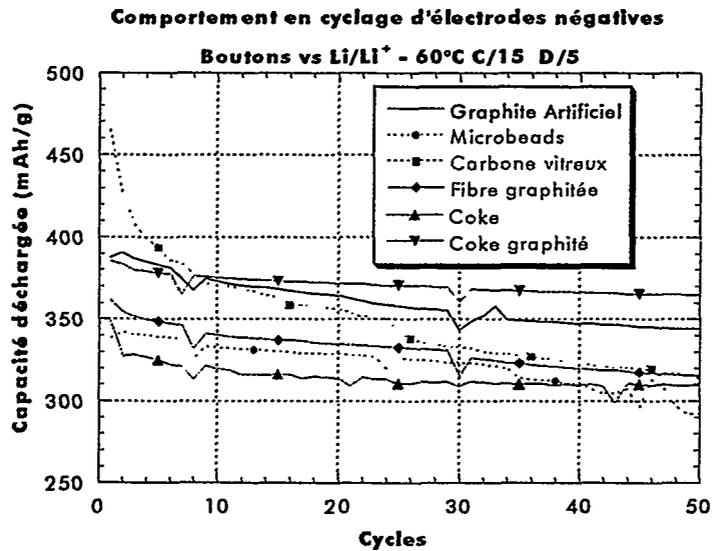


Figure 4 : comportement en cyclage à 60°C de différents matériaux carbonés. Electrolyte PC/EC/3DMC + LiPF₆(1M).

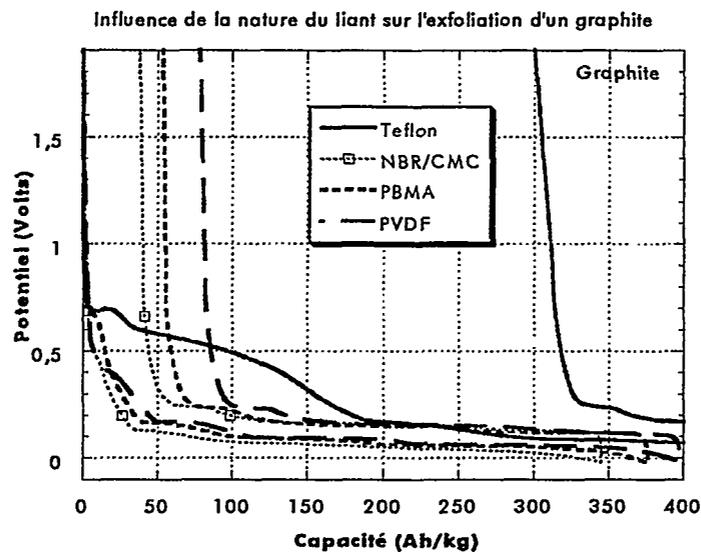


Figure 5 : premier cycle électrochimique (C/20, D/20) d'un graphite mis en œuvre avec différents liants. Electrolyte PC/EC/3DMC + LiPF₆(1M).

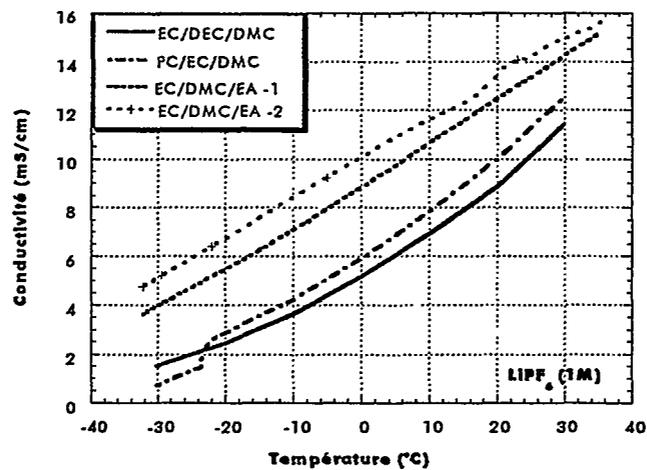


Figure 6 : conductivité en fonction de la température pour divers électrolytes à base de LiPF₆(1M)

**Insertion électrochimique du Lithium dans le composé à structure ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$:
Influence du broyage des particules et comportement en cyclage .**

Claude BOHNKE , Jean Louis FOURQUET

Laboratoire des Fluorures UPRES A6010.

Nirina RANDRIANANTOANDRO.

Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé UPRES A6087

Université du Maine, Faculté des Sciences, Avenue O.MESSIAEN F-72085 LE MANS Cedex 09

Thierry BROUSSE , Olivier CROSNIER .

Laboratoire de Génie des Matériaux

Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes

La Chantrerie , rue Christian Pauc BP 90 44306 NANTES Cedex 3 France .

RESUME

Les titanates à structure ramsdellite présentent une structure comportant des canaux pouvant insérer le lithium à partir d'électrolytes non aqueux tels que LiPF_6 dissous dans le mélange carbonate d'éthylène-diméthyle carbonate . Des valeurs de taux d'insertion supérieures à 1 ont été obtenues sans changement de structure, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ce matériau dans des batteries rechargeables. Au cours de l'insertion, le potentiel moyen d'une électrode constituée de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de carbone et de téflon est de 1.2 Volt par rapport au lithium. On peut donc envisager son utilisation comme cathode pour des batteries à faible tension ou comme anode associée à des matériaux à fort potentiels comme les manganates. Dans ce cas les tensions utilisables seraient de l'ordre de 3 Volt dans l'électrolyte cité plus haut.

Nous présentons ici les courbes de décharges galvanostatiques associées avec des mesures d'impédance complexe. L'étude porte, en particulier, sur l'influence de la taille des particules de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. L'utilisation du broyage planétaire permet d'obtenir des tailles de grains inférieures au micron. Une des conclusions est la mise en évidence d'une couche de passivation lors du premier cycle. La cyclabilité de cellules utilisant ce matériau a été aussi testée. On constate une bonne tenue en cyclage du matériau non broyé et broyé, une perte de capacité lors du premier cycle plus importante pour le matériau broyé mais une tenue en cyclage un peu plus importante lorsque le matériau est broyé.

INTRODUCTION

Parmi les matériaux d'insertion susceptibles d'être utilisés dans une batterie rechargeable , les composés à structure ramsdellite font l'objet d'études récentes (1). La formule $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ permet des variations de stoechiométrie tout en conservant cette structure. Le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a par ailleurs un homologue ayant une structure spinelle (2). La structure ramsdellite comporte des canaux pouvant accueillir le lithium et ceci jusqu'à des taux relativement importants sans changement de structure ce qui permet une désinsertion quasiment totale . Le composé $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a fait l'objet d'une étude précédente au laboratoire des Fluorures (3).

$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a été étudié par divers auteurs Morosin et Mikkelsen (4) et Abrahams et al (5). La symétrie est orthorhombique ($a=9,5423 \text{ \AA}$, $b=2,9438 \text{ \AA}$ et $c=5,0136 \text{ \AA}$, groupe d'espace Pnma). En réalité, la formulation d'une maille est $\text{Li}_{2,29}\text{Ti}_{3,43}\text{O}_8$ avec un motif par maille .

Le squelette d'octaèdres (TiO_6) est bien établi: Il s'agit d'un enchaînement tridimensionnel de type ramsdellite $\gamma\text{-MnO}_2$. La position des Li+a fait l'objet de controverses mais la conclusion de cette étude est que tous les lithiums sont localisés exclusivement dans les tunnels de la structure, ce qui , compte tenu du réseau ramsdellite, imposerait une formulation $\text{Li}_{2,29}(\text{Ti}_{3,43}\square_{0,57})\text{O}_8$ qui fait apparaître 0,57 lacunes par maille sur le réseau cationique des Ti^{4+} .

La figure 1 représente une projection de la maille dans le plan (010). Il existe deux sites d'insertion possibles appelé C1(O) et C4 (o) par West et al.(6).

L'objet de ce travail est de comparer les propriétés d'insertion du lithium dans ce composé lorsque l'on réduit la taille des grains par broyage planétaire .

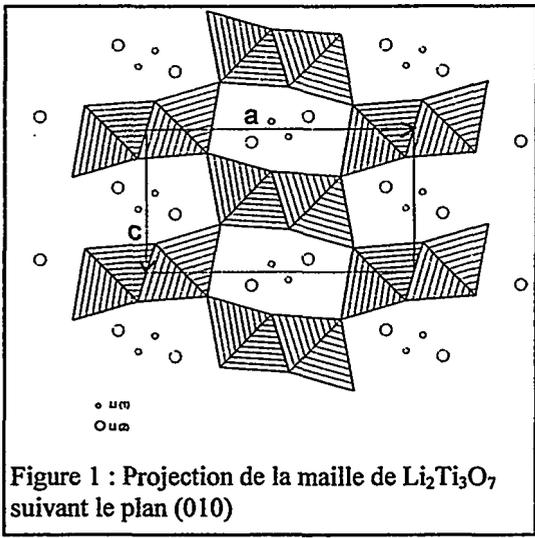


Figure 1 : Projection de la maille de $Li_2Ti_3O_7$ suivant le plan (010)

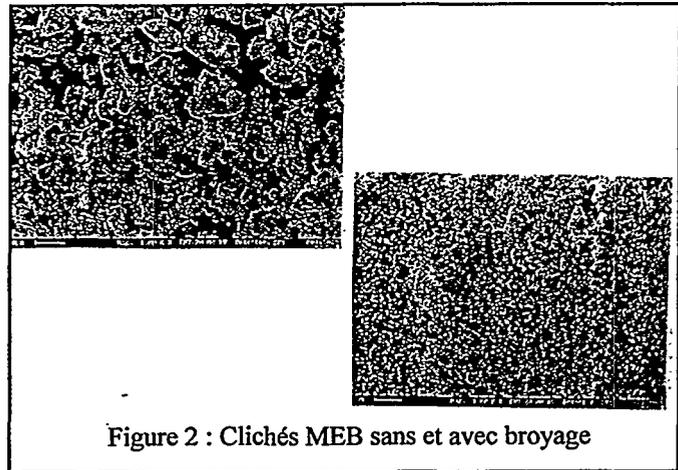
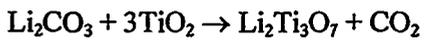


Figure 2 : Clichés MEB sans et avec broyage

2) DETAILS EXPERIMENTAUX .

(i) Préparation de $Li_2Ti_3O_7$:

$Li_2Ti_3O_7$:est obtenu par réaction en phase solide entre Li_2CO_3 et TiO_2 suivant la réaction :



Le mélange broyé, puis pastillé sous 2 tonnes/cm² est porté à 750°C dans des creusets en platine durant 24 heures, afin d'évacuer le gaz carbonique. Les pastilles sont rebroyées, repressées et portées à 1050°C durant 3 jours. Les échantillons sont trempés à l'air pour conserver la structure ramsdellite. Les proportions de Li_2CO_3 et TiO_2 ont été optimisées, afin de tenir compte de la volatilité de Li_2O lors du dernier traitement thermique.

(ii) Broyage planétaire :

Le matériau (1 gramme) a été broyé dans un broyeur planétaire FRITSCH P7 avec des billes de zircone en présence d'éthanol pendant 1 heure . L'analyse de la structure effectuée par diffraction de Rayons X ne montre pas de changement après le broyage .

(iii) Dimensions des grains :

La mesure de la taille des grains a été effectuée avec un granulomètre à laser COULTER dans l'eau en utilisant le modèle sphérique de FRAUNHOFER. Un contrôle a été effectué par microscopie électronique à balayage.

(iv) Insertion électrochimique du lithium et spectroscopie d'impédance complexe .

Le matériau mélangé à du carbone a été testé dans une cellule à trois électrodes comprenant 2 électrodes de lithium comme référence et comme contre électrode. L'électrolyte était $LiPF_6$ (1 mol/L) dissous dans le mélange éthylènegarbonate-diméthyl carbonate 1:1) anhydre (Merck Sélectipur). L'électrode de travail est constituée d'un mélange $Li_2Ti_3O_7$: Carbone : Téflon dans les proportions 60 :30 :10 (en masse) sous forme d'une pastille de 0.196 cm² de diamètre. La cellule a été testée dans une boîte à gant (H_2O : 22 ppm ; O_2 : 0.2 ppm). Pour les décharges et charges galvanostatiques et les mesures d'impédance complexe, la cellule était connectée à un potentiostat interface électrochimique SOLARTRON 1287 et un SOLARTRON AFT 1260 pilotés par logiciels. L'insertion électrochimique a été effectuée par décharge galvanostatique en imposant un courant constant de 40 μA durant 2 heures et relaxation de 18 heures. Les diagrammes d'impédance complexe ont été obtenus à l'équilibre électrochimique au bout de ce temps en imposant une tension alternative de 10 mV rms dans une gamme de fréquence de 1 MHz à 5 mHz .

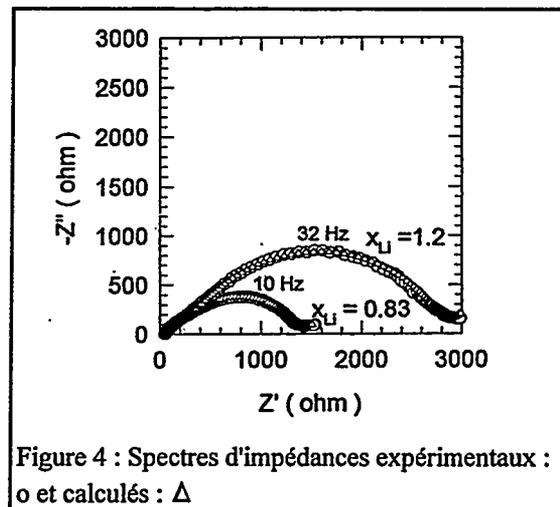
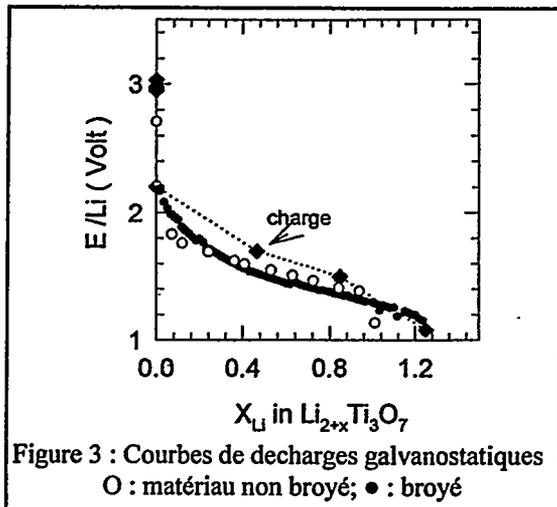
(v) Cyclages

Les cyclages ont été effectués à l'aide d'un multipotentiostat MACPILE. Le matériau mélangé avec du carbone et du fluorure de polyvinylidène dans les proportions 85:15:5 (en masse) est dissous dans la n-méthyl-2 -pyrrolidone. Il est déposé et étalé sur une plaque de cuivre par le procédé " bare coating". Le film est obtenu après évaporation du solvant à 70°C pendant 1 heure .

RESULTATS

1) *Broyage* : les mesures par granulométrie permettent d'estimer la valeur moyenne des diamètres des grains . Avant broyage, les particules ont un diamètre moyen de $4.377 \mu\text{m}$ avec un fort pourcentage de particules ayant un diamètre de $13 \mu\text{m}$. Après broyage , la valeur moyenne diminue jusqu'à $0.59 \mu\text{m}$ avec deux pics qui correspondent aux diamètres 0.3 et $2 \mu\text{m}$. La microscopie électronique à balayage permet de vérifier la diminution importante de la taille des grains (figure 2). Le rapport des surfaces spécifiques est de 3,2 après et avant broyage .

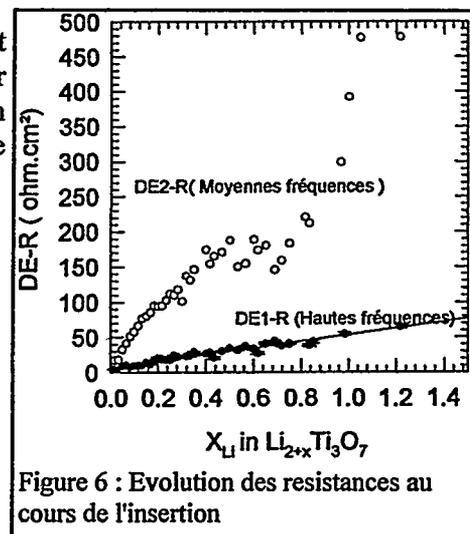
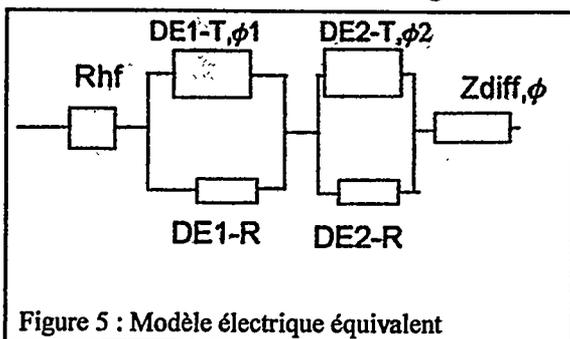
2) *Courbes de décharge galvanostatique*: Les courbes de décharge galvanostatiques sont présentées sur la figure 3. Le matériau non broyé insère environ 1 lithium par unité $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ soit une capacité de 100 mAh/g alors qu'avec le matériau broyé le taux d'insertion maximum est de $x_{\text{Li}} = 1.2$ soit une capacité de 123 mAh/g . Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles obtenues par Gover (1) et al. et Arroyo y Dompablo et al (7). Pour expliquer cet écart, il faut noter que, dans nos travaux, les valeurs du potentiel au cours de la décharge galvanostatique n'atteint pas la valeur 0V/Li et que le carbone utilisé n'insère pas le lithium . Il n'y a donc pas de réactions secondaires comme le dépôt de lithium métallique par exemple . Les valeurs du potentiel au cours de la charge sont proches de celles obtenues au cours de la décharge et montre la réversibilité du système. Le potentiel moyen en décharge est de l'ordre de 1.5 V/Li et la courbe de décharge ne présente pas de paliers ce qui indique que le système est monophasé .



2) Spectroscopie d'impédance complexe .

L'évolution des diagrammes d'impédance complexe au cours de l'insertion est montrée sur la figure 4 dans le plan de Nyquist. On n'observe pas d'impédance de diffusion caractérisée par une partie linéaire inclinée à 45° à basse fréquence alors qu'elle était prépondérante pour le matériau non broyé.

Une représentation dans le plan de Bode (log amplitude et déphasage en fonction de la fréquence) permet d'observer deux relaxations pour toutes les valeurs du taux d'insertion du lithium. Ceci nous a conduit à utiliser le modèle électrique équivalent montré sur la figure 5.



Le programme Zview de Solartron permet de simuler et de fitter les valeurs de l'impédance de ce circuit équivalent, ce qui nous a permis d'observer les variations des paramètres électriques en fonction du taux d'insertion du lithium. La précision sur les valeurs calculées par ce programme est toujours inférieure à 5%. Les variations des résistances DE1-R et DE2-R sont montrées sur la figure 6 et les variations des valeurs du coefficient de diffusion du lithium sont calculées par la formule de C. Ho et al.(8).

Le tableau suivant montre l'évolution des valeurs du coefficient de diffusion pour le matériau non broyé et broyé à différents stades de l'insertion

x_{Li}	0.10	0.41	0.84	1	1.1
D_{Li} (non broyé) (cm ² /s)	-	$4.8 \cdot 10^{-8}$	3.710^{-9}	$2.3 \cdot 10^{-9}$	-
D_{Li} (broyé) (cm ² /s)	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-9}$	$8.1 \cdot 10^{-11}$	1.10^{-11}	1.10^{-11}

3) Cyclages.

Des cyclages effectués entre 3.5 et 1 Volt montrent une perte de capacité lors du premier cycle avec le matériau broyé par rapport au matériau non broyé. Cependant, au cours des cycles suivants les capacités restent constantes pour une soixantaine de cycles avec le matériau broyé alors que l'on atteint dans les mêmes conditions seulement 30 cycles avec le matériau non broyé (figures 7 et 8).

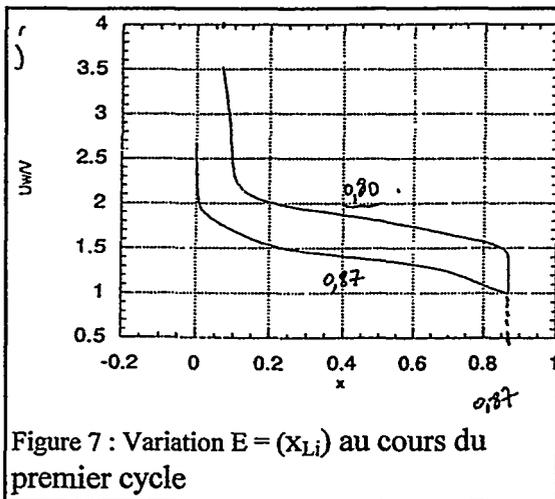


Figure 7 : Variation E = (x_{Li}) au cours du premier cycle

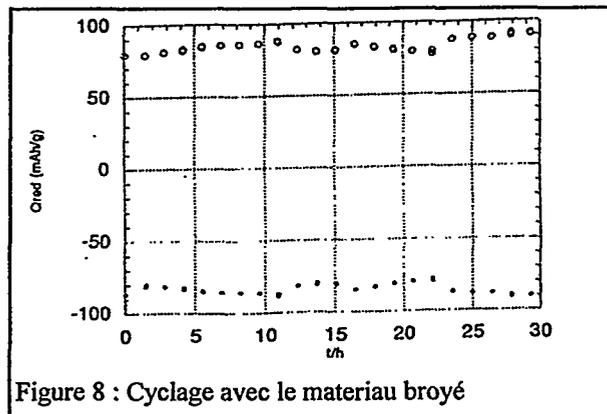


Figure 8 : Cyclage avec le matériau broyé

DISCUSSION.

Les mesures d'impédances indiquent la présence de deux relaxations à hautes et moyennes fréquences. Les résultats de la littérature tendent à conclure que la première relaxation à haute fréquence est due à la formation d'une couche de passivation que l'on retrouve avec le même solvant EC:DMC lorsque d'autres composés d'insertions sont utilisés (9) (10). Des mesures par FTIR indiquent que cette couche est essentiellement du carbonate de lithium Li₂CO₃ mais on peut penser d'autres produits peuvent se former comme LiOH ou LiHCO₃ comme on l'observe en milieu LiClO₄- Carbonate de propylène (11). La perte de capacité au cours du premier cyclage est lié à la présence de cette couche.

Les variations des paramètres électriques sont liées au remplissage des sites vacants, la valeur x_{Li} = 0.6 correspondant à un premier stade du remplissage des sites énergétiquement les plus favorables.

Conclusion.

Le composé Li₂Ti₃O₇ présente des propriétés d'insertion du lithium qui permettent de l'utiliser comme cathode dans une batterie rechargeable. Dans ce cas une fem de 1.5 Volt peut être obtenue avec une anode de lithium. Son utilisation comme anode avec un composé d'insertion à haut potentiel (LiCoO₂, manganates) permettrait d'obtenir des fem d'environ 3Volt. Le broyage planétaire permet d'améliorer la cyclabilité du matériau en dépit d'une couche passive en milieu éthylène carbonate -dimethylcarbonate.

Bibliographie

- (1) R.K.B.Gover , J.R.Tolchard, H.Tukamoto, T.Murai, J.T.S.Irvine
J.Electrochem.Soc.146(12) (1999) 4348.
- (2) K.Zaghib, M.Simoneau,M.Armand, M.Gauthier.
J.Power Sources 81-82 (1999) 300.
- (3) S.Garnier, C.Bohnké, O.Bohnké, JL Fourquet.
Solid State Ionics 83 (1996) 323
- (4) B.Morosin, JC. Mikkelsen
Acta Cryst.B35 (1979) 798 .
- (5) I.Abrahams, PG Bruce, A.RWest
J.Solid State Chem.78 (1989)170
- (6) J.Grins, A.R.West
J.Solid State Chem. 65 (1986) 265
- (7) M.E.Arroyo y de Dompablo, E.Moran, A.Varez, F.Garcia-Alavarado.
MRS Bull.32(1997)993.
- (8) C.Ho, I.D.Raistrick, R.A.Huggins
J.Electrochem.Soc.127 (1980) 343
- (9) S.Rodrigues , N.Munichandriah, A.K.Shukla.
J.Solid State Electrochem.3 (1999) 397.
- (10) M.D.Levi, G.Salitra, B.Markovsky,H.Teller, C.Aurbach, U.Heider, .Heider.
J.Electrochem Soc.146 (1999) 397.
- (11) P.Krtil, L.Kavan, D.Fattakhova
J.Solid State Electrochem 1 (1997) 83.

La Substitution Partielle du Magnésium au Nickel : Une Amélioration de la Stabilité du Système Li//Li_xNiO₂ en Cyclage

C. Pouillier^{a,b}, L. Croguennec^a, F. Perton^b, Ph. Biensan^b, J.P. Pérès^b,
M. Broussely^b, P. Willmann^c et C. Delmas^a

^a *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux-CNRS et
Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux,
Av. Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex (France).*

^b *SAFT, Direction de la recherche, 111 Bd. Alfred Daney, 33074 Bordeaux Cedex (France).*

^c *CNES, 18 Av. Edouard Belin, 31055 Toulouse Cedex (France).*

Les composés LiNi_{1-y}Mg_yO₂ ($0 \leq y \leq 0.20$) ont été synthétisés par coprécipitation en solution aqueuse, selon une méthode décrite par Caurant et al. [1], à partir d'un mélange de nitrate de nickel, de nitrate de magnésium et d'hydroxyde de lithium. Un traitement thermique est réalisé sous oxygène, pendant 5 heures entre 700°C et 750°C.

Une étude structurale par la méthode de Rietveld a montré que pour de faibles taux de substitution ($y \leq 0.10$), les phases LiNi_{1-y}Mg_yO₂ adopte une structure de type α -NaFeO₂ quasi-idéale [2]. Par contre, pour des taux de substitution plus élevés ($y > 0.10$), ces phases sont caractérisées par un large déficit en lithium, compensée par la présence de magnésium dans l'espace interfeuillet (Li_{1-z}Mg_z)(Ni_{1-t}Mg_t)O₂ avec $(1-t)/(z+t) = (1-y)/y$. La nature de l'ion présent en excès sur le site du lithium a été déterminée par la diffraction des neutrons et confortée par des mesures magnétiques et électrochimiques. L'affinement du diagramme de diffraction des neutrons d'une phase LiNi_{0.80}Mg_{0.20}O₂ largement déficitaire en lithium a en effet montré que le site 3b du lithium contient uniquement du lithium et du magnésium, le taux d'occupation du nickel sur ce site convergeant vers zéro. Comme le montre la *figure 1*, ce modèle structural est validé par une bonne minimisation de la différence entre les diagrammes expérimental et calculé et par de bons facteurs de qualité R_{wp} et R_B . Des mesures magnétiques et en particulier d'aimantation à 5K en fonction du champ ont confirmé l'absence de composante ferromagnétique pour ces phases avec une aimantation rémanente

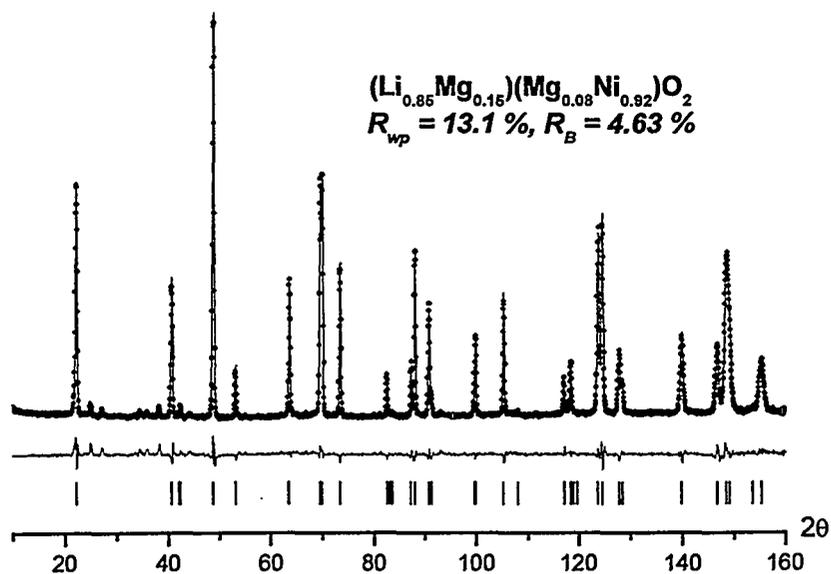


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des neutrons de la phase " $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$ " expérimental (points) et calculé (trait continu).

nulle à champ nul. Elles ont ainsi montré que les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ sont caractérisées par la présence d'ions Mg^{2+} diamagnétiques dans l'espace interfeuillet.

Comme le montre la *figure 2*, de bonnes performances électrochimiques et une

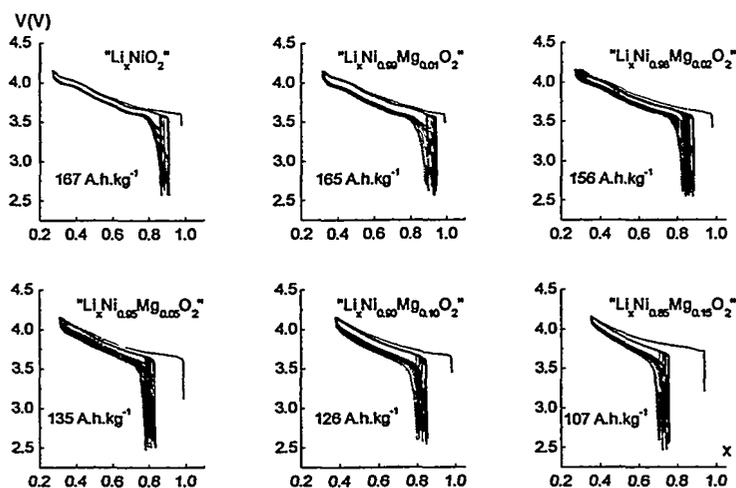


Figure 2 : Courbes de cyclage électrochimique des batteries $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ entre 2.7 et 4.15 V à régime C/10. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles a été précisée pour chaque matériau.

excellente stabilité en cyclage ont été obtenues pour les matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ les plus faiblement substitués ($\geq 150 \text{ Ah.kg}^{-1}$) [3]. Une étude des évolutions structurales des systèmes $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ en cours de cyclage a montré d'une part, la suppression des transitions de phase pour un taux de magnésium supérieur à 5% et d'autre part, la

migration du magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillet, celle-ci s'accompagnant de la création de lacunes dans le feuillet. Du fait de la forte différence de taille entre les ions Ni^{4+} et Mg^{2+} ($r_{\text{Ni}^{4+}} = 0.48 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$), les ions Mg^{2+} sont très fortement comprimés dans les sites octaédriques du feuillet en fin d'oxydation. Ainsi, les très fortes contraintes locales créées dans leur environnement doivent déstabiliser leur présence sur le site du nickel et favoriser leur migration vers l'espace interfeuillet. La présence d'ions Mg^{2+} dans l'espace

interfeuillet apparaît favorable. En effet, contrairement aux ions Ni^{2+} , ces ions Mg^{2+} empêchent l'effondrement local de la structure au cours de l'oxydation, du fait de leur inertie vis-à-vis des processus redox et de leur taille comparable à celle des ions Li^+ . D'ailleurs, nous avons remarqué une diminution de la variation des paramètres de maille au cours de l'oxydation, ainsi qu'une réduction des contraintes mécaniques qui sont probablement à l'origine de la détérioration des performances du système Li_xNiO_2 en cyclage (*Figure 3*).

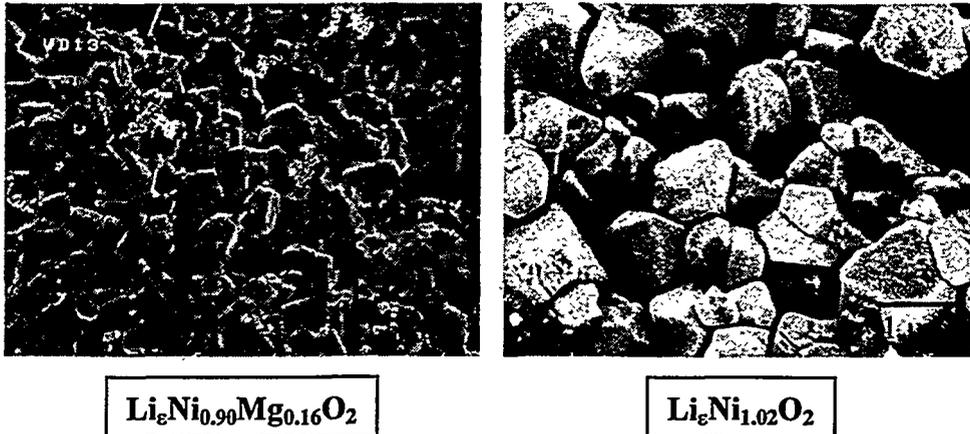


Figure 3 : Clichés de microscopie à balayage

Un cyclage longue durée (500 cycles) réalisé dans les laboratoires de la SAFT nous a permis de comparer les systèmes $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ et $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{Co},\text{Mg})\text{O}_2$ [4]. Il a montré que le système $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mg})\text{O}_2$ est caractérisé par une plus grande stabilité en cyclage, avec seulement une perte moyenne de capacité de l'ordre 0.02 % par cycle (4 fois inférieure à celle observée pour le système $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ à taux de Co équivalent) (*Figure 4*). De même, un cyclage longue durée du système $\text{Li}/\text{Li}_x(\text{Ni},\text{Co},\text{Mg})\text{O}_2$ a été réalisé, en augmentant le potentiel limite de fin de charge. Quel que soit ce potentiel limite, seule une faible diminution de la capacité réversible est observée, avec une pente très constante de la courbe *Capacité spécifique = f(Nombre de cycles)* (*Figure 5*). Ce résultat atteste d'une nette amélioration de la stabilité en cyclage lors de la substitution partielle du magnésium au nickel, en effet, il est bien connu que la perte de capacité en cyclage augmente très rapidement pour le nickelate de lithium non-substitué avec un potentiel de fin de charge croissant et supérieur à 4.10 V. La comparaison de la structure de ces matériaux avant et après cyclage a confirmé la migration irréversible des ions Mg^{2+} du feuillet vers l'espace interfeuillet. A l'issue de cette migration, l'évolution des paramètres cristallins à chaque cycle est considérablement réduite, ceci étant très certainement à l'origine de l'amélioration des performances en cyclage des nickelates de lithium substitués au magnésium.

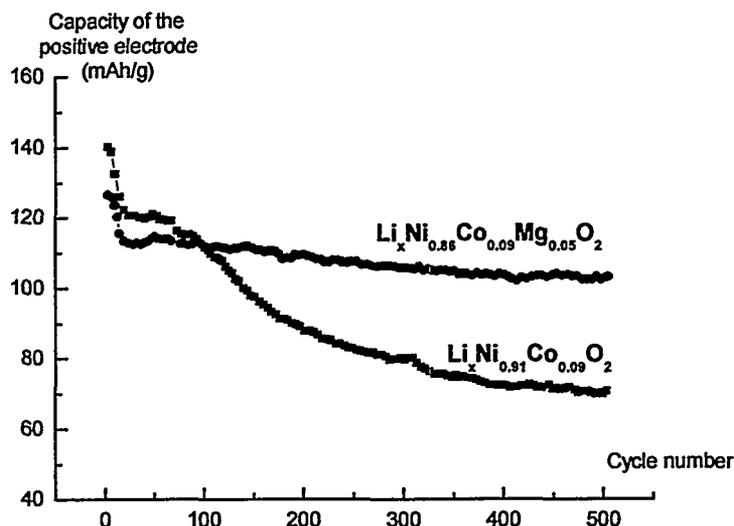


Figure 4 : Evolution de la capacité de l'électrode positive $\text{Li}_x \text{Ni}_{0.86} \text{Co}_{0.09} \text{Mg}_y \text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05) au cours d'un cyclage de longue durée réalisé à régime C, à 60°C , entre 2.7 et 4.0 V (par rapport à l'électrode négative de carbone).

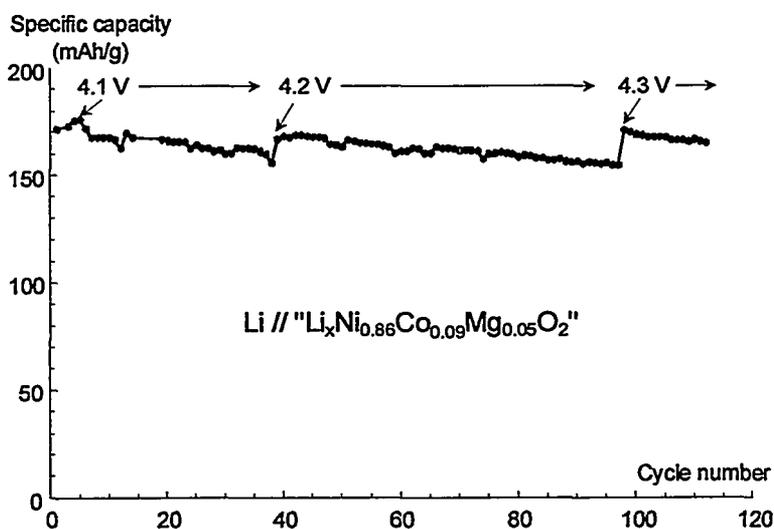


Figure 5 : Evolution de la capacité de l'électrode positive « $\text{Li}_x \text{Ni}_{0.86} \text{Co}_{0.09} \text{Mg}_{0.05} \text{O}_2$ » en cyclage, à régime C20, à 60°C , entre 2.7 V et un potentiel limite de fin de charge variant entre 4.1 et 4.3 V.

Remerciements

Nous remercions la SAFT, le CNES et la Région Aquitaine pour leur aide financière.

Références

- [1] D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia and J.P. Pereira-Ramas, *Solid State Ionics*, **91**, 45 (1996).
- [2] C. Pouillier, L. Croguennec, Ph. Biensan, P. Willmann and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **147** 2061 (2000).
- [3] C. Pouillier, L. Croguennec and C. Delmas, *Solid State Ionics* **132** 15 (2000).
- [4] C. Pouillier, F. Pertion, Ph. Biensan, J.P. Pérès, M. Broussely and C. Delmas, *J. Solid State Chem.* (submitted).

MATÉRIAUX DE BASE II

**OXYDES DE METAUX DE TRANSITION INSERANT LE LITHIUM A 3V.
EXEMPLES DE NOUVEAUX OXYDES DE VANADIUM PREPARES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.**

D. Guyomard, V. Legagneur, E. Potiron, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere et Y. Piffard

Laboratoire de Chimie des Solides, Institut des Matériaux Jean Rouxel,
B.P. 32229 - 44322 Nantes Cedex 3, France.

RESUME

Ce document fait brièvement le point sur les récents développements et les perspectives dans le domaine des matériaux d'électrodes pour batteries (rechargeables) au lithium métallique, dites à température ambiante ($T \leq 100^\circ\text{C}$). Des développements récents en cours sur les phosphates de fer sont mentionnés. Quelques exemples de nouveaux oxydes de vanadium étudiés dans notre groupe au laboratoire sont décrits.

INTRODUCTION

Parmi les batteries rechargeables les plus répandues (plomb acide, nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique, lithium), les batteries au lithium offrent les plus grandes énergies massiques et volumiques [1]. Les deux grands types de générateurs au lithium actuellement développés sont les batteries "aux ions lithium" (l'électrode négative est un composé insérant réversiblement le lithium à bas potentiel) et les batteries "au lithium métallique" (la négative est en lithium métallique). Du fait des problèmes de sécurité posés par la haute réactivité de l'interface Li/électrolyte liquide, ces dernières utilisent un électrolyte polymère "sec" (POE + LiTFSI), conducteur à $T > 60^\circ\text{C}$. De telles batteries, dites lithium-polymère, sont actuellement en développement industriel en France chez EDF/Bolloré/Schneider Electric pour les applications de traction électrique et d'alimentation de secours.

Les matériaux d'électrodes positives des batteries lithium-polymère sont typiquement des oxydes de la première série de transition insérant le lithium à 2,5-3V, dont la fenêtre de potentiel de fonctionnement (3,8-2V) est compatible avec la stabilité électrochimique en oxydation des polymères "secs" à base de POE ($V \leq 3,8\text{V}$ à 80°C). Ce sont essentiellement des oxydes de vanadium, des oxydes de manganèse et des phosphates de fer.

Le présent document s'articule de la manière suivante :

- la première partie concerne une brève revue des principaux oxydes de la première série de transition insérant le lithium à 3V (des revues plus complètes peuvent être trouvées dans [2, 3]),
- la seconde partie résume quelques résultats récents obtenus au laboratoire sur de nouveaux oxydes de vanadium préparés par voie électrochimique, soit par synthèse directe ($e\text{-V}_2\text{O}_5$), soit par transformation d'un précurseur solide ($\text{Ca}_{0,09}\text{K}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_{5,05}$ et $\text{A}_y\text{H}_{1-y}\text{V}_3\text{O}_8$ ($\text{A}=\text{Li, Na, K}$)).

LES OXYDES DE METAUX DE TRANSITION INSERANT LE LITHIUM A 3V

Les oxydes de vanadium

Les oxydes de vanadium sont en général faciles à préparer, délivrent des capacités réversibles élevées (de 0,6 à 1,2 Li/V, soit de 180 à 360mAh/g) à un potentiel moyen bien inférieur à 3V (2,3 à 2,7V suivant la structure) et présentent un bon comportement en cyclage [3].

Les composés donnant des performances intéressantes [3] sont : V_6O_{13} , LiV_3O_8 , V_2O_5 (α , ω , amorphe, xérogel, aérogel, électrolytique), les bronzes $M_yV_2O_5$ (β , ϵ) et les vanadates $M_yV_2O_{5+y/2}$ ($M= Fe, Cr$). Le bronze $Cu_{0,2}V_2O_5$ (ϵ) et V_2O_5 (ω) délivrent les capacités les plus élevées de l'ordre de 350mAh/g. LiV_3O_8 et V_2O_5 (ω) semblent actuellement les plus performants en terme de compromis entre capacité élevée et bonne cyclabilité.

Les oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse délivrent des capacités réversibles en général plus faibles que les oxydes de vanadium (0,5-0,6 Li/Mn, soit 150-180mAh/g), ils sont moins performants en cyclage, mais fonctionnent à un potentiel moyen plus élevé (2,8-3V) et sont moins toxiques [3].

Les composés qui semblent actuellement les plus intéressants [3] sont : $Li_{0,3}MnO_2$ (γ), dit CDMO (Composite Dimensional Manganese Oxide) et Li_yMnO_2 (α). $Li_{0,3}MnO_2$ (γ) est utilisé dans des batteries en développement industriel par la société israélienne Tadiran [4]. Les composés MnO_2 (γ) et les spinelles de Mn^{IV} pourraient également se montrer prometteurs. Les phyllomanganates (à structure en couches) présentent les capacités initiales les plus favorables mais les cyclabilités les moins bonnes.

Les phosphates de fer

Les composés à charpente polyanionique sont construits à partir de polyèdres (MO_n) ($M=$ élément de transition) et de polyanions (XO_p)^{m-} faisant intervenir un cation très polarisant X ($X= P, S, V, As, Mo, W, \dots$). Ils présentent un potentiel de fonctionnement en général largement supérieur à celui du système rédox $M^{\alpha+}/(M^{\alpha-1}+)$ dans un oxyde (anions O^{2-}) et d'autant plus élevé que le cation X est plus polarisant. Cette propriété s'explique par le principe des liaisons concurrentielles : l'effet polarisant de X dans la liaison X-O-M affaiblit la liaison M-O, ce qui diminue le niveau de Fermi et donc augmente le potentiel. Par exemple, le potentiel rédox du système $Fe^{3+}/2+$ est de l'ordre de 1,5V dans $Li_xFe_2O_3$, de 2,8V dans $Li_{3+x}Fe_2(PO_4)_3$ de type NASICON [5] et même de 3,5V dans la triphyllite $Li_{1-x}FePO_4$ [6]. Contrairement aux oxydes de fer, les phosphates de fer sont donc des candidats potentiels comme électrode positive de batterie au lithium. Les capacités réversibles obtenues sont de l'ordre de 120 à 150 Ah/kg [5, 6].

Ces composés à charpente polyanionique présentent cependant l'inconvénient intrinsèque d'une conductivité électronique extrêmement faible qui nuit bien sûr à leurs performances. Les activités récentes de recherche dans ce domaine consistent donc à optimiser les transferts électroniques au sein des électrodes composites construites à partir de ces composés [7].

NOUVEAUX OXYDES DE VANADIUM PREPARES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

L'activité de notre groupe concerne la synthèse, la caractérisation et l'étude électrochimique de nouveaux composés d'insertion du lithium - des oxydes d'éléments de transition - présentant des propriétés originales ou des performances améliorées en tant qu'électrodes de batteries au lithium.

Pour préparer des matériaux nouveaux, il est important de mettre en oeuvre des techniques de synthèse originales. Nous développons actuellement de la synthèse par voie électrochimique, par deux méthodes différentes : la synthèse directe à partir de réactifs en solution, dite par électrodéposition et la synthèse par transformation d'un précurseur solide.

Les synthèses électrochimiques sont réalisées en milieu aqueux à l'aide d'un montage à trois électrodes (l'électrode au calomel saturée (ECS) est utilisée comme référence). La combinaison

de différentes techniques complémentaires (TGA, DSC, XRD, analyse élémentaire, titration rédox, FTIR, ESR, XAS,...) permet de caractériser les échantillons obtenus. Les propriétés d'insertion du lithium sont étudiées à température ambiante en batterie swagelok à électrolyte liquide du type Li/ EC + DMC + LiPF₆/ (matériau+ noir de carbone + PVDF) pilotée par un MacPile.

Les V₂O₅ électrolytiques, notés e-V₂O₅.

L'oxydation de solutions aqueuses de VOSO₄ dans des conditions de pH et de température variées conduit à l'obtention d'une famille de composés mal cristallisés de formulation V₂O_{5,8}.nH₂O avec 0,04 ≤ δ ≤ 0,2 et 0 < n ≤ 1,8, notés e-V₂O₅. L'analyse de leur diagramme de diffraction X montre que ces composés appartiennent à la famille des xérogels et aérogels et peuvent être décrits par une structure à bicouches de type γ-Ag_xV₂O₅ (figure 1) [8]. Leurs caractéristiques, dont notamment leur comportement vis à vis de l'intercalation du lithium, ont été étudiées en fonction des conditions de synthèse et du traitement thermique ultérieur. La capacité réversible obtenue dans le domaine 4-2V est supérieure à 200 mAhg⁻¹ à C/20. En cyclage à C/5, cette capacité est cinétiquement limitée (≈120 mAhg⁻¹) et reste constante sur plus de 50 cycles [8].

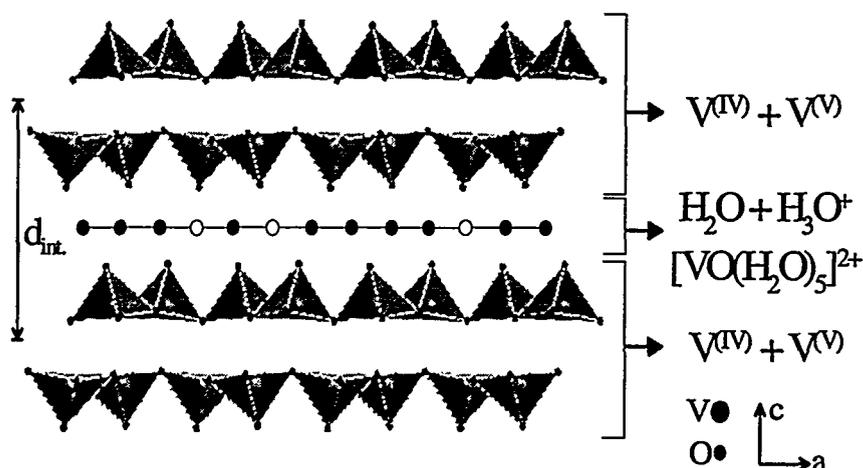


Figure 1 : Modèle structural des xérogels de V₂O₅, de e-V₂O₅ et de Ca_{0,09}K_{0,25}V₂O_{5,05}

Le composé Ca_{0,09}K_{0,25}V₂O_{5,05}.

L'oxydation électrochimique du précurseur cristallisé CaV₃O₇ à structure 2-D en présence de cations A⁺ (A=Li, Na, K) est observée entre 0,2V et 1V / ECS (Figure 2). L'intégration de la courbe I-V montre que 3 électrons sont extraits du matériau au cours de la réaction. Cette réaction d'oxydation fait intervenir simultanément une insertion d'oxygène, une extraction de Ca²⁺ et un échange Ca²⁺/A⁺ et conduit irréversiblement à un nouveau composé à structure 2-D, mal cristallisé, qui s'apparente structurellement aux V₂O₅ de type xérogel et électrolytique [9]. Le composé au potassium, de formule Ca_{0,13}K_{0,38}V₃O_{7,57}, présente une activité intéressante vis-à-vis de l'insertion de lithium, qui correspond à la réduction de la quasi-totalité de V^V en V^{IV} [9]. Le comportement potentiel-composition en lithium obtenu lors des 2 premiers cycles décharge-charge est montré sur la figure 3. Le composé insère réversiblement 0.7Li/V à la seconde décharge entre 4 et 1,5V à C/70, ce qui correspond à une capacité de 190 mAhg⁻¹.

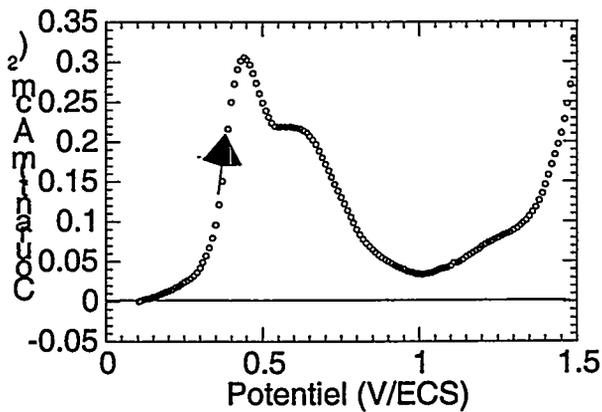


Figure 2 : Courbe intensité potentiel obtenue lors de l'oxydation de CaV_3O_7 en milieu KClO_4 à 100mVh^{-1}

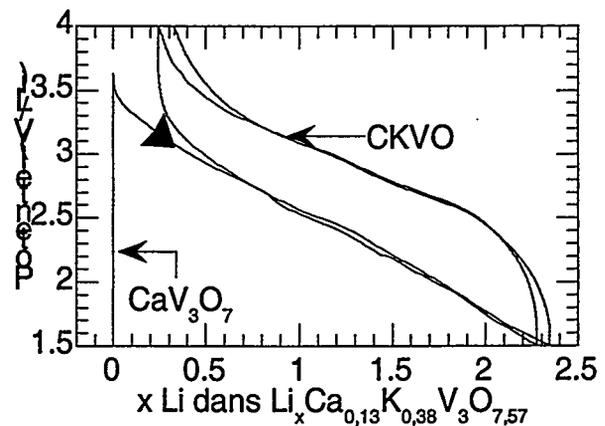


Figure 3: Courbe potentiel composition obtenue pour CKVO à C/70

Les composés $\text{A}_y\text{H}_{1-y}\text{V}_3\text{O}_8$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

Le même principe appliqué au composé $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ à structure 2-D conduit irréversiblement à une famille de nouveaux composés $\text{A}_y\text{H}_{1-y}\text{V}_3\text{O}_8, n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), qui conservent les mêmes couches anioniques que le précurseur (figure 4). La réaction d'oxydation met en jeu la désinsertion topotactique d'un proton et l'échange simultané H^+/A^+ [10]. Parmi les composés obtenus, celui au sodium, de formule $\text{Na}_{0,9}\text{H}_{0,1}\text{V}_3\text{O}_8$, fournit les meilleures caractéristiques électrochimiques d'insertion du lithium. Ce composé possède une capacité d'insertion réversible de $0,97\text{Li}/\text{V}$, soit 260mAhg^{-1} , à la seconde décharge entre 4 et 1,5V à C/50, qui reste supérieure à 150mAhg^{-1} en régime de cyclage rapide de C/2 (figure 5). Par ailleurs, la cyclabilité est excellente sur plus de 100 cycles, meilleure que celle obtenue pour un composé $\omega\text{-V}_2\text{O}_5$ préparé à partir de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ commercial (figure 5) [10].

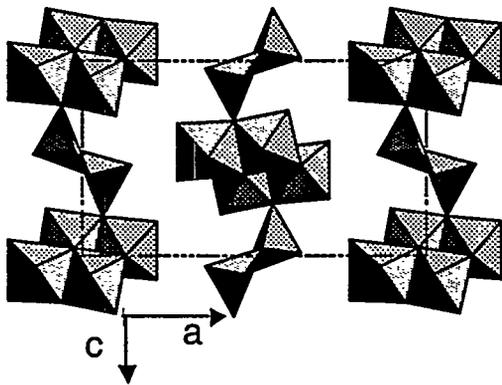


Figure 4 : Vue selon b de la structure de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ et $\text{A}_x\text{H}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8, n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

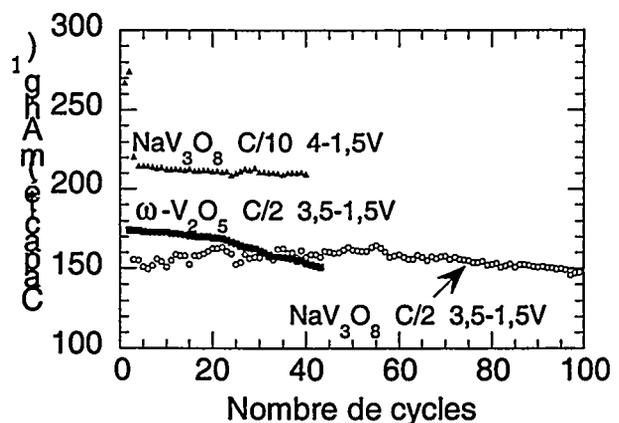


Figure 5 : Cyclage de $\text{Na}_{0,9}\text{H}_{0,1}\text{V}_3\text{O}_8$ dans différentes conditions et comparaison à $\omega\text{-V}_2\text{O}_5$

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les problèmes liés à l'amélioration des performances des batteries au lithium opérationnelles à ce jour, sont pour une large part des problèmes de matériaux. Au cours des quinze dernières années, beaucoup de progrès ont été faits au niveau de la technologie des batteries au lithium, mais peu de nouveaux matériaux ont été proposés. Les principales caractéristiques du cahier des charges d'un bon matériau pour batteries au lithium sont connues. Des efforts doivent donc être poursuivis au niveau de la recherche fondamentale et appliquée dans le domaine des matériaux dans le but de découvrir des composés plus performants ou présentant des mécanismes réactionnels originaux pouvant conduire à de nouveaux systèmes de stockage. Pour être efficace, cette recherche doit se situer à l'interface entre la chimie du solide et l'électrochimie.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. de Guibert, *L'Actualité Chimique*, 3, 1998, 15.
2. D. Guyomard, *L'Actualité Chimique*, 7, 1999, 10.
3. D. Guyomard, in "New Trends in Electrochemical Technology : Energy Storage Systems for Electronics", Editeurs : T. Osaka & M. Datta, Gordon & Breach, 2000, p. 253.
4. E. Mengeritsky, P. Dan, I. Weissman, A. Zaban et D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1996, 2110.
5. C. Masquelier, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, S. Okada et J.B. Goodenough, *Proceedings of 37th Power Sources Conference*, New Jersey, 1996.
6. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy et J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1997, 1188.
7. N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier et M. Armand, 10th International Meeting on Lithium Batteries, Come, Italie, Mai 2000, Résumé 166.
8. E. Potiron, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard et D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, 45, 1999, 197.
9. V. Legagneur, J.H. Liao, Y. An, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard et D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, accepté
10. V. Legagneur, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard et D. Guyomard, *J. Mater. Chem.*, accepté.

Analyse expérimentale et théorique des mécanismes d'insertion de lithium dans des matériaux anodiques pour batteries Lithium-ion

**J. Chouvin¹, R. Dedryvère¹, P.E. Lippens¹, J. Olivier-Fourcade¹, J. C. Jumas¹,
B. Simon² et Ph. Biensan²**

¹ *Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (UMR 5072)
Université Montpellier II, CC15, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier*

² *SAFT, Direction de la Recherche, 111-113 Bd Alfred Daney, 33074 Bordeaux Cedex*

Nous présentons une méthode d'étude des mécanismes d'insertion de lithium dans de nouveaux matériaux anodiques pour batteries lithium-ion.

Cette méthode nous permet d'analyser les modifications structurales et électroniques en relation avec les propriétés électrochimiques. Elle est basée sur la complémentarité des méthodes expérimentales de diffraction (X ou neutrons) et spectroscopiques (Mössbauer, XAFS, XPS). Les résultats expérimentaux sont analysés par différents modèles incluant des calculs semi - empiriques (Liaisons Fortes) et ab - initio (LAPW).

Les exemples présentés seront choisis dans des systèmes oxydes bidimensionnels ou sulfures tridimensionnels d'étain.

Introduction

Les nouveaux matériaux anodiques oxydes ou sulfures mettent en jeu des éléments métalliques (éléments p ou éléments de transition) qui peuvent engager leurs électrons de valence de diverses façons. Cette aptitude entraîne la possibilité d'existence de plusieurs états d'oxydation ou de plusieurs types de coordinations selon la nature de la liaison engagée avec l'atome premier voisin et le nombre de premiers voisins considérés. L'oxygène ou le soufre vont favoriser certains comportements en fonction du type de réseau qu'ils constituent. L'insertion de lithium va provoquer de nombreuses modifications. Il s'agit donc de matériaux complexes aussi bien au niveau de l'arrangement structural (perte de compacité, abaissement de symétrie, disparition de l'ordre à courte distance, amorphisation) que du comportement électronique (transfert d'électrons, valences mixtes, états de spins).

Méthode d'étude

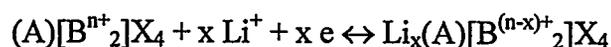
Pour les étudier une stratégie de recherche pluridisciplinaire a été mise au point de façon à intégrer les différents aspects expérimentaux et théoriques de la chimie et de la physique des solides [1].

La méthode d'étude comprend la caractérisation structurale du réseau (diffractions X ou N) ou de l'ordre local (spectroscopie d'absorption X, Mössbauer), l'étude des propriétés électroniques d'un point de vue expérimental (spectroscopie de photoélectrons XPS, XES, spectroscopie d'absorption XAFS, spectrométrie Mössbauer) et théorique (méthodes semi-empiriques périodiques type liaisons fortes et ab initio FP – LAPW [2]) et l'interprétation cohérente des données. Un exemple type de la démarche sera développé sur la phase α SnO.

Les mécanismes d'insertion de lithium

La structure spinelle (A)[B₂]X₄ (ou (B)[AB]X₄) est formée d'un arrangement cubique compact d'anions X dans lequel les cations A et B occupent 1/8 des sites tétraédriques () et 1/2 des sites octaédriques []. Dans cet arrangement le grand nombre de sites vacants est favorable à l'insertion de lithium. Dans tous les cas le lithium est inséré sous la forme Li⁺ et plusieurs mécanismes ont été mis en évidence : redox monphasé, redox biphasé et restructuration.

- système redox monphasé



Ce mécanisme a été observé pour la phase (In_{0,5}□_{0,5})[In_{1,5}Sn_{0,5}]S₄ où l'insertion de 2,5 Li⁺ par unité formulaire est répartie sur les cycles tétraédriques et octaédriques vacants :

- sans modification structurale (diffraction X) ;
- avec une réduction progressive Sn^{IV} → Sn^{II} (Mössbauer ¹¹⁹Sn, XAFS, XPS) (Figure 1) ;
- un déplacement du niveau de Fermi (XPS).

Le mécanisme de réduction de l'étain peut alors être analysé à partir du calcul en liaisons fortes de la structure électronique [3]. Le meilleur accord expériences - calculs est obtenu en considérant le lithium comme un défaut ponctuel créant des états donneurs plus ou moins profonds et que le plus profond, stabilisé par la relaxation atomique, exhibe un comportement à « U négatif ».

Le potentiel de décharge est voisin de 2 V et varie avec le pourcentage de réduction.

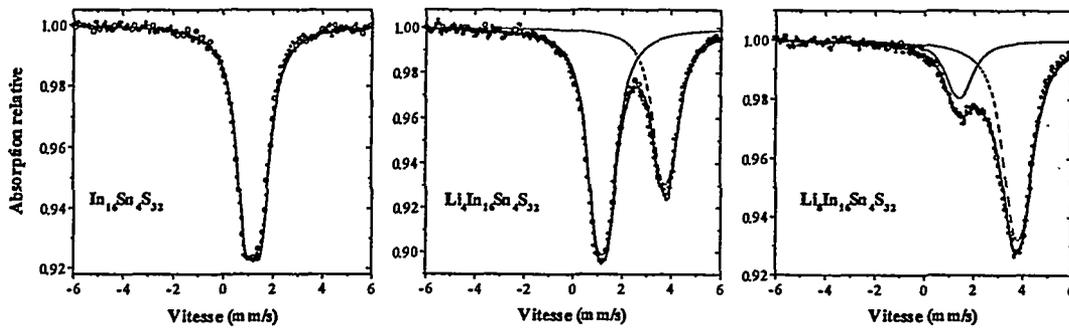


Figure 1 : Spectres Mössbauer de ^{119}Sn montrant la réduction progressive $\text{Sn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Sn}^{\text{II}}$ fonction du taux d'insertion de lithium.

- système redox biphasé: transformation de phase spinelle \leftrightarrow NaCl



Ce mécanisme a été observé pour les phases $(\text{Cu}_{0,73}\text{In}_{0,27})[\text{In}_{1,55}\text{Sn}_{0,45}]\text{S}_4$ [4] et $(\text{Li})[\text{Li}_{0,33}\text{Ti}_{1,67}]\text{O}_4$ [5]. L'insertion d'un Li^+ par unité formulaire s'effectue en site octaédrique et s'accompagne d'une transformation de phase correspondant au remplissage de tous les sites octaédriques.

Ainsi pour $(\text{Cu}_{0,73}\text{In}_{0,27})[\text{In}_{1,55}\text{Sn}_{0,45}]\text{S}_4$ l'analyse expérimentale et théorique montre :

- la coexistence de deux phases (spinelle et NaCl) dont les proportions évoluent de façon inverse au cours de la réaction (diffraction X) ;
- que l'empilement anionique est peu perturbée, les deux phases conservant des paramètres de maille voisins (diffraction X) ;
- que la répartition dans les sites cationiques est fortement modifiée par occupation de tous les sites octaédriques au détriment des sites tétraédriques (diffractions X et N, XAFS, calculs LAPW) (Figure 2);
- que dans la phase NaCl seul l'étain est réduit au degré d'oxydation II (Mössbauer, XAFS, calculs LAPW) ;
- que le niveau de Fermi est inchangé (XPS).

Le potentiel de décharge est voisin de 1 V et reste constant au cours de la réduction.

On observe une excellente réversibilité avec une capacité limitée par le mécanisme.

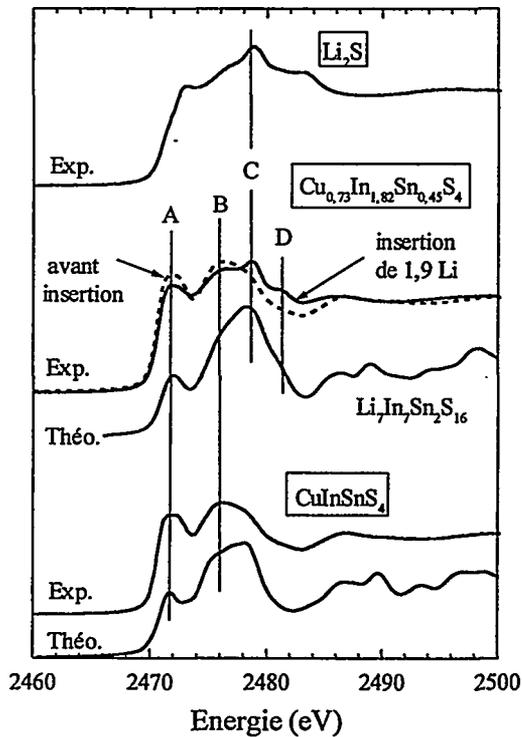


Figure 2 Analyse du mécanisme d'insertion par comparaison des spectres XANES (seuil K du soufre) expérimentaux et théoriques:

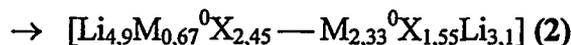
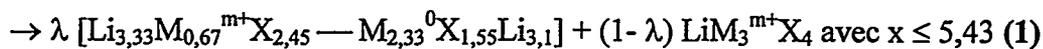
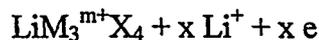
- avant insertion: le spectre XANES du composé spinelle de composition $\text{Cu}_{0,73}\text{In}_{1,82}\text{Sn}_{0,45}\text{S}_4$ est similaire à celui de CuInSnS_4 qui peut être calculé. Le pic A est dû aux interactions $\text{Sn}(5s)\text{-S}(3p)$ et $\text{In}(6s)\text{-S}(3p)$, le pic B est dû aux interactions $\text{Sn}(5p)\text{-S}(3p)$ et $\text{In}(6p)\text{-S}(3p)$.
- après insertion: le matériau hôte et la phase NaCl contenant du lithium contribuent au spectre XANES expérimental qui fait apparaître 2 nouveaux pics C et D. La comparaison avec le spectre de Li_2S et le spectre théorique de la phase NaCl modèle $\text{Li}_7\text{In}_7\text{Sn}_2\text{S}_{16}$ montre que ces 2 pics résultent principalement des interactions Li-S de la phase NaCl.

La comparaison calcul/expérience des spectres XANES confirme la transformation de la phase spinelle en phase NaCl lors de l'insertion de lithium et met en évidence les modifications des liaisons chimiques.

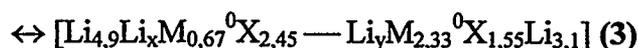
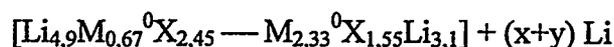
- restructuration, amorphisation :

Le mécanisme décrit dans cette présentation a été observé pour $(\text{Cu}_{0,73}\text{In}_{0,27})[\text{In}_{1,55}\text{Sn}_{0,45}]\text{S}_4$ [4] après l'étape de transition spinelle \leftrightarrow NaCl. Des mécanismes comparables sont mis en évidence pour l'oxyde lamellaire d'étain SnO [6], les systèmes verres composites à base de SnO [6-8] et pour des vanadates de fer [9].

Pour simplifier l'écriture du mécanisme la phase NaCl, $[\text{Li}_x\text{AB}_2^{(n-x)+}]\text{X}_4$, sera représentée par la formule $\text{LiM}_3^{m+}\text{X}_4$ avec $\text{M}_3 = \text{AB}_2$ et $m = 2,33$ si la charge de X est -2 .



Les étapes (1) et (2) correspondent à la formation de petites particules M^0 dispersées dans des zones de compositions différentes, soit riches en liaisons Li - X soit riches en liaisons M - M.



L'étape 3 constitue l'étape réversible de formation « d'alliages » dispersés dans les supports riches en Li – X ou riches en M – M.

Dans ce cas on observe :

- une amorphisation progressive du réseau (diffraction X) ;
- une réduction totale des cations jusqu'au degré d'oxydation 0 (XAFS, Mössbauer) ;
- la formation d'un matériau composite amorphe par modification de la nature des liaisons et établissement de liaisons M - M en interactions avec l'anion X (XAFS, Mössbauer) (Figure 3).

Le potentiel de décharge est inférieur à 1 V avec une bonne capacité. L'existence de deux zones inhibe les variations volumiques et permet une très bonne réversibilité et cyclabilité. Cependant la formation de ce composite nécessite une perte importante de lithium au 1^{er} cycle lors de la formation des composés Li-X. La recherche de méthodes de formation préalable de ces matériaux est indispensable.

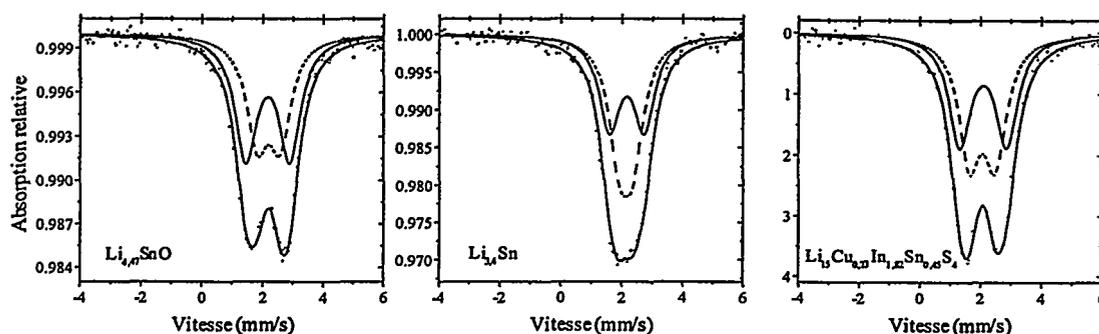


Figure 3 : Spectres Mössbauer de ^{119}Sn en fin de décharge pour SnO et $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{0,75}\text{In}_{1,75}\text{Sn}_{0,5}\text{S}_4$ comparés à celui de l'alliage massif $\text{Li}_{3,4}\text{Sn}$.

Références

- [1] Ecole thématique CNRS « Mieux connaître les matériaux complexes », Montpellier (1998) ; P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade & J.C. Jumas, *Hyp. Inter.*, 113, 341 (1998) ; P.E. Lippens, HDR « Les matériaux complexes : relations structure – propriétés électroniques », Montpellier (2000). [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin & S.B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.*, 59, 399 (1990). [3] I. Lefebvre, M. Lannoo, M.L. Elidrissi Moubtassim, J. Olivier-Fourcade & J.C. Jumas, *Chem. Mater.*, 9, 2805 (1997). [4] R. Dedryvère, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, S. Denis & C. Pérez Vicente, *Chem. Mater.*, 12, 1439 (2000). [5] S. Bach, J.P. Pereira-Ramos & N. Baffier, *Chem. Mater.*, 8, 251 (1998) ; M. Arrabito, S. Panero, P. Reale & B. Scrosati, 10th International Meeting on Lithium Batteries, Como (2000). [6] J. Chouvin, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, B. Simon, Ph. Biensan, F.J. Fernández Madrigal, J.L. Tirado & C. Pérez Vicente, *Chem. Mater.* (2000, à paraître). [7] G.R. Goward, F. Leroux, W.P. Power, G. Ouvrard, W. Dmowski, T. Egami & L. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (8), 367 (1999). [8] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa & T. Miyasaka, *Science*, 276, 1395 (1998). [9] S. Denis, R. Dedryvère, E. Baudrin, S. Laruelle, M. Touboul, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas & J.M. Tarascon, *Chem. Mater* (2000, à paraître).

Nouveaux matériaux d'électrode négative pour batterie à ions lithium

P. Fragnaud, T. Brousse, O. Crosnier, J. Santos-Peña et D.M. Schleich

*Ecole polytechnique de l'université de Nantes, Rue Christian PAUC - La Chantrerie - BP 50609,
F-44306 Nantes Cedex 3*

X. Devaux

*Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR CNRS 7556, Ecole des Mines, Parc de Saurupt
F-54042 Nancy Cedex*

Introduction :

Actuellement, les batteries à ions lithium commercialisées possèdent pour la plupart une anode en graphite. Malgré l'intérêt de ce matériau (coût, abondance ...) de nombreux problèmes liés à son utilisation dans les batteries à ions lithium ont été mis en évidence. En pratique les capacités n'excèdent pas 250 mA.h/g.

Récemment, de nouveaux matériaux d'anode ont été développés afin de pallier aux inconvénients du graphite. Il s'agit notamment de composés à base d'étain (SnO , SnO_2 , SnSb_x ...) ou de silicium qui ne fonctionnent pas sur le principe classique d'intercalation des ions lithium dans la structure, mais plutôt sur la possibilité de former de façon réversible des alliages Li-Sn ou Li-Si. La capacité théorique maximum qui peut être obtenue avec l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ est de 782 mA.h/g, soit plus de deux fois la capacité théorique du graphite. Cependant, ces réactions entre le matériau actif à base d'étain ou de silicium et le lithium, ne sont possible que sous certaines conditions. Pour certains matériaux, la synthèse de nanoparticules semble le passage obligé pour obtenir de fortes capacités et une bonne cyclabilité. Un autre inconvénient est que les changements de volume intervenant durant la formation/décomposition des alliages Li-Sn ou Li-Si génèrent des contraintes mécaniques par expansion/compression du volume de l'électrode.

Partie expérimentale :

La réalisation des couches minces de SnO_2 et Sn a été effectuée par dépôt chimique en phase vapeur^{1,2}. Les dépôts ont été effectués sur de l'acier inoxydable AISI 316. Dans les deux cas le tétrabutyl étain a été utilisé comme précurseur et placé dans un bulleur. L'oxyde d'étain a été obtenu sous atmosphère oxydante (O_2) et l'étain métallique sous atmosphère réductrice ($\text{Ar}/\text{H}_2 - 95/5$). Les conditions de pression et de température utilisées dans le bâti pendant les dépôts ont été fixées à 5 Torr / 773 K pour l'oxyde d'étain et 10 Torr / 973 K pour l'étain métallique (figure 1).

Le composé métastable NiSn peut être obtenu par co-dépôt électrolytique d'étain et de nickel³. Le rendement faradique est proche de 100% et La stœchiométrie du dépôt est de $\text{Ni}_{0,96}\text{Sn}_{1,04}$. Nous noterons NiSn cette formulation dans les paragraphes suivants.

Résultats et discussion :

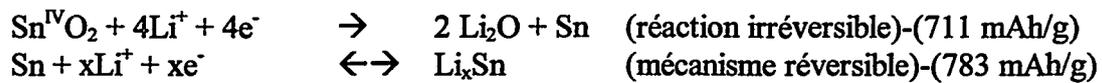
Couche minces de SnO_2 :

Les couches minces de SnO_2 qui ont été obtenues présentaient une épaisseur de 700 nm. Les tests électrochimiques effectués sur ces matériaux montrent qu'ils sont actifs et cyclables de façon réversible comme on peut le constater sur le voltamogramme cyclique de la figure 2.

Ces résultats, déjà obtenus par J.R.Dahn⁴, révèlent notamment la présence d'une réaction irréversible lors de la première décharge avec un pic en réduction centré à 0,75V. Lors des cycles suivants, ce premier pic disparaît et seuls les pics à bas potentiel (<0,5V) sont présents.

Avant cyclage les diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces révèlent la présence de SnO_2 cassitérite. Après une dizaine de cycle, les cellules ont été stoppées en fin de charge et les diagrammes de diffraction de rayons X indiquent alors que la structure cassitérite a laissé la place à de l'étain métallique. Ces changements structuraux confirment la réduction de Sn^{IV} en Sn^0 lors des cyclages. En supposant une réduction complète de tout l'étain IV en étain 0, seuls 4 lithium devraient

réagir avec SnO_2 . Les réactions proposées pour expliquer les mécanismes réactionnels mis en jeu sont⁵⁶⁷⁸ :



Le principal inconvénient réside dans la perte de capacité (711mAh/g) entre le premier cycle et les cycles suivants. Afin d'éliminer l'oxygène nous avons synthétisé deux autres couches minces : l'une constituée d'étain métallique et l'autre constituée d'un alliage NiSn.

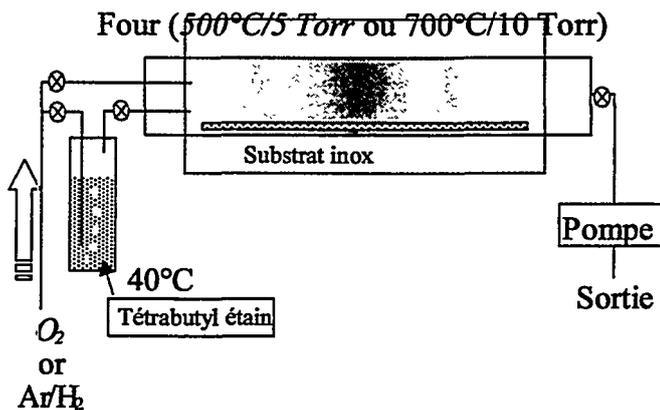
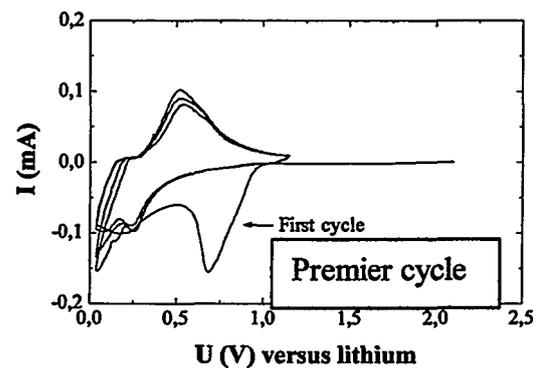


Figure 1 : Schéma du bâti de dépôt chimique en phase vapeur utilisé pour obtenir les couches minces d'oxyde d'étain (utilisation de O_2) et d'étain métallique (utilisation de Ar/H_2).



Potentiel (V) par rapport au lithium

Figure 2 : cyclage voltamétrique d'une couche mince de SnO_2 déposée par CVD sur un substrat d'acier inoxydable AISI 316 ($10\text{mV}/120\text{s}$; $0,05\text{V} \leq V \leq 1,15\text{V}$; électrode de référence : lithium métallique ; électrolyte : LiPF_6 dissous dans un mélange 1:1 en masse de carbonate d'éthylène et de diméthyl carbonate).

Couche mince d'étain métallique sur inox :

Une analyse par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence que la couche d'étain métallique était composée de demi sphères de diamètre allant de 500 à 1000 nm. L'étain est parfaitement cristallisé comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X représenté figure 3. Il faut de plus noter l'absence d'oxyde d'étain. Le matériau ainsi obtenu est très actif électrochimiquement comme le montre la présence des pics sur le cyclage potentiostatique rapide ($10 \text{ mV}/10 \text{ secondes}$) de la figure 4.

La diminution d'intensité des pics lors des cyclages successifs peut être attribuée à une perte de contact électrique avec le substrat, car dans l'hypothèse de la formation d'un alliage $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, la variation de volume peut atteindre un facteur 2,5 et entraîner une décohésion entre la couche et le substrat d'inox, d'autant plus que les couches sont testées telles qu'elles sortent du four, c'est à dire sans additifs tels qu'un liant ou du carbone.

Lors de la réaction avec le lithium les cyclages galvanostatiques ($I = 0,05 \text{ mA}$) obtenus mettent en évidence une succession de plateaux indiquant un passage réversible par différentes étapes biphasées lors du cyclage (figure 5). Bien que le courant reste constant on peut noter que la première réduction s'effectue à C/4,5 tandis que l'oxydation suivante et les autres cycles s'effectuent à environ C/3. Ceci traduit une perte irréversible de capacité lors du premier cycle qui est clairement mise en évidence sur la figure 6. Cette perte de capacité peut être attribuée à la présence d'une très fine couche d'oxyde d'étain en surface et/ou à un processus d'activation du matériau. La décroissance régulière de capacité peut être attribuée, comme précédemment lors des cyclages potentiostatiques, à une perte de contact électrique entre l'étain et le substrat d'inox.

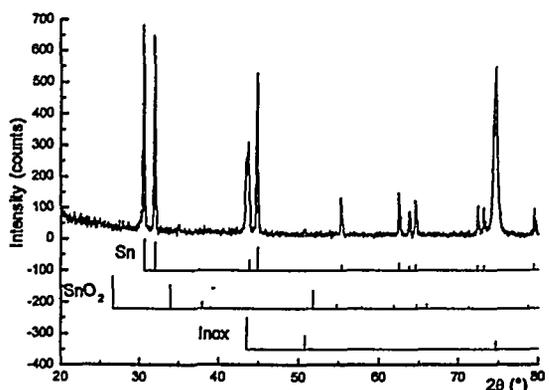


Figure 3 : Diagramme de diffraction des rayons X de la couche de demi sphères obtenue par dépôt chimique en phase vapeur.

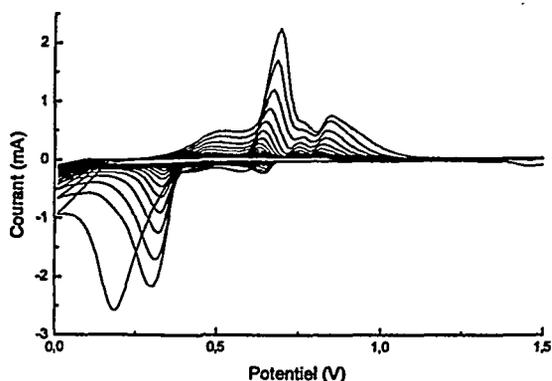
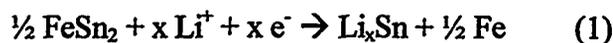


Figure 4 : Cyclage potentiostatique rapide (10 mV/10 secondes) de la couche de demi sphère d'étain obtenue par dépôt chimique en phase vapeur. (Electrode de référence : lithium métallique ; électrolyte : LiPF_6 dissous dans un mélange 1 : 1 en masse de carbonate d'éthylène et de diméthyl carbonate)

Couche mince d'alliage NiSn sur cuivre : ϑ

Dans l'électrode à base de SnO_2 le matériau actif est l'étain et nous avons cherché à savoir si en remplaçant l'oxygène par un autre élément il était possible d'obtenir une matrice jouant le même rôle que Li_2O sans consommer d'ions lithium pour sa formation. On peut par exemple imaginer d'utiliser des métaux de transition (qui ne forment pas d'alliage avec le lithium) formant des composés intermétalliques avec l'étain.

L'idée de départ a été proposée par J.R.Dahn⁹ et consistait à utiliser un alliage Sn_2Fe réalisé par mécanosynthèse. J.R. Dahn a proposé le mécanisme réactionnel suivant :



Cette réaction conduit à la formation d'une matrice de fer, inerte vis à vis du lithium et conductrice électronique. La décharge lors du premier cycle serait différente de celle des cycles suivants. La capacité réversible attendue est de 804 mAh/g pour FeSn_2 . Dans le soucis d'étudier les propriétés intrinsèques de ces nouveaux systèmes nous avons volontairement choisi de nous orienter vers l'utilisation de couches minces électrodéposées de l'alliage métastable NiSn afin d'éviter l'ajout de plus de 10% en masse de noir de carbone dans l'élaboration des électrodes.

Les films minces d'épaisseur 3 μm observés par microscopie électronique à balayage révèlent un réseau dense de grains d'environ 3 μm de diamètre. Suivant le modèle des alliages FeSn, les réactions attendues sont :

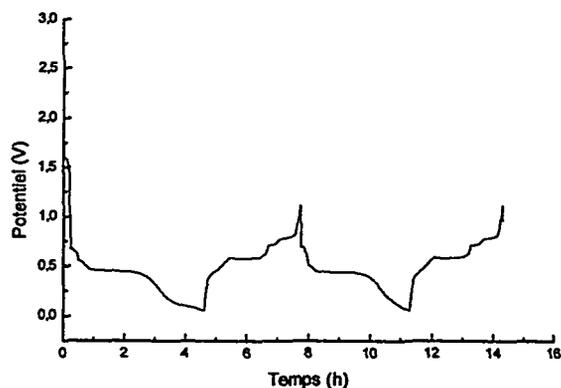


Figure 5 : cyclage galvanostatique de la couche de demi sphères d'étain obtenue par dépôt chimique en phase vapeur.

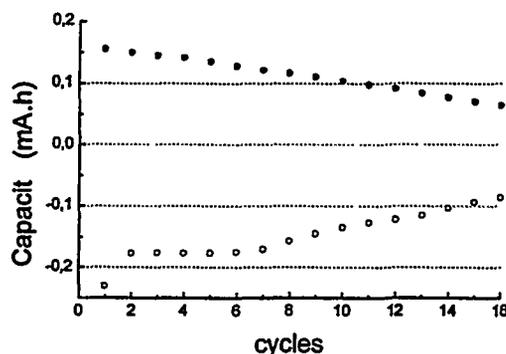
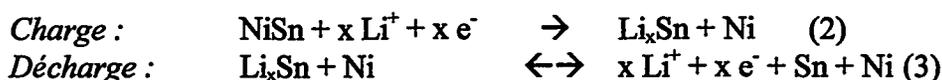


Figure 6 : Capacité déduite des cyclages galvanostatiques en fonction du nombre de cycle (ronds vides : capacité en réduction ; ronds pleins : capacité en oxidation).



Un voltamogramme cyclique est donné sur la figure 7. La première décharge présente un début de pic en fin de réduction. Lors des cycles suivants, ce pic est déplacé vers les potentiels plus élevés (0,25V/Li). En oxydation, l'intensité du pic centré à 0,7 V augmente avec le nombre de cycles et se sépare en deux pics plus distincts. Il semble que la vitesse de cyclage soit trop rapide pour que la totalité de l'électrode réagisse lors des premiers cycles. On peut noter également l'absence du pic caractéristique de SnO₂ placé à 0,7 V.

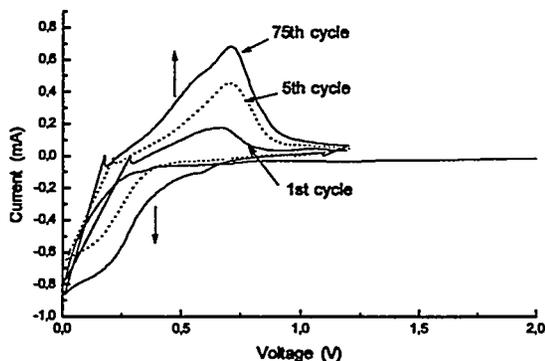


Figure 7 : voltamogramme cyclique d'une couche mince électrodéposée de NiSn (10mV/120s ; 0,01V ≤ V ≤ 1,2V ; électrode de référence : lithium métallique ; électrolyte : LiPF₆ dissous dans un mélange 1 : 1 en masse de carbonate d'éthylène et de diméthyl carbonate).

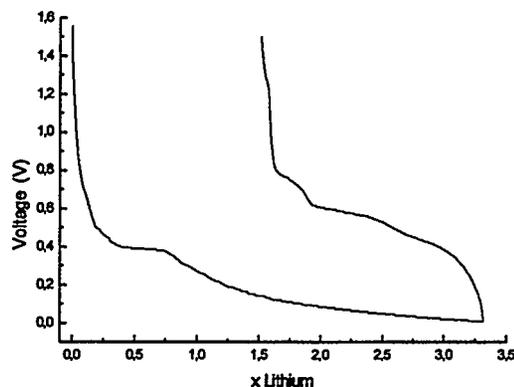
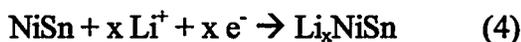
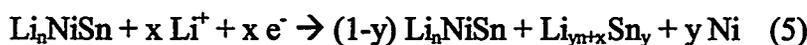


Figure 8 : Titration potentiostatique intermittente (PITT) d'une couche mince de NiSn (10mV/3hr; 0,01V ≤ V ≤ 2,2V ; électrode de référence : lithium métallique ; électrolyte : LiPF₆ dissous dans un mélange 1 : 1 en masse de carbonate d'éthylène et de diméthyl carbonate).

Des expériences en PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) indiquent que 3 Li réagissent par groupement formulaire NiSn (figure 8). Cela semble indiquer que la cinétique (au moins de la première réaction) est très lente. La présence d'un plateau à 0,45V/Li lors de la première décharge sur les courbes PITT pourrait correspondre à l'intercalation d'ions lithium dans la structure, contrairement à ce que prévoit la réaction (2). En effet, les couches électrodéposées de NiSn ont une structure de type NiAs comme l'alliage η-Cu₆Sn₅ où la présence d'une phase Li_xCu₆Sn₅ a été observée en fin de décharge du matériau par M.M. Thackeray¹⁰. La présence d'un plateau à 0,45V/Li sur les cyclage galvanostatique des couches minces de NiSn suggère alors la présence d'une étape intermédiaire à la réaction (2) qui serait l'intercalation de lithium dans la structure de NiSn :



Cependant, la présence de particules nanométriques d'étain observée par microscopie électronique en transmission après un cycle, indique également qu'il y a eu décomposition au moins partielle de l'alliage NiSn. Ceci pourrait se produire en dessous de 0,45V/Li. Ainsi le mécanisme réactionnel serait basé sur la réaction (4) puis la réaction suivante :



La réaction (5) aurait alors lieu lors de la charge. Ceci implique que l'intercalation du lithium dans la structure de NiSn ne pourrait se produire que lors de la première charge. Actuellement, l'absence d'échantillon cyclé en PITT ou GITT pendant deux cycles complets ne permet pas de savoir si le plateau à 0,45V est maintenu lors de la deuxième décharge. Il est donc difficile d'affirmer que les réactions (4), (5) ou (6) ont réellement lieu au sein de l'électrode.

Sur des échantillons arrêtés après un cycle, les diagrammes de diffraction de rayons X indiquent seulement que le pourcentage de phase NiSn a diminué par rapport à la couche de départ. Aucune autre phase cristallisée n'est identifiée sur les diagrammes. Nous avons donc cherché à déterminer la présence

de nickel par des mesures magnétiques au SQUID. La mesure du moment magnétique en fonction du champ appliqué à 300K est indiquée sur la figure 9. Quelque soit l'échantillon, l'isotherme d'aimantation présente la même allure : à bas champ on observe un phénomène de saturation ferromagnétique suivi à plus haut champ par un régime linéaire de l'aimantation attendu dans le cas de composés paramagnétique. Pour la couche non cyclée, la composante ferromagnétique mesurée correspond à 0,03% en masse de nickel pur dans le film mince. A la fin de la première décharge, cette valeur a été multipliée par dix. Après 50 cycles en voltamétrie cyclique, le signal ferromagnétique correspond à 10% en masse de nickel pur dans la couche.

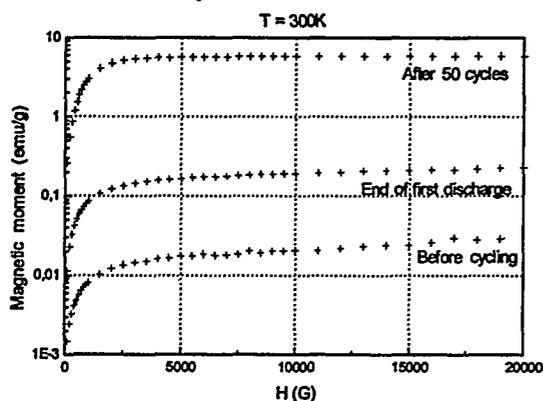


Figure 9 : courbes d'aimantation de couches de NiSn arrêtées à différentes étapes du cyclage. (en bas : avant cyclage ; au milieu : fin de première réduction ; en haut : après 50 cycles)

Ces premières mesures magnétiques montrent qu'une réaction de décomposition de l'alliage NiSn pourrait effectivement avoir lieu lors du cyclage. Ceci expliquerait également la présence d'étain détecté par analyse EDX lors des observations en microscopie électronique en transmission. Nous souhaitons cependant confirmer ces résultats sur des échantillons cyclés par PITT ou GITT.

Conclusion :

L'étude de SnO₂ a montré que sous forme de couches minces ce matériau est électrochimiquement actif sans l'aide d'additifs généralement utilisés. De plus, ce composé référence met en évidence le rôle essentiel que peut avoir la matrice inactive d'oxydes lors du cyclage.

Pour éliminer la perte irréversible de capacité engendrée par la formation de cette matrice l'utilisation d'étain métallique est envisageable, mais présente la nécessité d'envisager l'ajout d'une matrice pour contrôler et maîtriser la tenue mécanique de l'électrode au court du cyclage.

Enfin, envisager l'utilisation d'un alliage M-Sn générant une éventuelle matrice métallique met en jeu des mécanismes réactionnels complexes. Dans le cas de matériau NiSn une étude en spectroscopie Mössbauer de l'étain est en cours ainsi qu'une étude par spectroscopie EXAFS au seuil K de l'étain et du nickel à différentes étapes de la décharge ou de la charge afin d'observer une modification éventuelle de l'environnement immédiat des atomes de nickel et /ou d'étain dans la structure NiSn.

¹ T. Brousse, D. Defives, L. Pasquereau, S.M. Lee, U. Herterich and D.M. Schleich, *Ionics* 3, 332-337, 1997.

² T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich and D.M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, 145, No 1, 1-4, 1998.

³ L. Lacourcelle, *Traité de Galvanotechnique*, Galva-Conseils Edition, (1996) 380-382.

⁴ I.A. Courtney et J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2045-2052.

⁵ C.J. Wen and R.A. Huggins, *J. S. S. C.* 35 (1980) 376-384.

⁶ B.A. Boukamp, G.C. Lesh and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 725-729.

⁷ C.J. Wen and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1181-1187.

⁸ A. Anani, S. Crouch-Baker and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3098-3102.

⁹ O. Mao, R.A. Dunlap and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 405-413.

¹⁰ K.D. Kepler, J.T. Vaughney, and M.M. Thackeray, *Electrochemical and Solid State Letters* 2 (1999) 307-309.

Les hydrures métalliques, électrodes négatives des batteries Nickel-Hydrures (Ni-MH)

A. Percheron Guégan

LCMTR, CNRS, 2-8, rue Henri Dunant - 94320 THIAIS Cedex

Les composés intermétalliques de formule générale AB_n (A=métaux de terres rares ou de transition ; B=métaux de transition ; $n=5, 2$ ou 1) ont la propriété exceptionnelle de stocker de façon réversible de grande quantité d'hydrogène pour former des hydrures métalliques. Les réactions d'absorption/désorption s'effectuent dans un large domaine de température et de pression comme le montre la figure 1 où sont comparées à 25°C les courbes caractéristiques pour différents composés binaires de la variation de la pression d'hydrogène en fonction de la teneur en hydrogène. Le plateau de pression correspond à la coexistence de 2 phases, la phase α , solution d'hydrogène dans le composé intermétallique et la phase hydrure β . De nombreuses applications sont développées pour le stockage de l'hydrogène, parmi lesquelles, le stockage électrochimique de l'hydrogène dans ces composés a conduit à la mise au point de batteries nickel-hydrures représentées par la formule $Ni(OH)_2/Ni(OH)_2/KOH/AB_n/AB_nH_x$ [1,2] sur la figure 2

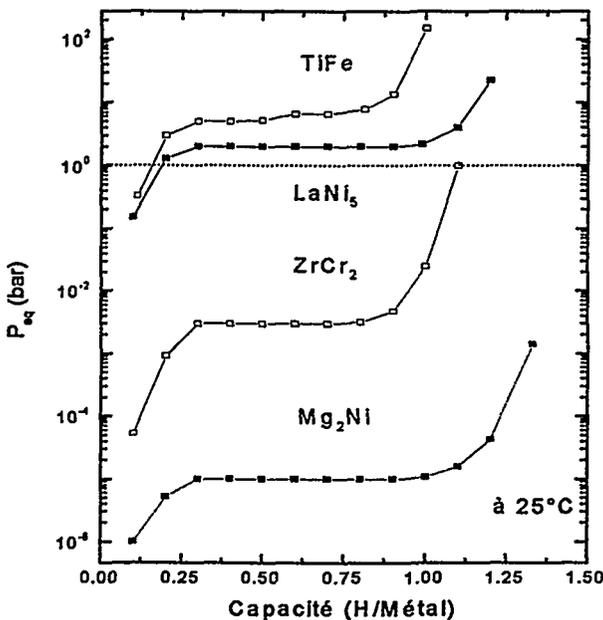


Figure 1 : Comparaison de la stabilité et capacité de stockage des différentes familles d'hydrures

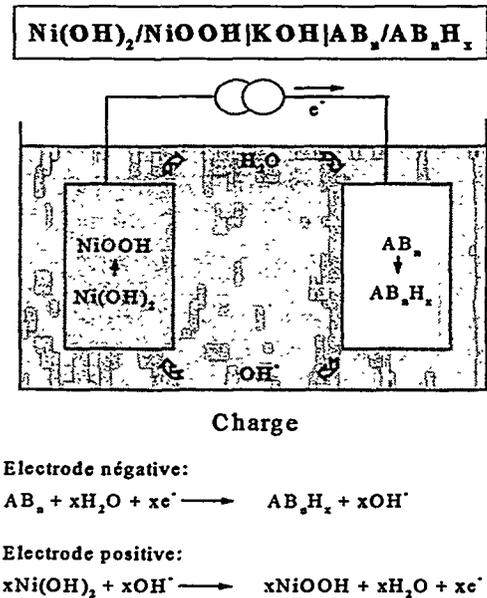


Figure 2 : Principe de fonctionnement de la batterie Nickel-Hydrure (Ni-MH)

Ces batteries se sont imposées ces dernières années en remplacement des batteries de type Nickel-Cadmium pour les applications telles que les téléphones cellulaires ou ordinateurs portables et elles sont aujourd'hui développées dans le cadre plus large de l'application véhicule électrique. Il a été montré que la substitution partielle des éléments A et B dans les composés binaires AB_n permet d'adapter les propriétés thermodynamiques des hydrures aux conditions de fonctionnement des batteries alcalines [3,4]. Parmi ces composés, $LaNi_5$ forme un hydrure contenant plus de 6 atomes d'hydrogène par formule. Cependant, sa pression d'équilibre supérieure à 1 atmosphère n'est pas adaptée à l'application envisagée. Par substitution de différents éléments tels que Al, Mn, Co au Nickel, il est possible de faire décroître le palier d'équilibre de l'hydrure et ainsi d'améliorer la capacité d'absorption initiale mais également la tenue au cyclage des électrodes [5]. Pour des raisons de coût, le lanthane est remplacé par un mélange naturel de terres rares (Mishmetal) ce qui conduit à un composé monophasique de structure hexagonale de type $LaNi_5$ mais comportant 9 éléments : $(LaCeNdPr)_1(Ni,Al,Mn,Co)_5$.

Les caractéristiques des batteries Nickel-hydrures sont représentées sur les figures 3 et 4 et comparées à celles des batteries Ni-Cadmium dans le tableau 1. Ces batteries remplacent progressivement les batteries Ni-Cd sur le marché du portable car elles offrent une capacité volumique supérieure de 25% et permettent la suppression complète du cadmium toxique.

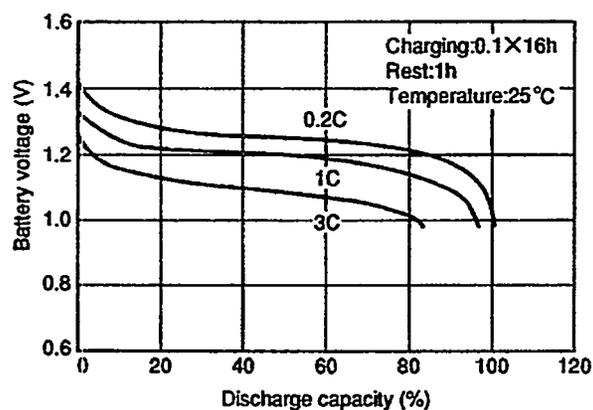


Figure 3 : Caractéristiques de décharge à plusieurs régimes d'une batterie Ni-MH

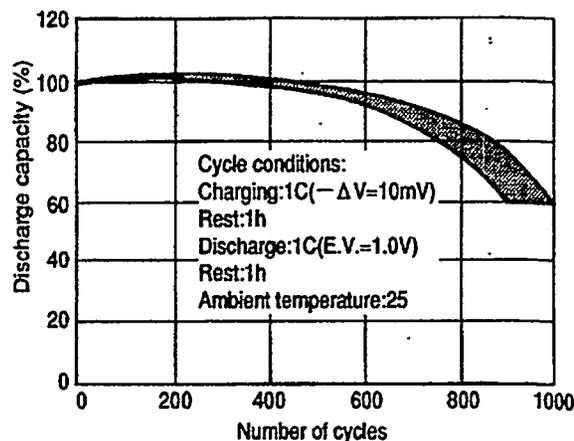


Figure 4 : Caractéristiques de charge et décharge d'une batterie Ni-MH

Caractéristiques	NiOOH/Ni(OH) ₂ /KOH/M/MH	NiOOH/Ni(OH) ₂ /KOH/Cd/Cd(OH) ₂
Tension	1.3 V	1.28 V
Energie massique	70-80 Wh/kg	45-55 Wh/kg
Energie volumique	150-200 Wh/dm ³	80-100 Wh/dm ³
Puissance	200-300 W/kg	400-600 W/kg
Durée de vie	1 000 cycles	2 000 cycles
Cinétique	2-3 C	10-15 C
Pollution	non toxique	toxicité du Cd
Coût	300 €/kWh	275 €/kWh

Tableau 1 – Comparaison des caractéristiques des batteries Ni-MH/Ni-Cd

Les composés intermétalliques de type AB₂ (A=Zr, B=V, Cr, Mn) sont aussi des matériaux potentiels d'électrodes négatives. Ces composés absorbent jusqu'à 3.6 atomes d'hydrogène par formule ce qui correspond à une capacité électrochimique de 500 mAh/g supérieure à la famille précédente dérivée de LaNi₅ (370 mAh/g). Ces hydrures ont des stabilités thermodynamiques trop importantes mais comme dans le cas précédent, ces propriétés peuvent être adaptées par le jeu des substitutions dans les composés binaires [6]. Cependant, la capacité électrochimique de ces composés peut être très inférieure à celle mesurée en réaction solide gaz. Ce phénomène est lié à la passivation de la surface du matériau par l'électrolyte. Ce problème a été en partie résolu par la précipitation contrôlée d'une phase secondaire modifiant les propriétés de surface du composé. Par ailleurs, la substitution multiple du manganèse conduisant à un composé cubique de formule ZrNi_{1.2}Mn_{0.6}V_{0.2}Cr_{0.05}Co_{0.05} a permis d'obtenir des capacités électrochimiques supérieures à 350 mAh/g avec une bonne tenue en cyclage [7]. Ce type de composé est envisagé pour l'application véhicule électrique.

- [1]A. Percheron Guégan, J.-C. Achard, J. Sarrasin & G. Bronoël, French patents 75 16160 (1975), 77 23812 (1977) ; US patent 688537 (1978)
- [2]J. Bouet, B. Knosp, A. Percheron Guégan & J.-M. Cocciantelli, French patent 92 14662 (1992)
- [3]G. Bronoël, J. Sarrasin, M. Bonnemay, A. Percheron Guégan, J.-C. Achard & L. Schlapbach, Int. J. Hydrogen Energy, 1 (1976) 251
- [4]H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow & A.R. Miedema, J. Less Common Met., 35 (1974) 65-76
- [5]A. Percheron Guégan, M. Latroche, J.-C. Achard, Y. Chabre & J. Bouet, J. Electrochemical Society, V94.27, (1995) 196-219
- [6]J.-M. Joubert, Da Lin Sun, M. Latroche & A. Percheron Guégan, J. Alloys and Compounds, 253-254 (1997) 564-569
- [7]B. Knosp, C. Jordy, Ph. Blanchard & T. Berlureau, J. Electrochemical Society, Vol. 145 n°5, (1998) 1478-1481

SYSTÈMES Ni/MH

Effect of the cooling rate of superstoichiometric AB₅ alloys with low Co content on their electrochemical performances

O. Arnaud^a, C. Audry^a, P. Bernard^a, Y. Champion^b, B. Knosp^a, L. Mazerolles^b and P. Ochin^b

^a SAFT, Direction de la Recherche, 111 bd Alfred Daney, 33074 Bordeaux Cedex, France,

^b CECM, 15 rue Georges Urbain, 94407 Vitry sur Seine, France.

Abstract

Effects of cooling rate on microstructure and electrochemical performances of superstoichiometric AB₅ alloys with 5 wt % Co have been investigated. Flakes of thickness ranging from 30 to 100 μm were obtained by melt spinning. The alloy microstructure was characterised using X Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Energy Dispersive X Ray (EDX) microanalysis. Electrochemical evaluation did not show significant effect of the cooling rate on the initial capacity, but a noticeable effect was observed on cycle life and on corrosion rate after cycling. These results are discussed in terms of microstructural observations.

Keywords : AB₅, Melt spinning, TEM, Electrode, Cycle stability, Corrosion.

Introduction

Ni-MH batteries made of AB₅ alloy containing Mischmetal (Mm), Ni, Mn, Al and 10 wt % Co as a negative electrode material are now widely used in portable or Electric Vehicle (EV). Their performances in terms of capacity and cycle life are satisfactory but for mass market like EV applications, the cost must be reduced. In the negative electrode, an important way of cost reduction is to decrease the Co content in the alloy. However, it is well known that the decrease of Co content is detrimental in terms of battery cycle life [1]. Indeed, lowering the Co content induces an increase of the alloy corrosion, mainly due to an enhanced alloy decrepitation (fracture of the alloy upon hydriding dehydriding cycles). An alternative for reducing decrepitation of AB₅ alloys is to increase the stoichiometric ratio B/A [2-4]. Besides, beneficial effect, in terms of corrosion resistance, of AB₅ alloys prepared by rapid cooling process has been already reported [5 - 8].

The objective of this work is to study the effect of the cooling rate on the microstructure and electrochemical performances of superstoichiometric low cost alloys containing about 5 wt% Co.

Experimental

Preparation and characterisation of alloys

800 g ingots containing about 5 wt % Co were prepared by r.f. induction melting and casting under argon atmosphere. Then ingot lumps of 50 g were remelted and quenched to flakes, on a Cu-(Co-Be) wheel, following the planar flow casting technique under argon atmosphere. The flakes thickness and the related cooling rate depend essentially on the linear velocity of the wheel. Various conditions of casting, corresponding to different linear wheel velocities ranging from 6 to 20 ms⁻¹, were applied for obtaining flakes of different thickness. Main parameters and flakes characteristics are reported in table 1.

Average composition of samples, determined by Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy was MI(Ni, Mn, Al)_{4.87}Co_{0.42} (stoichiometry = 5.29 with 0.004 standard deviation), where MI is a La rich mischmetal. No significant deviation from this composition was observed with respect to the melt spinning conditions.

Flake thickness was measured by optical microscopy of polished cross sections. The alloy microstructures were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a JEOL JSM 6330 F microscope equipped with an Energy Dispersive X Ray (EDX) microprobe of size ~1μm. Thin specimens were obtained from flakes by Ar⁺ ion sputtering and were examined by Transmission Electron Microscopy (TEM) using an AKASHI-TOPCON microscope (1.8 Å point resolution) with an EDX probe 20 nm in size. The alloy crystallographic structure was investigated by X Ray Diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer with K_αCu anticathod.

Electrochemical evaluation

Negative electrodes were fabricated with a mixture consisting of alloy powder, PTFE as a binder and Ni powder for electrical conductivity. Then negative limited vented cells were assembled in plastic cases with one negative electrode isolated by a polyolefine separator from two positive foam electrodes containing $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y(\text{OH})_2$ active material and Co compounds. Finally, the cells were filled with a standard 8.7 M KOH aqueous solution as electrolyte. For each alloy 5 cells were tested.

After 10 cycles of activation, accelerated cycle tests were carried out at the C rate (300 mA.g^{-1}) for 48 min in discharge (80 % depth of discharge, DOD) and 52 min in charge (8 % overcharge). Capacities were periodically measured using the following conditions: (i) 16h charge at the C/10 rate (30 mA.g^{-1}); (ii) discharge at the C/5 rate (60 mA.g^{-1}), 0.9 V cut-off voltage.

After electrochemical evaluation, corrosion rates were measured by ICP analysis of Al eluted out of the alloy and trapped in the positive electrode [9, 10]. Besides, cycled negative electrodes were examined by SEM in order to estimate alloy decrepitation.

Results and discussion

Four alloys (A to D) were obtained into the form of flakes with thickness ranging from 30 to 100 μm (table 1), which correspond approximately to cooling rates between 10^5 and 10^6 K.s^{-1} . It arises that flake thickness decrease when the linear velocity V_L increases.

Alloy	A	B	C	D
Wheel linear velocity V_L (m/s)	6	9.8	15	19
Thickness (μm)	100	55	38	30

Table 1 : Elaboration conditions and thickness of the studied alloys

Microstructural characterisation

Lattice parameters of the alloys and the unit cell volumes (table 2) were calculated from the XRD patterns, assuming a single hexagonal structure of the CaCu_5 type. The parameter c does not depend significantly on the flake thickness. But the alloy D, relating to the highest cooling rate, seems to exhibit a lower parameter a, and consequently a lower unit cell volume V, than the other alloys.

Alloy	A	B	C	D
Thickness (μm)	100	55	38	30
a (\AA)	5.038	5.037	5.035	5.030
c (\AA)	4.058	4.059	4.060	4.061
V (\AA^3)	89.21	89.19	89.15	89.00
G (μm)	1 - 2.5	0.5 - 2	0.5 - 1.3	0.3 - 1

Table 2 : Results of microstructural characterisation of the alloys.

Lattice parameters of the CaCu_5 hexagonal phase and unit cell volume V from XRD - Grain sizes G from TEM examinations.

SEM examinations showed a single phase microstructure whatever the thickness. An EDX (1 μm probe) semi quantitative line scan did not show any heterogeneity in terms of composition through the thickness of one 100 μm thick flake of alloy A (fig. 1a). However, variations of Ni and Mn contents were observed through one 200 μm thick flake of the same alloy (fig. 1b). Specimens of alloys B to D appeared homogeneous in term of chemical composition within the spatial resolution of the EDX probe (20 nm) associated with TEM and no segregation was detected at the grain boundaries.

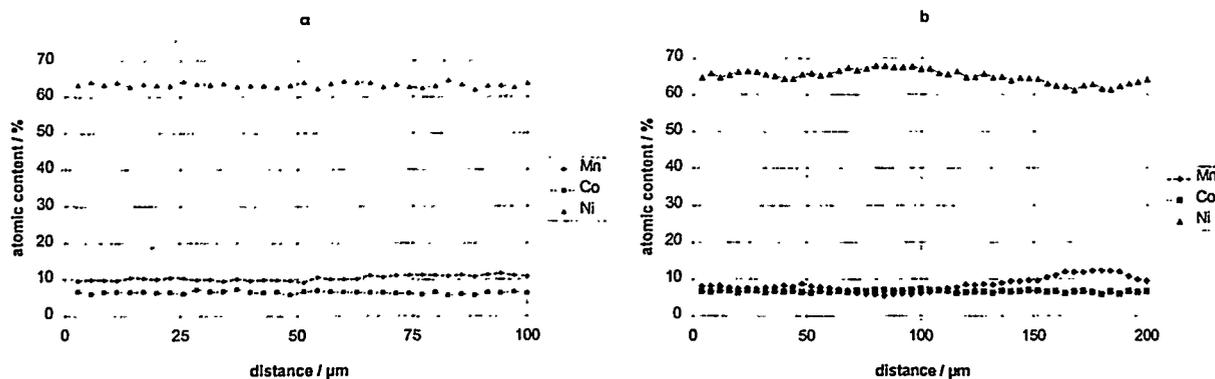


Figure 1 : Variations of Ni, Mn and Co contents in alloy A, as determined by semi-quantitative EDX line scan, through one 100 μm thick flake (a) and one 200 μm thick flake (b)

Typical microstructure of rapidly quenched alloys was observed by TEM. The grains are elongated and the grain boundaries exhibit non-equilibrium high curvatures. Grain size ranging from 2.5-1 μm to 1-0.3 μm is related to the quenching rate and then the fraction of intercrystalline regions (grain-boundaries and triple junction) is increasing sharply when the quenching rate increases. TEM revealed contrasts associated to lattice distortions and dislocations pileup in all samples. However, the level of distortions and dislocations density appeared particularly high in sample A (thickness 100 mm, lower quenching rate) as observed on figure 2a and b. Sample D, referring as the specimen having the higher cooling rate, is characterised by a large amount of extended defects (figure 3). These defects are disordered plate-like regions located inside the grains, with length of few microns and thickness ranging from few atomic distances to several nanometers. Pileups of nanotwins, also observed in this specimen D, suggest that the disordered plate-like regions may result from a relaxation process of these highly stressed nanotwins area, embedded inside the grains. The volume fraction of the extended defects seems to be related to the cooling rate. A lesser fraction of these defects was observed in sample C and no such defect was detected in samples A and B.

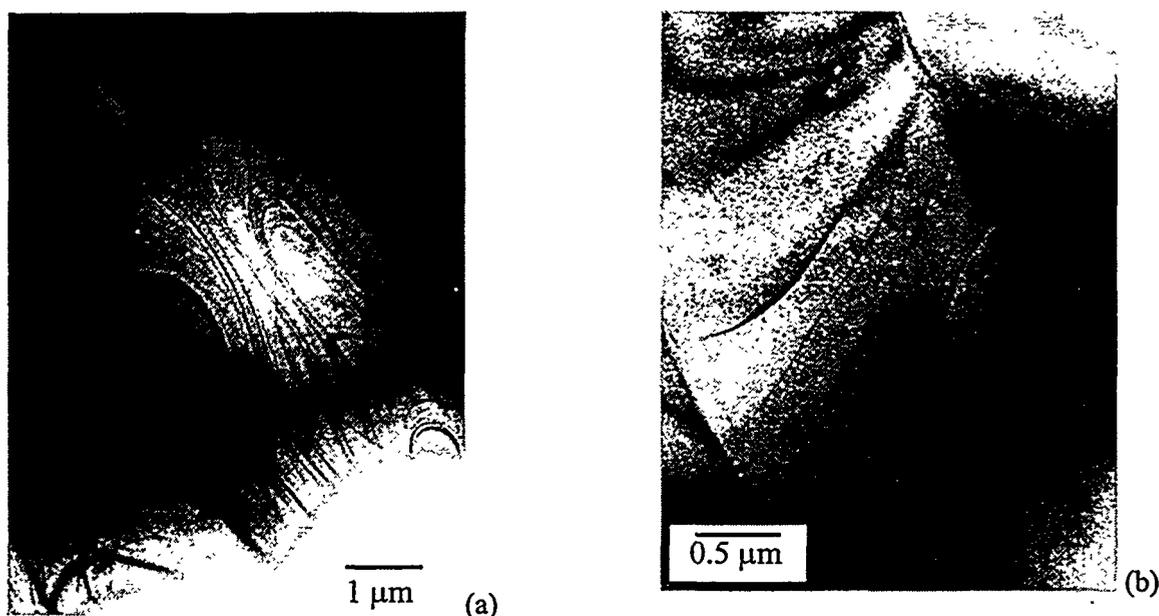


Figure 2: Bright field TEM micrographs of sample A. Contrasts associated to distortions (a) and dislocations pileup (b).

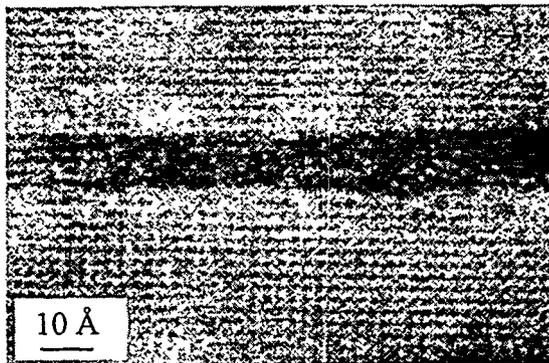


Figure 3 : High resolution TEM image of extended disordered plate like defects in sample D

Electrochemical evaluation

Specific capacity variations (symbols) during cycling are compared with those of a standard 10 wt % AB₅ alloy of composition MmNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75} (Mm= Ce rich mischmetal) in figure 4. A linear regression line has been drawn for each alloy. The intercept Q₀ and the slope P, interpreted as the initial specific capacity after activation and a measure of the capacity loss, are presented in table 3.

Alloy	A	B	C	D	10 % Co alloy
Thickness (μm)	100	55	38	30	
Q ₀ (mAh.g ⁻¹)	311	312	311	306	305
P x100 (mAh.g ⁻¹ .cycle ⁻¹)	- 24.6	- 11.7	- 4.1	- 4.9	- 5.4
Corrosion rate (%)	24.7	15.8	8.9	8.9	8.3

Table 3 : Results of electrochemical tests and of corrosion measurements after cycling.
(Q₀ = intercept and P= slope of the regression line drawn in figure 4)

Figure 4 and table 3 show that the initial capacities were not significantly different one to the other. On the contrary, the capacity losses ranged from 0.04 mAh.g⁻¹.cycle⁻¹ for alloy C (38 μm) to 0.25 mAh.g⁻¹.cycle⁻¹ for alloy A (100 μm thick). Comparatively, the standard alloy loss was 0.054 mAh.g⁻¹ per cycle. In fact, it can be considered that the cycle stability of the superstoichiometric 5 wt % Co alloys (A to D) increases when the flake thickness decreases (figure 5).

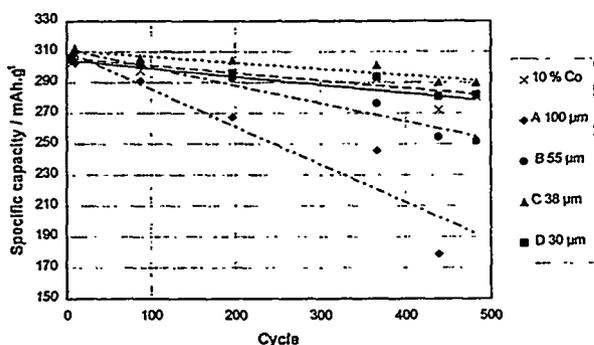


Figure 4 : Results of the electrochemical cycling at room temperature. (Cycling at the C rate, 80 % DOD, 8% overcharge. Capacities measured at the 0.2 C discharge rate, 0.9 V cut off voltage after 16h charge at the 0.1 C rate)

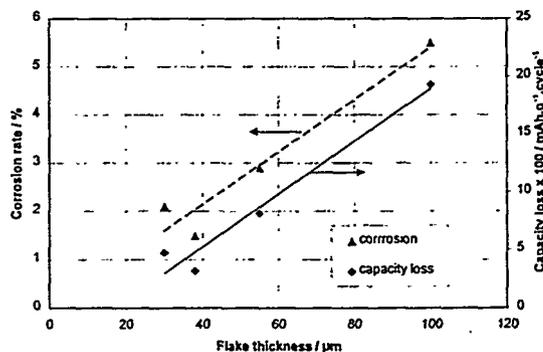


Figure 5 : Influence of the flake thickness on the corrosion rate and the capacity loss

Corrosion rates at the end of the test (table 3) increased from 8.9 % for alloys C and D (thickness < 40 μm) to 24.7 % for alloy A (100 μm). Comparatively corrosion rate for the standard 10 % Co alloy was 8.3%. These corrosion rates are well correlated with the capacity losses, as seen in figure 5. The corrosion rate behaviour as a function of the cooling rate can be explained because the level of decrepitation decreases when the wheel velocity increases (fig. 6).

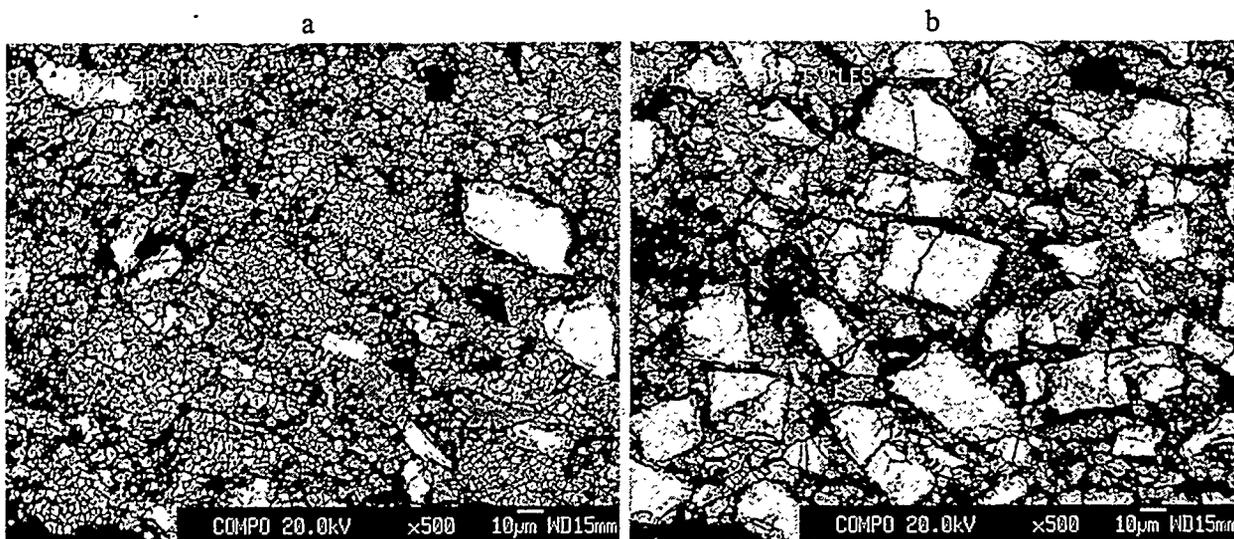


Figure 6 : SEM examination of alloy decrepitation after 483 electrochemical cycles. Grey areas consist in Ni powder added in electrodes. a) alloy A, b) alloy D

Discussion

Within the limit of the spatial resolution of the TEM EDX probe, local chemical variations may not be directly associated to the change in cycle life. In addition, an amorphous phase is unlikely to exist, because amorphous phase induces low capacities [7] and all the initial capacities are almost equal.

On the other hand, it is well known that the mechanical strength of an alloy increases as the inverse square root of the grain size (Hall Petch relationship). The limitation of this relationship has been discussed for very small grains [11], but seems to be valid for grains with size in the range of 150 nm and over [12]. The alloy grain size was reduced from 1-2.5 μm to 0.3 –1 μm when the wheel velocity V_L rose from 6 to 19 $m.s^{-1}$. It can then be assumed that the mechanical strength of the studied alloys increases with the cooling rate.

TEM observations showed somehow, semi-quantitatively, that strains (and stresses) resulting from rapid cooling decreased when the cooling rate increased. This could be explained by an easier relaxation of stresses in intercrystalline regions, when the flake thickness decreases. In addition, disordered area observed in alloys C and D were attributed to stresses relaxation occurring using higher cooling rates. So, it can be assumed that the strain and stress level rise with the flake thickness.

In summary, we can assume that the alloy mechanical strength decreases and internal stresses increase when the flake thickness was augmented. If it is the case, more external stresses (due to hydrogen insertion for instance) would be necessary to reach the alloy strength of thinner flakes. This could explain, at least partly, the limited extent of decrepitation with higher cooling rates.

Conclusion

Alloys of superstoichiometric AB₅ composition containing 5 wt % Co have been elaborated by melt spinning with different cooling rates as flakes of thickness ranged from 30 to 100 μm.

Microstructural examinations did not show composition heterogeneity for flake thickness lower than 100 μm. But higher cooling rates led to smaller grain size (beneficial in terms of mechanical strength) and lower strain (or stress) levels.

The results of electrochemical tests showed that

- 5 wt% Co superstoichiometric AB₅ alloys can be obtained with electrochemical performances comparable with those of a standard 10 wt% Co ones
- their capacity does not depend on the cooling rate
- high cooling rates are beneficial in terms of stability and corrosion resistance during cycling.

This beneficial effect in terms of cycle life results from a decreasing extent of decrepitation with increasing cooling rate. As the chemical composition appeared to be homogeneous in most cases, this reduction of decrepitation is attributed, at least partly, to an increase of the mechanical strength (due to the decreasing grain size) and/or to a decreasing level of strains (and stresses) when the cooling rate increases.

References

- 1 - J.J.G. Willems, Philips Journal of Research, 39, Supplement N°1 (1984), 1-94.
- 2 - P.H.L. Notten, R.E.F. Einerhand, and J.L.C. Daams, J. Alloys and Comp., 210 (1994), 221-232.
- 3 - J.M. Cocciantelli, P. Leblanc, G. Caillon, B. Knosp, Ph. Blanchard, and J. Atkin, J. New Mat. Electrochem. Systems, 2 (1999), 151-155.
- 4 - P.H.L. Notten, M. Latroche, and A. Percheron-Guégan, J. Electrochem. Soc, 146 (1999), 3181-3189.
- 5 - N. Higashiyama, Y. Matsuura, H. Nakamura, M. Kimoto, M. Nogami, I. Yonezu, and K. Nishio, J. Alloys and Comp., 253-254 (1997), 648-651.
- 6 -H. Hasebe and al., European Patent Application 0 588 310 A2.
- 7 - C. Li, X. Wang, and C. Wang, J. Alloys and Comp., 266 (1998), 300-306.
- 8 - C.J. Li, and X.L. Wang, J. Alloys and Comp., 284 (1999), 270-273.
- 9 - P. Bernard, J. Electrochem. Soc, 145 (1998), 456-458.
- 10 - P. Leblanc, C. Jordy, B. Knosp, and Ph. Blanchard, J. Electrochem. Soc, 145 (1998), 860 - 863.
- 11 - E. Artz, Acta Mat. 46 (1998) 5611-5626
- 12 - R.W Cahn and A.L. Greer in R.W Cahn and P.Haasen (editors), Physical metallurgy, fourth edition (1996), chapter 19, 1815-1817

Amélioration par Addition de Bismuth des Performances de l'Electrode à Hydroxyde de Nickel, Electrode Positive des Batteries Ni/Cd et Ni/MH

V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin et J.-M. Tarascon

*Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides
Université de Picardie Jules Verne & CNRS
33, rue St Leu, 80039 Amiens, France*

Les hydroxydes de nickel à structure lamellaire sont utilisés comme matière active de l'électrode positive des accumulateurs Ni/Cd, Ni/MH et Ni/H₂. Les réactions chimiques impliquées à cette électrode peuvent s'écrire de manière simplifiée $\text{Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ avec intercalation / désintercalation du proton entre les feuillets NiO₂. Les électrodes classiques utilisent une plaque de nickel frittée imprégnée chimiquement ou électrochimiquement d'hydroxyde de nickel, robuste mais lourde. Grâce à la mise au point de nouveaux supports allégés type mousse de nickel, une nouvelle génération d'électrodes de nickel a vu le jour dans les années 90 avec des capacités massiques meilleures que celles des plaques frittées. Cependant, les fabricants ont rapidement constaté que la conductivité de ces nouveaux supports, après enduction mécanique d'hydroxyde de nickel, n'était pas satisfaisante, compte tenu de la structure très ouverte du réseau collecteur en mousse. Pour remédier à ce problème, on ajoute aujourd'hui systématiquement du cobalt à l'hydroxyde de nickel, non seulement co-précipité avec le nickel (préparation de composés type Ni_{1-x}Co_xO₂H₂, x<0,15) mais également post-rapporté par exemple en utilisant un enrobage (« coating ») à base de Co(OH)₂. A la première charge les ions cobalt divalents s'oxydent pour passer à l'état tri ou tétravalent selon les conditions opératoires, et ne sont pas réduits ni à la décharge suivante, ni en cyclage prolongé dans des conditions normales de fonctionnement (fenêtre de potentiel 1.4V – 1V). Le cobalt co-précipité avec le nickel augmente la conductivité intrinsèque du matériau¹ tandis que la phase coatée Co^{III+x}OOH_{1-x} obtenue après la première charge permet d'améliorer la collecte des électrons entre les agglomérats de matière et le collecteur en mousse grâce à l'excellente conductivité de cet oxyhydroxyde de cobalt²⁻⁴. Malheureusement en cyclage, des dégradations des additifs cobaltés peuvent se produire. L'étude résumée ici avait pour objet d'établir les mécanismes de transformations de ces additifs dans diverses conditions de cyclage, puis d'optimiser leur stabilité lors du fonctionnement de l'électrode de nickel.

Une première étude a été réalisée pour étudier les mécanismes de transformation des phases coatées Co^{III+x}OOH_{1-x} au cours du cyclage d'électrodes type mousse⁴. Les résultats

résumés sur la figure 1 montrent que dans certaines conditions de fonctionnement, divers phénomènes de dissolution engendrent une dégradation de la nature du coating. Ainsi, après un floating de 1000 h au régime C/700, la phase Co_3O_4 est détectée sur les diagrammes de diffraction X de l'électrode positive, la présence de cette phase résultant d'une décomposition partielle de $\text{Co}^{\text{III} + x} \text{OOH}_{1-x}$. L'étude du mécanisme de cette réaction en microscopie électronique à transmission révèle par ailleurs une modification très importante de la morphologie des particules, ce qui indique que le processus se produit via la solution et non à l'état solide. Une délocalisation du cobalt s'opère donc lors de cette transformation avec disparition du coating. De la même manière, on observe lors de décharges profondes jusqu'à 0.2V vs Cd, l'apparition d'hydroxyde de cobalt au détriment de la phase conductrice $\text{Co}^{\text{III} + x} \text{OOH}_{1-x}$, transformation qui s'accompagne d'une migration du cobalt vers le collecteur de courant. Le problème se pose donc de savoir comment s'affranchir de la formation de Co_3O_4 et de la réduction de CoOOH en $\text{Co}(\text{OH})_2$ à bas potentiel lorsqu'on utilise un additif cobalté.

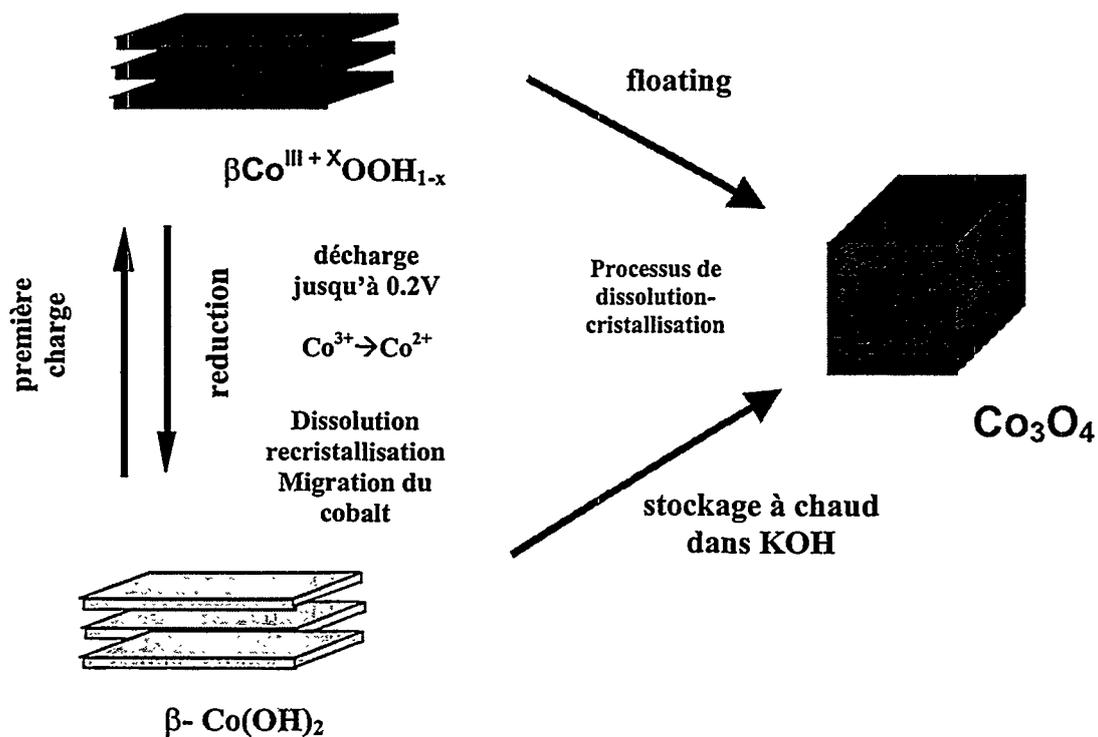


Figure 1 : Schéma des différentes transformations du coating cobalt lors du cyclage de l'électrode de nickel

Des travaux antérieurs sur les oxydes de manganèse⁵ ont montré que le bismuth pouvait avoir un rôle inhibiteur lors de transformations de phases mettant en jeu des processus de dissolution – recristallisation. Nous avons donc voulu vérifier le rôle du bismuth sur les transformations via la solution précédemment établies. Nous avons tout d'abord constaté que la dissolution de l'hydroxyde de cobalt en milieu alcalin est beaucoup moins importante en présence de bismuth. De plus, par des mesures de point de charge nulle, nous avons montré que des ions Bi^{3+} s'adsorbaient à la surface de l'oxyde cobalté, expliquant ainsi une plus faible solubilité dans la potasse. Un étude complémentaire en voltamétrie cyclique a également indiqué la formation possible de complexes mixtes Bi-Co: de tels complexes pourraient également jouer un rôle inhibiteur dans la phase de recristallisation des phases $\text{Co}(\text{OH})_2$ et Co_3O_4 à partir de la solution.

L'étude du comportement électrochimique de l'hydroxyde de cobalt en présence de bismuth a confirmé l'intérêt de l'utilisation de cet additif : cet élément facilite la formation de l'oxyhydroxyde de cobalt conducteur à la première charge tout en ralentissant sa réduction en hydroxyde de cobalt lors de décharges profondes. Finalement, le comportement électrochimique d'une électrode d'hydroxyde de nickel contenant du cobalt et du bismuth révèle un comportement optimisé par rapport à une électrode de nickel dopée uniquement avec le cobalt (Fig 2a). Ainsi, l'échantillon dopé au bismuth présente une capacité de 12% supérieure à celle de la phase non traitée. D'autres tests consistant à mesurer les capacités à l'ambiante après une semaine de cyclage à 55°C montrent un effet spectaculaire du bismuth (Fig 2b). Dans ce cas, il est fort probable que la présence de bismuth a permis d'éviter la formation de la phase Co_3O_4 au cours du cyclage à 55°C.

Les auteurs remercient la société Union Minière et l'ANRT pour leur support technique et financier.

Références :

- [1] A. Audemer, Thèse de Doctorat, Amiens, 1997
- [2] M. Oshitani, H. Yufu, K. Tashima, S. Tsuji and Y. Massamaru, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1590 (1989)
- [3] M. Butel, L. Gauthier, C. Delmas, *J. Solid State Ionics*, 1999
- [4] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, J.-B. Leriche, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1306 (2000)
- [5] L. T. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, (3) 802 (1997)

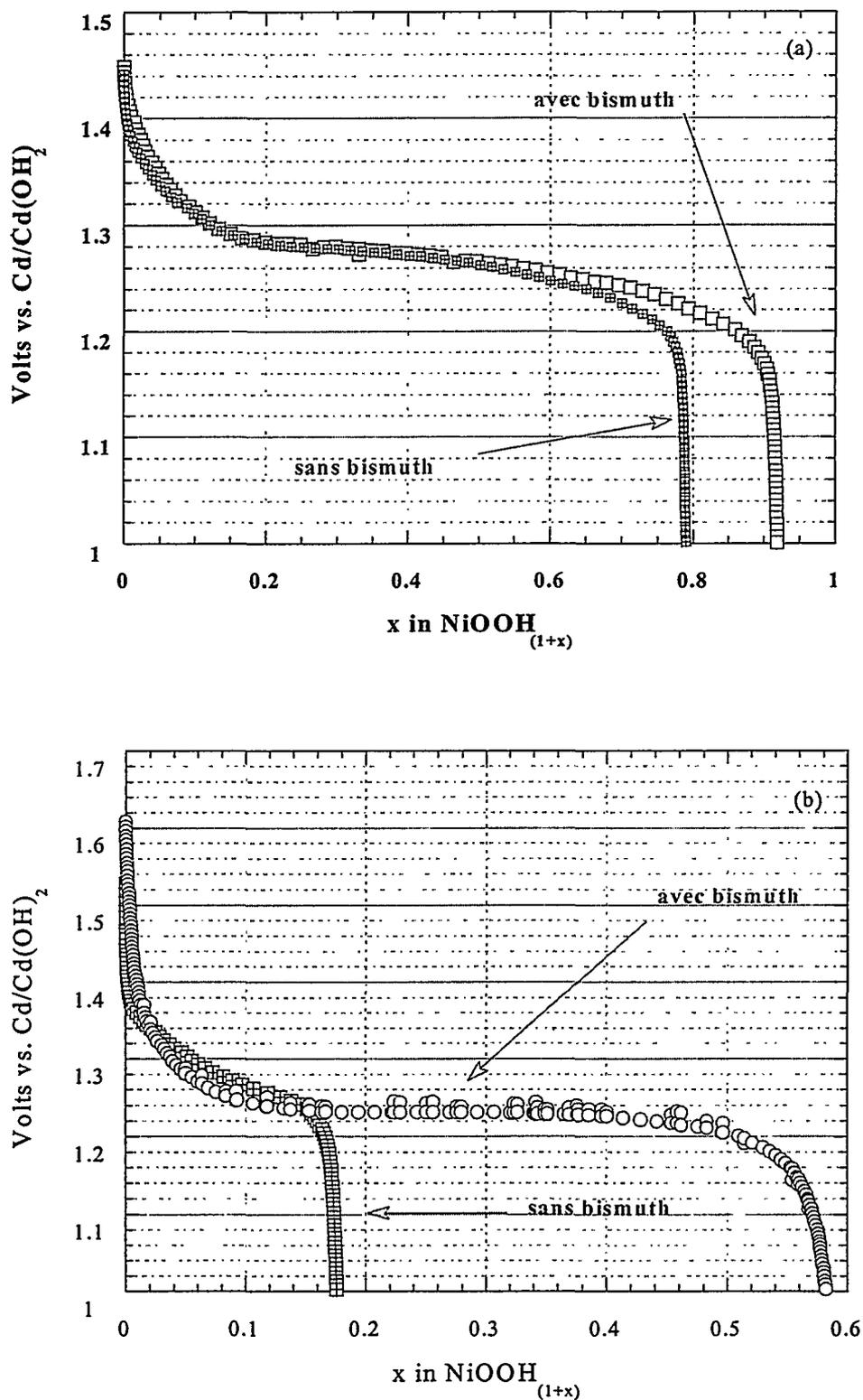


Figure 2 : Comparaison des courbes de décharge d'hydroxydes de nickel enrobés de cobalt avec ou sans bismuth à un régime de C/10 dans KOH 5 N à 2 - a) cyclage à 20°C b) décharge à 20°C après cyclage à 55°C

Réponse cinétique d'électrodes négatives pour batteries nickel-hydrure: approche structurale et électrochimique.

M. Latroche¹, Y. Chabre² et A. Percheron-Guégan¹

¹LCMTR, C.N.R.S, UPR 209, 2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais.

²LSP, Université J. Fourier & CNRS, BP 87, 38402 St Martin d'Hères.

Introduction

Les hydrures métalliques (MH_x) sont actuellement très étudiés car ces matériaux peuvent absorber réversiblement de grande quantité d'hydrogène. Parmi les applications possibles pour ces composés, le stockage électrochimique a été développé avec succès pour produire des batteries de type nickel-hydrure métallique (NiMH) [1-2]. Dans ces batteries, l'électrode négative est faite d'un alliage de type $LaNi_5$ (structure hexagonale de type $CaCu_5$) dans lequel une partie des atomes de nickel est remplacée par d'autres éléments de transition ou des éléments p (Mn, Co, Al) et le lanthane par du mischmétal (Mm : mélange de terres rares) conduisant ainsi à une formulation complexe $MmNi_{3.6}Al_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.7}$ [3]. Ces batteries remplacent aujourd'hui largement les batteries de type Ni-Cd car elles offrent 25% de plus de capacité volumique et ne contiennent pas de cadmium, élément toxique et coûteux. Cependant, des efforts sont encore nécessaires pour améliorer la durée de vie en cyclage et les cinétiques de charge ou de décharge. Dans ce but, l'influence de la substitution du nickel par d'autres éléments (Mn, Co, Al) a été étudiée par le passé à l'aide de la diffraction de neutrons in situ [4-5]. Compte tenu de la profondeur de pénétration du neutron, cette technique permet d'étudier des électrodes massives dans des conditions de fonctionnement proches des conditions réelles. L'analyse des diagrammes obtenus donne des informations sur la nature des phases impliquées dans la réaction, leur quantité relative, leur volume de maille et leur homogénéité en fonction du taux de charge ou de décharge.

Des études récentes ont montré que les cinétiques de décharge étaient grandement influencées par des traitements d'activation. Nous présentons ici les résultats obtenus sur le comportement de deux électrodes, préparées à partir du même alliage mais dont l'une a subi un traitement spécifique d'activation. Les évolutions structurales et électrochimiques sont discutées par rapport au comportement cinétique en relation avec les espèces de surface créées par ce traitement et identifiées par microscopie électronique.

Conditions expérimentales

Le matériau d'électrode étudié est un alliage métallique de type AB_5 de composition $La_{0.50}Ce_{0.35}Nd_{0.12}Pr_{0.03}Ni_{3.60}Al_{0.30}Mn_{0.40}Co_{0.70}$. Une partie de cet alliage a subi un traitement d'activation consistant en une hydruration par voie solide-gaz, puis une désorption par chauffage sous air (N_2/O_2) suivie par un lavage dans l'électrolyte (KOH). A partir de ces échantillons, deux électrodes ont été préparées, l'une (UT) avec de la poudre d'alliage avant traitement, la seconde (ST) avec de la poudre ayant subi le traitement d'activation. Les matériaux d'électrodes sont formés de composite contenant 90% d'alliage, 5% de noir de carbone et 5% de PTFE. Les caractéristiques des électrodes sont données dans la table I.

Electrodes	Poids (g)	Capacité (mAh)
UT	2.517	750
ST	2.838	850

Table I - Caractéristiques des électrodes étudiées.

Le protocole électrochimique consiste en une charge ex situ de l'électrode à un régime C/10 (30 mA/g) suivie d'une relaxation pendant 1 heure. Puis la décharge est conduite in situ

à 1.2~1.3C (350~400 mA/g) jusqu'à un potentiel de +500mV par rapport à l'électrode de référence Cd/Cd(OH)₂. Une relaxation est alors effectuée jusqu'à atteindre un potentiel d'équilibre dont les fluctuations sont inférieures à 15mV/h. Une nouvelle décharge avec une densité de courant deux fois plus faible est alors lancée. Ce protocole est répété jusqu'à un régime minimum de C/6 (50mA/g).

Comportement structural des électrodes

Les résultats des analyses des diagrammes de diffraction et des mesures électrochimiques sont donnés dans la figure 1 pour les deux électrodes UT et ST.

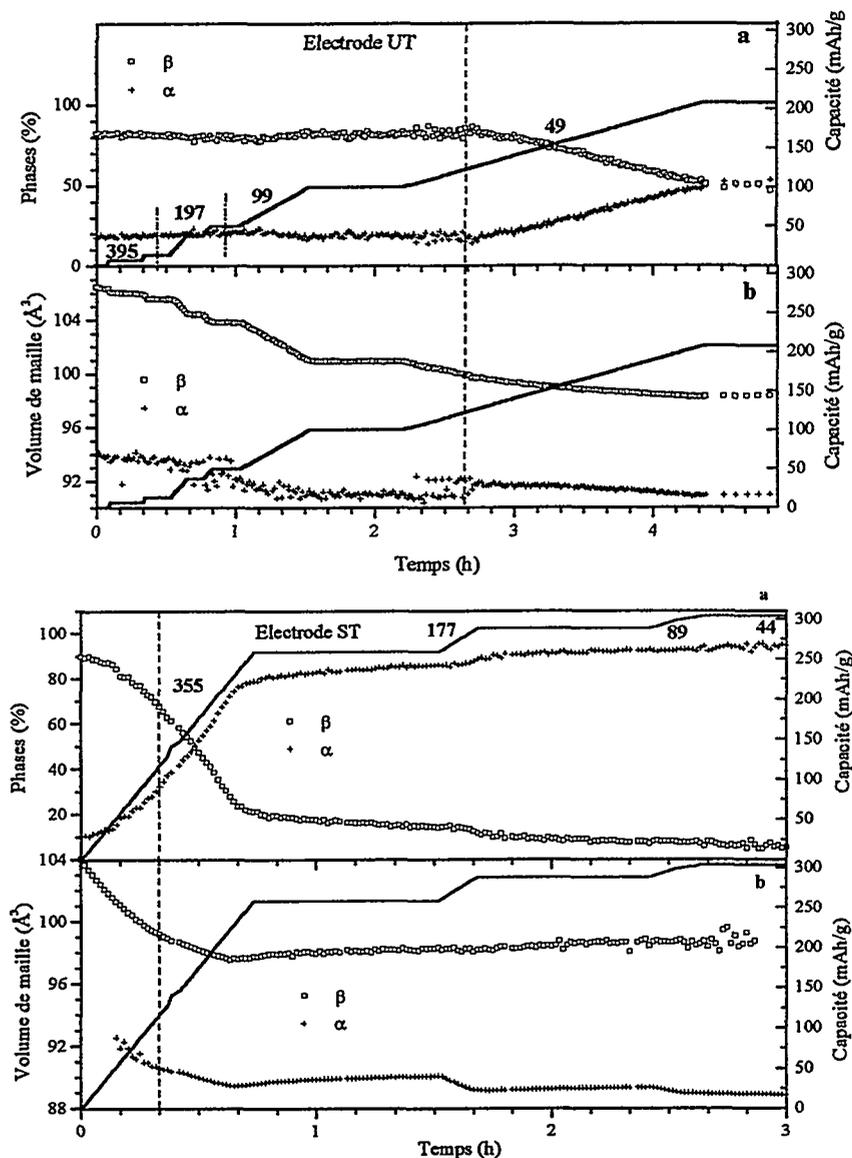


Figure 1: Réponse cristallographique et électrochimique des électrodes non-traitée (UT) en haut et traitée (ST) en bas pendant le protocole de décharge rapide: a) pourcentage de phases; b) évolution des volumes de maille pour les phases alpha (+) et bêta (□). La ligne pleine (—) reliée à l'échelle de droite représente la capacité électrochimique déchargée. Les densités de courant sont indiquées directement sur les courbes. La ligne verticale en pointillés représente la séparation entre le domaine de fonctionnement en solution solide (pure bêta) et le plateau d'équilibre (coexistence des phases alpha et bêta).

Pour l'électrode UT, on observe une cinétique relativement faible. La capacité totale déchargée n'atteint que 207mAh/g en 5 heures et cette capacité est essentiellement obtenue aux régimes les plus faibles. A partir de cette figure deux domaines peuvent être définis. Pour $0 < t < 2.75$ h, les quantités de phases sont constantes mais le volume de la phase β décroît. Ce comportement correspond à la desorption de l'hydrogène par la phase β en solution solide. Dans ce domaine, environ 125mAh/g sont déchargés. Pour $t \geq 2.75$ h, les volumes des phases α et β deviennent pratiquement constants et les pourcentages de phase varient. Ce comportement correspond à la transformation de la phase β en phase α . Dans ce domaine, 82mAh/g sont extraits de l'électrode.

Le comportement de l'électrode ST est donné dans la partie inférieure de la figure 1. Contrairement à l'électrode UT, une bonne cinétique est observée. Environ 260mAh/g sont déchargés au régime le plus élevé (355mA/g). Un complément de 30mAh/g est obtenu à un régime de 180mA/g. La capacité résiduelle obtenue aux régimes plus faibles est très petite (10mAh/g) et la capacité totale déchargée représente 300mAh/g. Dans cette expérience, la frontière entre la solution solide β et le domaine de transformation α - β est plus difficile à déterminer. Toutefois, cette frontière est estimée proche du temps $t=0.33$ h ce qui correspond à une décharge d'environ 190mAh/g. En conséquence, la capacité déchargée sur le plateau est estimée à 180mAh/g.

Il est important de noter que le passage du régime de solution solide au régime d'équilibre biphasé ne s'accompagne pas d'un ralentissement notable de la cinétique. Cela signifie que les limitations cinétiques ne sont dues ni à la diffusion de l'hydrogène dans la phase β , ni à la vitesse d'avancée du front de phases entre α et β . En conséquence, les facteurs déterminants pour la cinétique sont attribués à l'interface entre les grains d'alliage et l'électrolyte ce qui nous a conduit à mener une caractérisation de la surface des matériaux d'électrodes.

Caractérisations de l'état de surface des électrodes

Les mesures BET montrent que les surfaces spécifiques des électrodes non traitée et traitée sont de 0.16 m²/g et 1.16 m²/g respectivement. Les densités de courant d'échange mesurées par voltamétrie cyclique et les mesures des résistances de transfert de charge données dans le tableau II confirment cet effet de surface.

Electrodes	Résistance de transfert de charge ($\Omega.g$)	Densité de courant d'échange (mA/g)
UT	27.0	1
ST	3.5	6

Table II - Caractéristiques des électrodes étudiées.

Enfin une caractérisation de l'état de surface par microscopie électronique à transmission a permis de mettre en évidence sur la surface des grains de l'électrode traitée la présence d'aiguilles d'hydroxyde de terres rares ainsi que d'une phase amorphe riche en particules de nickel et de cobalt (Figure 2). Cette phase influence la cinétique car elle joue un rôle primordial dans les différentes étapes de dissociation et de recombinaison de l'hydrogène en surface associées aux processus de charge et de décharge électrochimique. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par F. Maurel et al. [6] dans son étude de la morphologie des couches de corrosion qui se développent à la surface d'électrodes cyclées en milieu électrolytique.

Electrode non-traitée (UT)

Electrode traitée (ST)

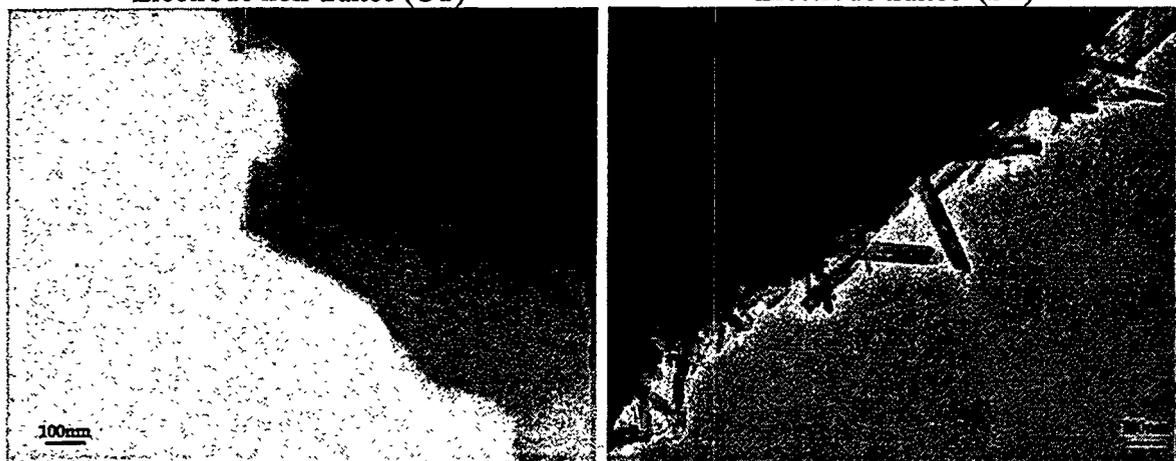


Figure 2: Image MET d'un grain d'alliage de l'électrode UT (à gauche) et ST (à droite). L'analyse EDX et la diffraction des électrons permettent d'attribuer les aiguilles à des hydroxydes ou oxides de terres rares et la couche amorphe à un mélange nanocristallin de Nickel et de Cobalt.

Conclusions

Les résultats de cette étude ont permis de montrer qu'il n'y avait pas de limitations significatives de la cinétique ni en solution solide (β), ni sur le plateau (α - β). Par contre, un traitement d'activation permet d'augmenter efficacement les cinétiques de décharge des électrodes. Ce traitement ne change pas les propriétés en volume du matériau mais modifie l'état de surface des grains. Ceci se traduit par une augmentation de la surface spécifique et une diminution de la résistance de transfert. L'analyse de la surface montre une évolution de la composition en produits de corrosion: $Mn(OH)_3$ et nanoparticules de Ni et Co. Ces dernières nanoparticules accroissent significativement l'activité électrocatalytique de la surface.

Références

- [1] A.Percheron-Guégan, J.C.Achard, J.Sarradin & G.Bronoël, French patents 75 16160 (1975), 77 23812 (1977); US patent 688537 (1978).
- [2] J.Bouet, B.Knosp, A.Percheron-Guégan & J.M.Cociantelli, French patent 92 14662 (1992).
- [3] H. Ogawa, M. Ikoma, H. Kawano and I. Matsumoto, Power Sources, 12 (1988) 393.
- [4] M.Latroche, A. Percheron-Guégan, Y. Chabre- J. Bouet, J. Pannetier and E. Ressouche, J. Alloys Comp., 231 (1995) 537-545.
- [5] M. Latroche, A. Percheron-Guégan and Y. Chabre- J. Alloys Comp. 293-295 (1999) 637-642.
- [6] F.Maurel, B. Knosp & M. Backhaus-Ricoult, J. Electrochem. Soc., 147 (1) 78-86 (2000)

SOURCES D'ÉNERGIE

POUR

TÉLÉPHONES PORTABLES



Sources d'énergie pour téléphones portables

Xavier Andrieu (1), Jean Marc Bertelli (2), Christophe Rouverand (2)

(1) Alcatel Corporate Research Center, route de Nozay, 91460 Marcoussis

(2) Alcatel Business Systems, Mobile Phone Division, 32 Av. Kleber, 92709 Colombes

Le marché du téléphone portable explose. La croissance annuelle du nombre d'utilisateurs est en Europe entre 50 % et 100%. Les projections sur le nombre d'abonnés dans le monde du téléphone cellulaire sont d'environ 500 millions pour fin 2000 et les ventes de terminaux environ 200 millions. Il y aura dans les dix ans qui viennent autant d'utilisateurs de téléphone cellulaire que d'abonnés au réseau filaire.

Les caractéristiques techniques des terminaux vendus évoluent très rapidement. Ils sont de plus en plus compacts et de plus en plus légers. Ainsi leur poids est passé de 200 à 300 g au début des années 90 jusqu'à environ 70 g pour les plus légers maintenant. L'autonomie pendant la même période a augmenté de façon conséquente pour dépasser la semaine en « stand by » et être de plusieurs heures en communication. Ces données sont bien sûr très variables et dépendent des conditions d'utilisation. Ces progrès ont été réalisés par une augmentation de l'intégration, une diminution du poids des différents composants et une amélioration du rendement énergétique.

La source d'énergie utilisée pour alimenter ces terminaux est l'accumulateur électrochimique. Il peut représenter environ 30% du poids de l'ensemble. L'énergie embarquée est en moyenne autour de 3 Wh. La consommation d'un téléphone de type GSM est non constante dans le temps et ceci en raison du mode de transmission (multiplexage temporel). En communication, les courants de pointe peuvent atteindre 2 A sur de très courtes durées (0,6 ms) et la consommation moyenne est d'environ 400 mA au maximum de la puissance émise. En position « stand by », elle est de quelques milliampères. Le terminal doit aussi pouvoir fonctionner correctement dans un large domaine de température : typiquement entre -20°C et $+60^{\circ}\text{C}$. Les données correspondant au stockage sont généralement plus sévères. Enfin il ne doit y avoir aucun danger pour l'utilisateur, même en cas d'utilisation abusive, et l'accumulateur doit pouvoir être recyclé.

Le couple électrochimique utilisé initialement était le Nickel Cadmium (NiCd) qui a été remplacé progressivement par le nickel métal hydrure (NiMH) et le lithium ion. Le NiMH permet une augmentation de la densité d'énergie conséquente par rapport au Nickel Cadmium (de 50 Wh/kg à 80 Wh/kg) et est moins gênant pour l'environnement. Ce couple est plutôt utilisé dans les terminaux d'entrée de gamme. Les formats sont bien standardisés et de nombreuses sources existent. Le lithium ion apporte encore un gain en densité d'énergie (plus de 100 Wh/kg). Il est présent dans le milieu de gamme et le haut de gamme. On observe aussi un remplacement du NiMH par le Lithium ion. Le lithium polymère a aussi fait son apparition. C'est une évolution de la technologie Lithium ion classique. Sa densité d'énergie est à peu près équivalente, sa sécurité est améliorée et il est disponible sous forme d'éléments

prismatiques de très faible épaisseur (< 3mm). Son prix est cependant plus élevé (de l'ordre de 30%). Les éléments lithium nécessitent tous l'utilisation d'un circuit actif de protection, pour éviter les surcharges et les surdécharges, qui est incorporé dans le « pack ». Cela a pour conséquence une perte de place et une augmentation du coût.

L'énergie fournie par la batterie doit être régulée en tension avant d'être distribuée aux éléments actifs du téléphone. Les caractéristiques électriques (tension, impédance) d'un accumulateur peuvent varier en fonction de son état de charge et de la température. Quelles que soient ces variations, l'électronique doit pouvoir fonctionner correctement. Il est donc impératif de concevoir une conversion d'énergie qui soit adaptée à la source d'énergie choisie pour compenser les changements de caractéristiques et optimiser le transfert énergétique. La connaissance de l'état de charge (autonomie) est aussi un point important pour l'utilisateur. Les solutions proposées reposent généralement sur des mesures de tension ou coulométriques. La charge de ces accumulateurs est maintenant de plus en plus gérée par le téléphone lui-même. Les temps de charge communs sont compris entre une à quatre heures. Les téléphones qui peuvent utiliser différents couples électrochimiques comportent un dispositif d'identification de batterie pour adapter la charge à la capacité de l'accumulateur et à la nature du couple.

Les technologies de communication sans fil évoluent sans cesse. Les besoins en énergie des terminaux du futur seront aussi très critiques. Il est d'ores et déjà possible de naviguer sur Internet grâce au WAP (Wireless Application Protocol). Les capacités de transmission de données du GSM vont s'améliorer par l'apparition de nouvelles technologies comme le GPRS (General Packet Radio Service) et plus tard EDGE (Enhanced Data GSM Environment). Cela permettra une navigation sur Internet plus rapide et des temps de téléchargement plus court (musique ou images par exemple). Cela aura aussi pour conséquence une augmentation de la consommation. L'utilisation d'écrans couleurs à matrice active améliorera l'ergonomie et le confort d'utilisation, mais ces dispositifs sont très gourmands en énergie. L'apparition de la troisième génération (3G) dite UMTS (Universal Mobile Telephone Service) est prévue pour 2002. Pour mémoire, la première génération (1G) était le système analogique des années 80 et la deuxième génération (2G) le GSM ou les autres systèmes numériques répandus à travers le monde. Les terminaux 3G auront un débit encore plus rapide et il sera possible de transmettre de la vidéo. Les capacités de traitement de l'information vont aussi augmenter et de nouvelles fonctionnalités seront rajoutées. Malgré une diminution possible de la consommation des circuits élémentaires, l'apport de nouvelles fonctions et la croissance des capacités de calcul n'iront sûrement pas dans le sens d'une diminution de la consommation globale. Evidemment il ne faudra pas proposer à l'utilisateur un terminal plus lourd ou ayant une autonomie diminuée.

Quelles seront les sources d'énergie du futur ? Les systèmes conventionnels vont sûrement progresser. La question est de savoir si cela sera suffisant et permettra de remplir les cahiers des charges des applications à venir. Le lithium métal d'après un constructeur japonais pourrait revenir sur la scène et atteindre une densité d'énergie de l'ordre de 180 Wh/kg. Il faudra que les problèmes de sécurité et la faible durée de vie inhérents à ce système soient complètement résolus. Le remplacement des hydrures

métalliques par des matériaux plus capacitifs dans le NiMH est aussi une voie de recherche. Les générateurs primaires (piles) ne sont pas non plus à négliger. Les systèmes métal-air ont une densité d'énergie très élevée (>400 Wh/kg), sont potentiellement peu coûteux et ne posent à priori pas de problème pour l'environnement. Leur densité de puissance est aujourd'hui insuffisante et leur autodécharge (après activation) est élevée. Enfin les piles à combustibles pourraient apparaître comme étant à terme le remplaçant idéal de l'accumulateur électrochimique. De nombreux problèmes techniques restent cependant encore à résoudre comme le fonctionnement à basse température (densité de courant), la perméabilité de la membrane au méthanol (pile DMFC), la miniaturisation des circuits auxiliaires (micro hydraulique), l'intégration dans le terminal etc. Il faudra aussi que ces nouvelles sources d'énergie soient disponibles à faible coût, qu'il soit facile de les associer à un terminal, que leur utilisation ne nécessite pas de manipulation complexe et qu'elles soient parfaitement sûres.

L'enjeu associé aux sources d'énergie pour le développement des télécommunications mobiles est majeur en raison du marché qu'elles représentent. Elles peuvent également limiter les performances et l'ergonomie des terminaux qu'elles alimentent.

SUPERCONDENSATEURS I

Etude *in situ* du fonctionnement d'un supercondensateur par microspectroscopie Raman confocale

F. Bonhomme, J. L. Bruneel, J. Grondin, J. C. Lassègues, L. Servant

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5803), Université Bordeaux I
351 Cours de la libération, 33405 Talence Cedex.

La microspectroscopie Raman confocale (MRC) permet d'enregistrer, en quelques secondes, le spectre Raman d'un volume d'extension micrométrique. Ces résolutions spatiale et temporelle ont permis d'envisager des études spectroélectrochimiques par MRC où la prise d'information électrochimique (mesure de courant ou de potentiel) est couplée à une mesure spectroscopique locale. Ainsi, cette approche a permis d'étudier les propriétés de transport ionique d'un électrolyte polymère [1] ou la répartition spatiale des espèces électroactives au voisinage d'une ultramicroélectrode [2].

Nous avons appliqué cette démarche à l'étude d'un supercondensateur modèle constitué de deux électrodes en tissu de carbone activé (Kynol, $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et d'un électrolyte organique (Et_4NBF_4 /carbonate de propylène (CP)). L'enregistrement *in situ* de spectres Raman des électrodes ou de l'électrolyte du supercondensateur, au cours de son fonctionnement, devrait permettre la mise en évidence locale de modifications structurales éventuelles des différents constituants.

Partie expérimentale

La cellule qui a été construite pour réaliser les mesures spectroscopiques durant le fonctionnement du supercondensateur modèle est présentée sur la figure 1. L'observation se fait par la face supérieure du dispositif, *via* une lamelle en verre (épaisseur $100 \mu\text{m}$) placée sur l'un des collecteurs de courant. Ainsi, grâce à l'image optique transmise par l'objectif du microscope, il est possible de sélectionner précisément la zone dont on désire enregistrer le spectre Raman : soit sur une fibre de carbone (électrode) ou au sein de l'électrolyte situé entre les mailles du tissu.

Le spectromètre Raman utilisé est un Labram 1D (Jobin-Yvon-Spex-Dilor), et nous avons utilisé un rayonnement incident dont la longueur d'onde (λ_0) est égale à 632 nm . Chaque spectre est enregistré, en rétro-diffusion, pendant 20 s avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} .

Le supercondensateur modèle étudié est formé par deux électrodes (diamètre : $\phi = 3 \text{ cm}$, épaisseur : $e = 500 \mu\text{m}$) insérant un séparateur de papier (Durieux, diamètre : $\phi = 3.4 \text{ cm}$, épaisseur : $e = 170 \mu\text{m}$) et l'ensemble est imprégné par une solution électrolytique $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{CP}$ (1 M).

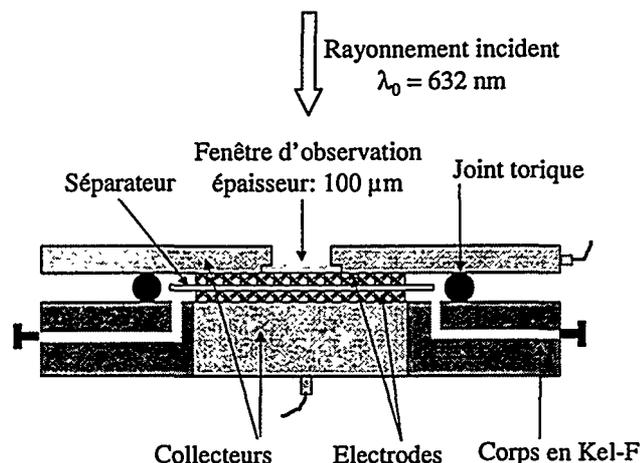


Figure 1 : Cellule de spectroélectrochimie utilisée pour l'étude par MRC du fonctionnement d'un supercondensateur.

Etude de l'électrolyte

Lors du processus de charge du supercondensateur, une très grande quantité d'ions est stockée dans la double couche électrique à l'interface (électrode poreuse/électrolyte). Ainsi, dans la mesure où la quantité d'ions (Et_4N^+ , BF_4^-) présents dans la solution électrolytique n'est pas largement supérieure au nombre d'ions susceptibles d'être stockés dans la double couche électrique au cours du processus de charge du dispositif, des variations de concentration en sel significatives vont apparaître au sein de l'électrolyte. Ce sont ces variations de concentration en sel *dans l'électrolyte* que nous avons décidé de suivre *in situ* par MRC puisqu'en effet, la résolution micrométrique de la MRC ne nous permet pas d'étudier directement les variations de concentration ioniques dans la double couche électrique dont l'extension spatiale est de l'ordre de quelques Angstrom.

La figure 2 représente le spectre Raman de l'électrolyte enregistré à température ambiante. Les différents constituants (Et_4N^+ , BF_4^- et CP) possèdent une signature Raman caractéristique, qui apparaît sous la forme d'un doublet pour le cation. La concentration locale en sel dans l'électrolyte est proportionnelle au rapport des intensités intégrées du doublet du cation (I_{cation}) ou de la raie de l'anion (I_{anion}) sur l'intensité intégrée de la raie du carbonate de propylène (I_{CP}).

Au sein de notre cellule nous avons détecté des déplétions ioniques pouvant atteindre 40 % et 60 % de la concentration initiale en sel (C_0), sous des tensions de charge (ΔU) respectivement de 2 V et 3 V. L'évolution de la concentration C/C_0 , déterminée grâce aux valeurs du rapport $I_{\text{anion}}/I_{\text{CP}}$, au cours d'un cycle charge/décharge en mode intensiostatique ($i = 0.25 \text{ mA.cm}^{-2}$) et en mode potentiostatique ($\Delta U = 2 \text{ V}$) sont représentées respectivement sur les figures 3.a et 3.b. Les spectres sont enregistrés au voisinage d'une électrode (à environ $10 \mu\text{m}$) lorsque son potentiel est porté vers des valeurs positive (état C^+) ou vers des valeurs négatives (état C^-). Une dissymétrie est observée entre l'évolution de la concentration en sel proche de l'électrode C^+ et celle proche de l'électrode C^- .

Ce phénomène, qui est d'autant plus flagrant que les courants traversant la cellule sont importants, est très marqué en mode potentiostatique (figure 3.b).

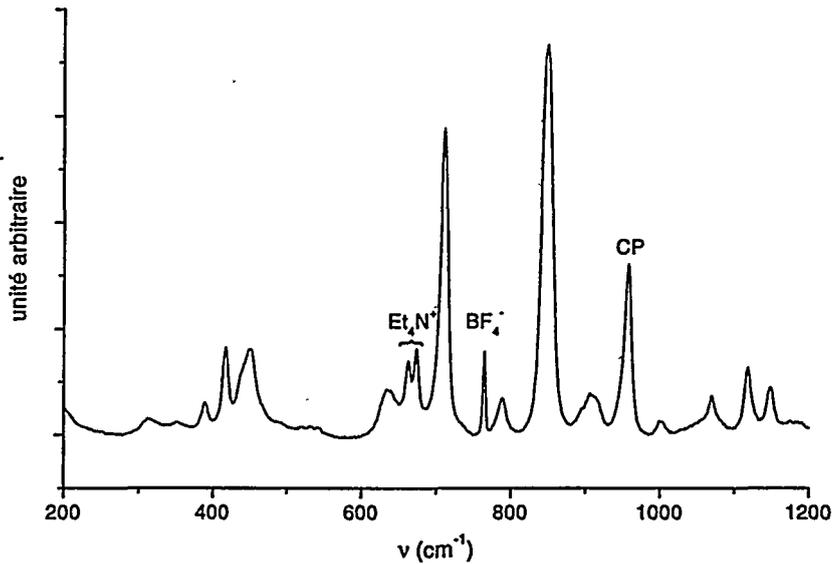


Figure 2 : Spectre Raman de l'électrolyte Et_4NBF_4/CP (1M) enregistré à température ambiante.

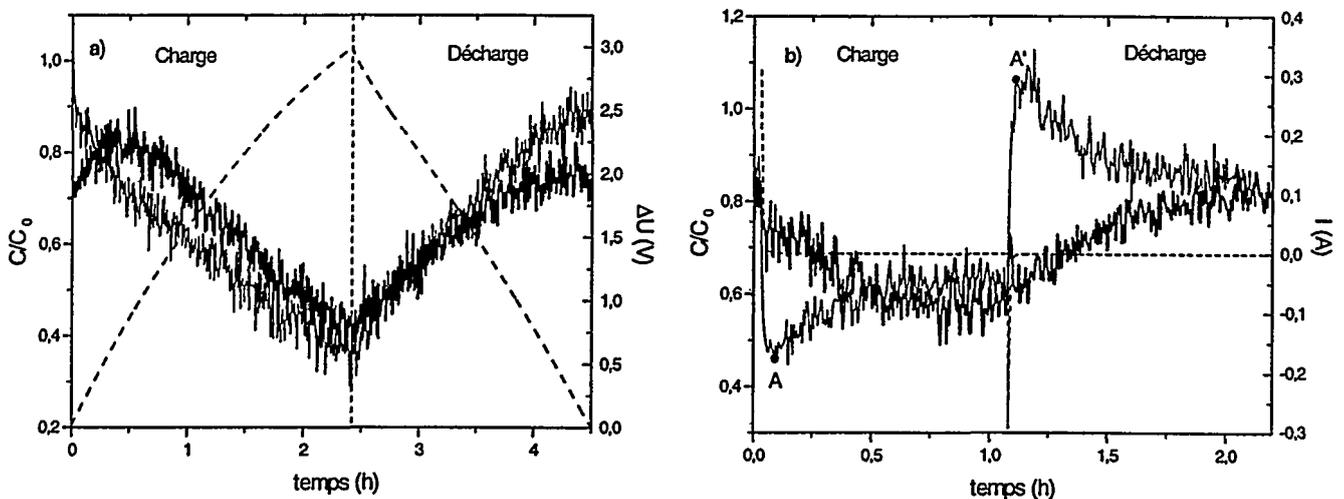


Figure 3 : Evolution de la concentration en sel C/C_0 au voisinage des électrodes C^+ (trait gras) et C^- (trait fin) au cours d'un cyclage en mode intensiostatique à $i = 0.25 \text{ mA.cm}^{-2}$ (a), ou en mode potentiostatique à $\Delta U = 2 \text{ V}$ puis $\Delta U = 0 \text{ V}$ (b).

Grâce à une étude électrochimique préliminaire, nous avons pu observer que la quantité de charges stockées se répartissait de manière asymétrique entre les deux électrodes (C^+ et C^-). Cette asymétrie résulte de ce que la capacité différentielle des électrodes évolue différemment pour les potentiels positifs et pour les potentiels négatifs, et que le potentiel d'abandon des électrodes ($E_{ab.}$) est négatif par rapport à leur potentiel de charge nul (pcn). A la suite de cette étude, nous avons attribué les différences de comportement de la concentration en sel au voisinage de chaque électrode (C^+ et C^-) à l'asymétrie au niveau du stockage des charges sur chacune d'entre elles.

Etude des électrodes

La figure 4 présente des spectres Raman des électrodes (carbone activé) en fonction de la tension de charge (ΔU) du supercondensateur ($\Delta U = 0, 2$ et -2 V). Ces spectres sont structurés par deux bandes intenses dénommées D (à environ 1320 cm^{-1}) et G (à environ 1600 cm^{-1}) [3] et présentent des modifications réversibles, en fonction de l'état de polarisation de l'électrode (le potentiel de celle-ci est de même signe que la tension appliquée aux bornes du dispositif).

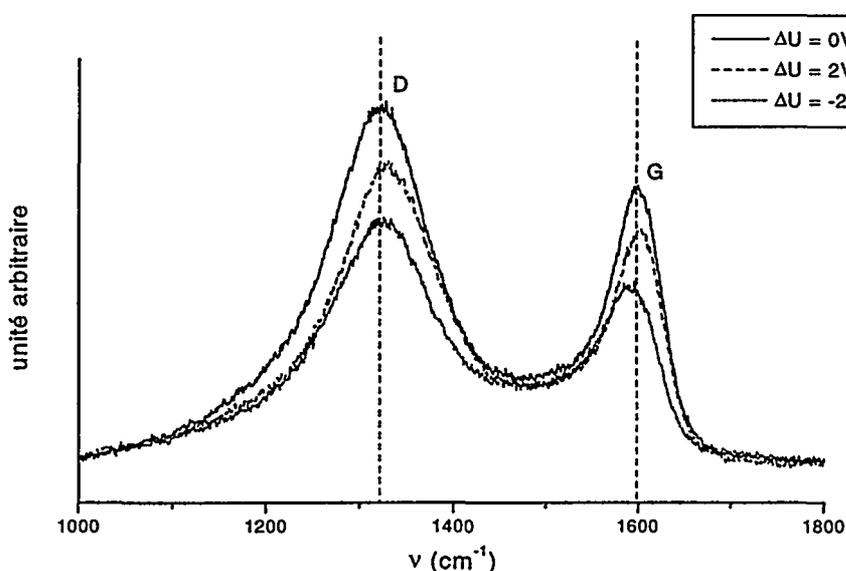


Figure 4 : Modification du spectre Raman d'une électrode de carbone activé en fonction de la tension appliquée aux bornes du supercondensateur (le signe du potentiel de l'électrode observée est le même que celui de la tension ΔU mesurée aux bornes du dispositif).

Les modifications du spectre Raman d'une électrode de carbone ont été suivies durant des cycles en mode intensiostatique. La figure 5 représente la variation de l'intensité totale du spectre Raman de l'électrode (intégrée entre 1000 et 1800 cm^{-1}) en fonction de la tension appliquée aux bornes du supercondensateur. Celle-ci présente un maximum pour une tension appliquée d'environ 0.4 V et diminue de part et d'autre de ce maximum suivant une allure parabolique. Cette variation particulière est à rapprocher de la variation de la conductivité du carbone en fonction de son état de charge. En effet, certains auteurs ont montré que la conductivité du carbone dépendait de son état de charge [4] (donc de son état de polarisation) suivant une allure parabolique dont le minimum se situe au point où la charge sur le matériau est minimale (potentiel de charge nulle : pcn). Or, un rayonnement pénètre d'autant moins dans un matériau que celui-ci est conducteur, et donc la quantité de matière sondée par le rayonnement incident est plus faible quand celui-ci est plus conducteur, ce qui contribue à diminuer l'intensité du signal Raman. Ainsi, la variation de l'intensité totale du spectre

Raman de l'électrode présentée sur la figure 5, traduit une modification de la conductivité du matériau en fonction de son potentiel.

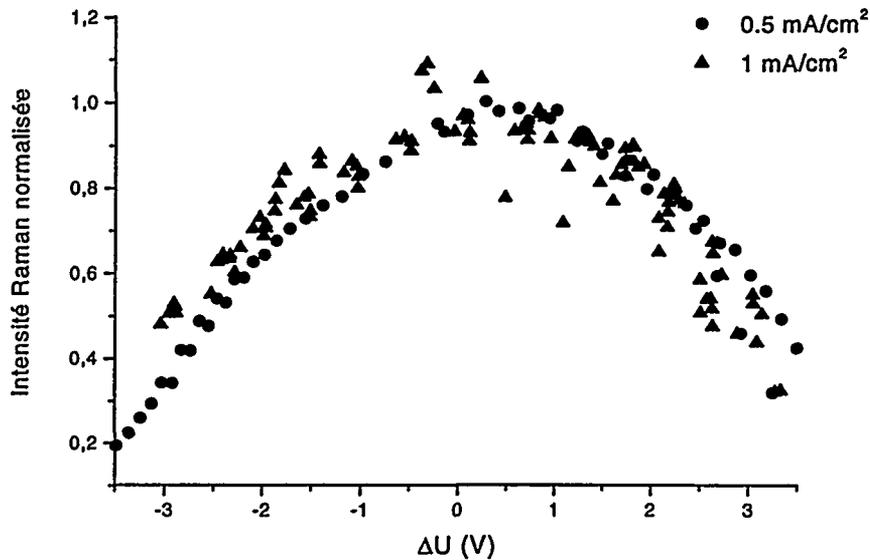


Figure 5 : Relation entre l'intensité totale du spectre Raman de l'électrode et la tension (ΔU) mesurée aux bornes du supercondensateur durant des cyclages en mode intensiostatiques ($i = 0.5$ et 1 mA.cm^{-2}).

Nous verrons au cours de l'exposé que des modifications réversibles de la fréquence des bandes G et D du spectre Raman des électrodes ont également été mises en évidence au cours du fonctionnement du dispositif. Nous avons attribué celles-ci, soit à des effets de contrainte mécanique sur le matériau lors du stockage des charges, soit, plus fondamentalement, à une modification de l'interaction entre l'énergie du rayonnement incident et celle de la transition électronique du matériau.

Conclusion

Cette étude a permis de démontrer l'intérêt de l'utilisation d'une sonde spectroscopique (la MRC) permettant de « voir » directement les espèces ioniques intervenant au cours du processus de stockage de l'énergie dans un supercondensateur, ainsi que leur variations locales de concentration. De plus, nous avons pu mettre en évidence que les électrodes subissent des modifications réversibles de leur structure et de leurs propriétés (par exemple, la conductivité), au cours du fonctionnement du dispositif.

Références bibliographiques :

1. I. Rey, J. C. Lassègues, P. Baudry et H. Majastre, *Electrochim. Acta*, **43**, 1359 (1998).
2. C. Amatore, F. Bonhomme, J. L. Bruneel, L. Servant, L. Thouin, *J. Electroanal. Chem.*, **484**, 1 (2000).
3. F. Truinstra et J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126 (1970).
4. B. Kastening, M. Hahn, B. Rabanus, M. Heins et U. zum Felde, *Electrochim. Acta*, **42**, 2789 (1997).

**AMELIORATION DU COMPORTEMENT CAPACITIF DE MATERIAUX
D'ELECTRODE A BASE
DE POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)**

H. Randriamahazaka, V. Noël, F. Tran-Van et C. Chevrot

Equipe Réactivités aux Interfaces EA 2528

Laboratoire sur les Polymères et les Matériaux Electroactifs (LPME)

Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay Lussac, Neuville sur Oise

95031 Cergy-Pontoise Cedex, France

E-mail : hyacinthe.randriamahazaka@chim.u-cergy.fr

Résumé :

Les batteries secondaires au lithium et les supercondensateurs peuvent constituer une des applications importantes des polymères conducteurs. Dans ce but, les polymères conducteurs utilisés comme matériaux d'électrode doivent avoir une bonne stabilité, une cinétique de transfert de charge rapide et une grande capacité de stockage de charges. Leur comportement électrochimique résulte de la combinaison d'une réponse faradique et capacitive qui dépendent de la nature du monomère, des conditions de synthèse et de la nature du contre-ion. Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et ses dérivés sont connus pour présenter une bonne stabilité électrochimique. Dans le but d'améliorer les propriétés de stockage de charges, nous avons étudié et comparé les propriétés électrochimiques du PEDOT obtenu par électropolymérisation oxydative du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et du 2-bromo 3,4-éthylènedioxythiophène (Br-EDOT). Par ailleurs, un composite à base de PEDOT et d'un complexe inorganique, le fer(III) hexacyanoferrate (FeHCF) ou Bleu de Prusse, a été réalisé. Nous avons analysé les propriétés capacitives de ces polymères en utilisant le modèle proposé par Feldberg. En comparant le paramètre caractéristique de ce modèle pour les trois matériaux, nos résultats indiquent que la capacité de stockage de charge est améliorée pour le PEDOT-Br obtenu à partir du Br-EDOT ainsi que pour le composite PEDOT-FeHCF.

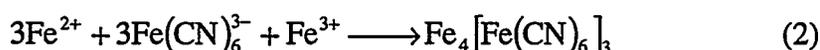
1. Introduction

Le supercondensateur est un dispositif qui stocke de l'énergie dans la double couche électrochimique formée à l'interface électrode/solution. Les ions sont accumulés à la surface du matériau d'électrode pour compenser la densité de charge électronique à la surface de l'électrode. Il se développe alors un champ électrique intense de l'ordre de 10^6 V/cm à l'interface électrode/solution. Afin d'obtenir une valeur de capacité élevée, la surface de l'électrode doit être importante d'où l'utilisation de matériau d'électrode de structure poreuse capable d'accumuler des ions. Récemment, il a été montré que le PEDOT pouvait être utilisé comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs [1]. En effet, le PEDOT et ses dérivés présentent une bonne stabilité chimique ainsi qu'une cinétique de transfert de charge rapide. Dans le but de réaliser des matériaux pour des supercondensateurs, nous avons étudié des polymères conducteurs à base de PEDOT et déterminé leurs propriétés capacitives à l'aide d'un modèle théorique proposé par Feldberg [2]. Trois types de matériaux ont été étudiés : le PEDOT, le PEDOT-Br et le composite PEDOT-FeHCF.

2. Partie expérimentale

L'électropolymérisation oxydative du PEDOT ou du PEDOT-Br sur une électrode en platine a été effectuée par mode potentiostatique dans une solution d'acétonitrile contenant le monomère EDOT ou Br-EDOT en présence de perchlorate de lithium à 0,1 mol/L comme électrolyte support. Les potentiels d'électrodéposition sont respectivement 1,25 V et 1,35 V (par rapport à Ag/AgCl) pour l'EDOT et le Br-EDOT.

Pour le composite à base de PEDOT et du fer(III) hexacyanoferrate (FeHCF), l'électrodéposition s'est déroulée en deux étapes : une électrodéposition préalable du PEDOT sur le platine suivie d'une électrodéposition du FeHCF sur la même électrode ainsi modifiée par le PEDOT. L'électrodéposition du FeHCF a été réalisée par mode potentiostatique dans une solution aqueuse contenant 0,01 mol/L de $K_3Fe(CN)_6$, 0,01 mol/L de $FeCl_3$ en présence de 0,1 mol/L de KCl selon les réactions suivantes



Le choix du potentiel d'électrodéposition est tel que seul Fe^{3+} est réduit électrochimiquement et que la formation du FeHCF, selon la réaction (2), se déroule directement dans la matrice de PEDOT.

3. Propriétés électrochimiques du PEDOT et ses dérivés

a. Taux de dopage (dopage p)

Il est possible de déterminer le taux dopage maximal obtenu par oxydation électrochimique de ces matériaux dans l'acétonitrile, en présence de perchlorate de lithium, sachant que dans ce milieu seule la composante polymère conducteur est électroactive dans le domaine de potentiel exploré. En effet, la densité de charge Q_d nécessaire pour former et déposer du PEDOT sous la forme oxydée (dopé p) à partir du monomère peut être déterminée expérimentalement. Cette densité de charge Q_d correspond à $(2 + \gamma)$ électrons par monomère avec γ le nombre d'électrons moyen par monomère lors du dopage. Après électrodéposition, une densité de charge Q_{fmax} est nécessaire pour obtenir la quantité maximale de polymère conducteur à l'état oxydé. La valeur de Q_{fmax} est déterminée par l'intégration de la partie anodique du voltamogramme correspondant à l'oxydation du polymère conducteur. En admettant un rendement faradique égal à 100%, le taux de dopage γ peut être calculé grâce aux relations suivantes

$$\gamma = \frac{2}{\left[\frac{Q_d}{Q_{fmax}} \right] - 1} \quad (3) \quad \text{soit} \quad Q_{fmax} = \left(\frac{\gamma}{2 + \gamma} \right) Q_d \quad (4)$$

A partir de l'Equation (4), la variation de Q_{fmax} en fonction de Q_d donne une droite de pente $\gamma / (2 + \gamma)$. Les valeurs du taux de dopage sont données dans le Tableau I [3-4].

b. Comportement capacitif

Sur le voltamogramme obtenu avec les polymères conducteurs, un plateau est observé après le pic d'oxydation. Ce plateau reflète le comportement capacitif du polymère conducteur à l'état oxydé où il se trouve dans un état quasi-métallique. Feldberg [2] a développé un modèle théorique simplifié incluant les courants faradiques et capacitifs associés au passage de l'état isolant à un état conducteur électronique. Dans ce modèle, trois approximations sont admises : (i) la capacité différentielle est proportionnelle à la quantité de polymère oxydé ; (ii)

la capacité différentielle du polymère conducteur est indépendante du potentiel et (iii) la capacité différentielle de l'électrode métallique qui supporte le polymère conducteur est négligeable devant celle de ce dernier. Ainsi, la quantité de charge Q_c due à la capacité est proportionnelle à la quantité de charge faradique Q_f

$$Q_c = a.(E - E_{pzc})Q_f \quad (5)$$

avec a le paramètre de Feldberg (V^{-1}) indépendant du potentiel, E_{pzc} le potentiel à charge nulle et Q_f la densité de charge au potentiel E .

La densité de charge totale Q_T qui inclut les processus faradiques et capacitifs peut alors s'exprimer par

$$Q_T = Q_c + Q_f = Q_f [a(E - E_{pzc}) + 1] \quad (6)$$

En voltammétrie cyclique, la densité de courant totale est

$$i_T = \frac{dQ_T}{dt} = a[i_f(E - E_{pzc} + a^{-1}) + vQ_f] \quad (7) \quad \text{avec} \quad i_f = \frac{dQ_f}{dt} \quad (8)$$

Lorsque le potentiel est maximum d'où une valeur constante de

Q_{fmax} . Dans

ces conditions, le courant total résulte uniquement du processus capacitif. On obtient alors

$$i_{T,Ea} = \frac{dQ_{T,Ea}}{dt} = avQ_{fmax} \quad (9)$$

ou encore

$$i_{T,Ea} = avQ_{fmax} = av \left(\frac{\gamma}{2 + \gamma} \right) Q_d \quad (10)$$

A partir de l'Equation 10, la variation de $i_{T,Ea} / v$ en fonction de Q_d donne une droite de pente $a \left(\frac{\gamma}{2 + \gamma} \right)$. Connaissant la valeur du taux de dopage γ , il est alors possible de déterminer

le paramètre a . Ce paramètre a nous permet de quantifier et de comparer les comportements capacitifs de nos matériaux. Les résultats sont regroupés dans le Tableau I.

	Taux de dopage γ	Paramètre capacitif a (V^{-1})
PEDOT	0,3	0,64
PEDOT-FeHCF	0,3	1,0
PEDOT-Br	0,25	1,4

Tableau I : Caractéristiques électrochimiques du PEDOT, du PEDOT-FeHCF et du PEDOT-Br après un dopage-p par voie électrochimique dans l'acétonitrile en présence de perchlorate de lithium à 0,1 mol/L

1. Conclusions

Nos résultats indiquent que l'utilisation du modèle de Feldberg permet de quantifier et comparer les comportements électrochimiques de divers matériaux d'électrode. L'utilisation d'un matériau hybride comportant un polymère conducteur et un composé inorganique à valence mixte exalte les propriétés capacitives. Bien que ces trois matériaux présentent des caractéristiques compatibles avec les besoins des superconducteurs, le PEDOT-Br est celui qui présente le meilleur comportement capacitif. Par ailleurs, le composite PEDOT-FeHCF est un matériau à conduction mixte car le réseau inorganique (FeHCF) est apte à insérer des ions tels le lithium [4].

Bibliographie

1. J.C. Carlberg and O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L61.
2. S.W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4671.
3. H. Randriamahazaka, V. Noël and C. Chevrot, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 103, and *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999) 183.
4. V. Noël, H. Randriamahazaka and C. Chevrot, *J. Electroanal. Chem.* (sous presse).

**SPÉCIFICITÉ DES MOYENS
DE STOCKAGE APPLIQUÉS
À L'AUTOMOBILE**

Spécificités des moyens de Stockage appliqués à l'automobile (GIE PSA/RENAULT)

I - Introduction

Afin de répondre à la problématique de l'impact de l'automobile sur l'environnement, le Véhicule Electrique (VE) et le Véhicule Hybride (VH) furent les premières solutions envisagées par les constructeurs automobiles. Si le VE, parce que ZEV¹, a fait l'objet des premières études et est actuellement commercialisé chez PSA et RENAULT, l'apparition sur le marché de la Toyota Prius a donné en 1997 un regain d'intérêt aux VH et a changé les contraintes imposées à la batterie. De même, le véhicule à Pile à Combustible est une filière qui a ses propres demandes vis à vis de la batterie.

Plus récemment, l'apparition de nouveaux consommateurs embarqués telle que la climatisation électrique, l'augmentation de la puissance des machines tournantes associées aux moteurs thermiques (« super démarreur » permettant de faire de l'optimisation de rendement), nous amènent également à chercher de nouvelles solutions pour remplacer la batterie de démarrage au plomb sur les véhicules conventionnels.

II - Les applications automobiles

a) Le véhicule électrique

Les premiers véhicules nécessitant d'embarquer un stockage électrochimique (exception faite de la batterie de démarrage de 12 V) fut le véhicule électrique. Pour cette application, la contrainte est d'assurer une autonomie importante, donc une énergie conséquente. Afin de répondre à cette demande, le premier objectif des fournisseurs a donc été le développement de batteries conçues pour optimiser la densité d'énergie et donc de produits à grande capacité de stockage : on les appelle les batteries Haute Energie (HE).

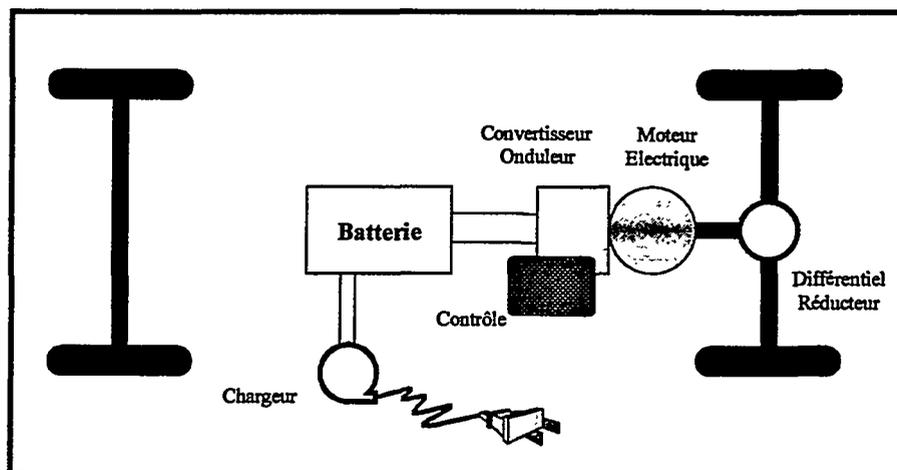


Schéma d'un véhicule électrique

¹ Un véhicule est appelé ZEV (Zero Emission Vehicle) quand il n'émet localement aucune pollution.

Dans cette application, la batterie de traction est la seule source d'énergie embarquée qui assure l'autonomie. Sa recharge nécessite un branchement sur le réseau EDF et son autonomie est aujourd'hui limitée à 200 km dans le meilleur des cas (Prototypes Peugeot 106 ou Renault Scenic avec technologie Li-ion)

b) les véhicules hybrides

Pour augmenter l'autonomie des véhicules purement électrique, il a été imaginé de coupler deux sources d'énergies embarquées. On appelle ces véhicules des hybrides et il en existe deux types :

- Le véhicule hybride parallèle : un moteur thermique est couplé à un moteur électrique et ils fonctionnent soit simultanément, soit alternativement en fonction des différentes phases de roulage du véhicule.
- Le véhicule hybride série : il n'y a qu'un seul moteur électrique, mais deux sources d'électricité embarquées, un générateur et un stockage d'énergie – la batterie.

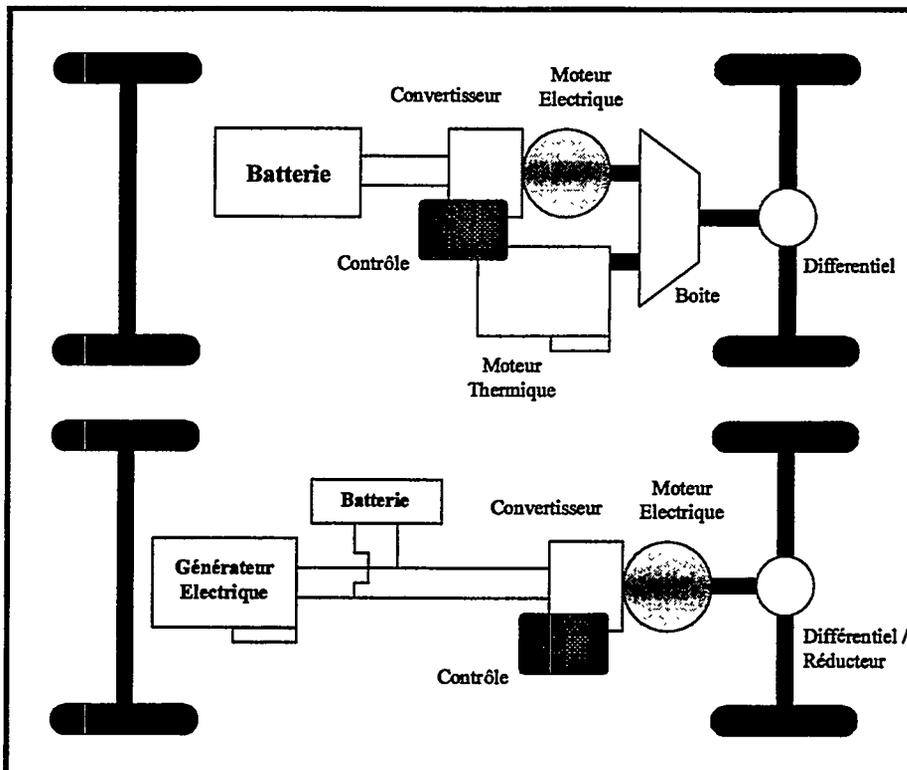


Schéma de véhicules hybrides : en haut le VH parallèle, en bas le VH série

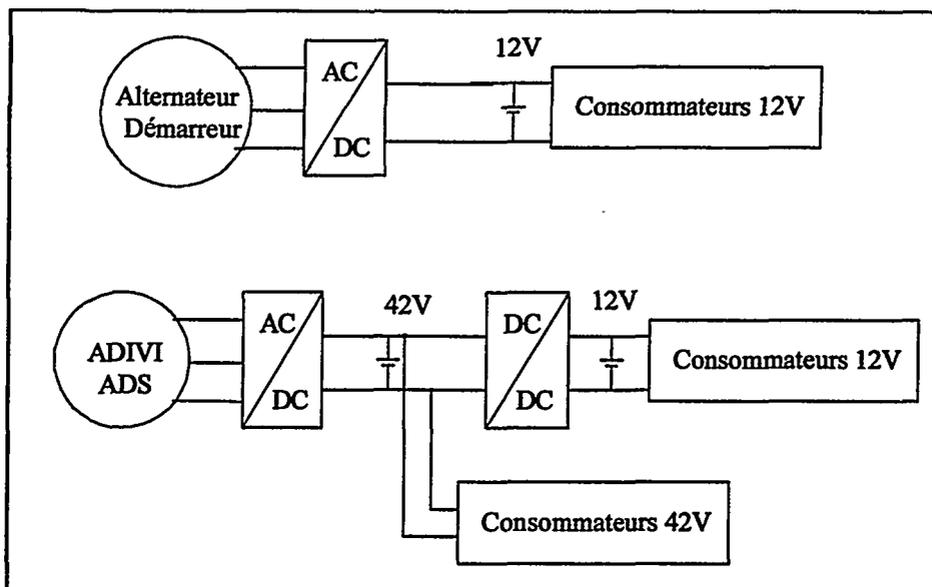
Dans ces systèmes, on se rend vite compte qu'il faut gérer les flux d'énergie pour optimiser le fonctionnement et le rendement des différents organes. Par exemple, faire fonctionner le moteur électrique seul dans un VH parallèle à bas régime, point de fonctionnement à très faible rendement pour le moteur thermique ou bien encore récupérer l'énergie du freinage en utilisant le moteur électrique du VH comme un alternateur. La batterie devient dans ces véhicules l'organe essentiel de la gestion d'énergie.

c) Le 42 V et les systèmes 42/12V

En parallèle à ces applications « haute tension », on trouve le « 42 V ». Ce terme générique regroupe un grand nombre d'applications véhicules. La problématique repose sur la prédiction pour le long terme de l'augmentation de la puissance des consommateurs de bord des véhicules conventionnels. Etant donné le coût de l'électronique de puissance, directement liée à la valeur du courant nominal, une augmentation de la tension du réseau de bord doit permettre à terme de maintenir le prix de revient de fabrication du véhicule constant tout en augmentant le niveau de prestation.

Le terme 42 V est un abus de langage, tout comme le 12 V de nos batteries au plomb actuelles. En réalité, l'échelle de tension d'une batterie 12 V est bornée par une tension haute de 15 V à froid, tension de Floating², et une tension basse de 7 V, toujours à froid, correspondant à la tension d'alimentation minimum des calculateurs embarqués.

Le 42 V a été choisi dans une première approche en considérant la tension maximum que l'on peut atteindre (avec la technologie au plomb limitée à environ 14 V) en associant en série les accumulateurs avant de dépasser les 50 V de sécurité³. Les tensions basses et hautes des batteries « 42 V » sont donc respectivement 45 V et 21 V. L'organisme du SICAN se penche aujourd'hui sur la normalisation de ces tensions.



Architecture électrique véhicule conventionnel / Réseau dual

Pour l'ensemble des consommateurs de bord (éclairage, radio, vitres électriques, ...), les ruptures technologiques ne se font pas toutes au même moment (durée de la R&D non

² Sur un véhicule conventionnel, l'alternateur, qui agit comme un chargeur potentiostatique, tend en permanence à maintenir la batterie 12 V à une tension de consigne de 14,4 V, appelée tension de Floating.

³ De façon standard, 50 V est la tension maximum à laquelle peut accéder un être humain sans dommage corporel. Pour un élément de stockage d'énergie dépassant cette tension, il est obligatoire d'empêcher tout accès à la connectique, d'implémenter de détecteurs de défauts d'isolation,

identique pour la climatisation électrique et l'éclairage par exemple). Il est donc possible d'imaginer sur le court et moyen terme une période de transition pendant laquelle il existera des consommateurs en 12 V et des consommateurs en 42 V, donc des réseaux de bord à deux niveaux de tension (réseau dual) et une architecture électronique plus complexe.

Dans le cadre des réseaux 42 V, les prestations supplémentaires envisageables, en dehors de celles déjà possibles grâce à une tension conventionnelle, sont de deux types :

L'utilisation de machines électriques de nouvelle génération couplées au moteur thermique, et remplaçant l'alternateur classique (42 V Alterno Démarreur) :

- Fonction Stop & Go : stopper le moteur thermique lorsque le véhicule est immobilisé sur des courtes périodes (feu rouge par exemple) et bien sûr le redémarrer rapidement quand l'utilisateur le souhaite. Ceci avec pour objectif de diminuer la consommation.
- Booster électrique : coupler une puissance à celle du moteur thermique via l'Alternodémarreur pour augmenter les performances du véhicule ou en diminuer sa consommation.
- Freinage récupératif : récupérer l'énergie de la décélération des véhicules dans la batterie en utilisant cette fois-ci l'alternodémarreur comme un générateur d'électricité.

L'évolution des consommateurs de bord (42 V Powernet) :

- Confort Habitacle : climatisation électrique, Informatique et communication avancée, ...
- Dépollution : chauffage du pot catalytique, pilotage de l'injection,
- « X by Wire » : transformer les liens mécaniques actuels par des fonctions de transfert électriques, plus facile à optimiser (direction, freinage...).

Il est clair aujourd'hui que, pour mettre en place ces nouvelles prestations, mettre en série 3 batteries de démarrage actuelles au plomb ne pourra pas à terme répondre à ces nouveaux Cahiers des Charges (CdC). De nouveaux designs et - peut-être - de nouvelles technologies doivent être étudiés pour alimenter nos futurs véhicules.

d) Les piles à combustible

Le véhicule à pile à combustible (VPAC) est un véhicule « hybride » série électrique/électrique en ce sens qu'il associe un générateur électrique, la Pile à Combustible, et une batterie. Les fonctions de la batterie dans un VPAC sont multiples :

- Assurer l'alimentation, en plus des consommateurs standards du véhicule, des composants du système de la pile (compresseur, reformeur).
- Augmenter la puissance disponible pour le moteur électrique.
- Assurer les prestations du véhicule dans les transitoires si le temps de réaction du système Pile à Combustible est trop long (démarrages, accélérations, transitoires du compresseur).

Encore une fois, le VPAC a son propre CdC et des contraintes très différentes de celles du VE. De nouvelles batteries doivent être étudiées pour cette application.

III - Conséquences sur la batterie

Vis à vis de l'application la P_{max} pour la batterie est directement reliée au courant maximum du réseau électrique du véhicule et donc à la somme des courants des consommateurs embarqués. Plus la prestation électrique demandée par le véhicule est forte, plus la P_{max} pour la batterie est importante. L'énergie, elle, correspond à la durée pendant laquelle on veut maintenir la prestation associée.

En dehors du véhicule électrique, toutes les applications citées plus haut intègrent au moins deux sources d'énergies embarquées. De réserve d'énergie dans le VE, assurant l'autonomie, la batterie devient un tampon d'énergie pour les VH, dont la fonction principale est de permettre la gestion des flux entre les générateurs d'électricité (alternateur, Pile à Combustible, Turbine, ...) et les machines électriques (Démarreur, Moteurs électriques).

Cette fonctionnalité de tampon énergétique implique obligatoirement des régimes de décharges plus élevés sur la batterie (plus faible capacité, entre autre). Prenons deux exemples opposés, Il faut entre 70 et 80 kW électrique pour propulser un véhicule de type Mégane (en fonction des performances qui lui sont demandées) et environ 40 kWh pour assurer 200 km d'autonomie. Si l'on imagine une version électrique, toute la puissance et l'énergie de traction sont assurées par la batterie. On demande donc à la batterie un ratio Puissance / Energie de 2 et donc un régime maximum de décharge de 2 C environ.

Pour un véhicule hybride série, on demande toujours la même puissance à la batterie étant donné qu'elle assure seule le fonctionnement du moteur électrique. Par contre, la demande en capacité de stockage diminue, car une partie de l'énergie peut être fournie par le générateur d'électricité. Si, dans le Cahier des Charges, on fixe à 20 km l'autonomie ZEV⁴ du véhicule, l'énergie utile que doit stocker la batterie est d'environ 4 kWh. On a donc maintenant un ratio Puissance / Energie de 20.

	Etat de développ.	Autonomie électrique km	Tension batterie V	Energie massique Wh / kg	Puissance massique W / kg	Energie embarquée kWh	Puissance électrique kW	Masse batterie kg
12 Volt démarrage	gamme	-	12	35 à 50	200 à 400	0,4 à 0,8	2 à 5	12 à 25
VE	Clio, 106	80 à 100	100 à 200	35 à 50	200 à 400	10 à 15	25 à 30	300 à 350
	futur	80 à 100	100 à 200	50 - 150	200 à 400	iso-perform. - réduction des coûts		
		150 à 200	200 à 300	50 - 150	200 à 400	iso-coûts - augmentation des perf.		
HEV - Power Assist	Commercialisé	-	280	45 à 90	600 à 1200	1,8	25	20 à 40
HEV - Dual Mode	développement	20 à 40	200 à 300	80 à 125	400 à 600	5 à 10	20 à 50	80 à 120
42 Volt AD	développement	-	42	40 à 100	400 à 1000	0,5 à 1	5 à 10	10 à 25
42 Volt Powernet	?	-	42	40 à 100	400 à 1000	0,5 à 1	5	10 à 25
P&C	prototypes	< 10	200 à 300	30 à 100	800 à 1000	1 à 2	10 à 30	10 à 30

Traduction des applications Véhicules sur les performances demandées aux batteries

⁴ On appelle autonomie ZEV la distance que doit parcourir un véhicule sans émettre aucun polluant. Pour un véhicule hybride, cela est réalisé en tirant toute l'énergie de traction de la batterie.

IV - Présentation des différentes technologies de batteries

On peut distinguer cinq technologies de batteries entre celles qui sont commercialisées aujourd'hui (Plomb, Ni-Cd, Ni-MH), celles qui sont en cours de développement (Li-ion) et celles qui sont considérées encore comme émergentes (Li Polymère).

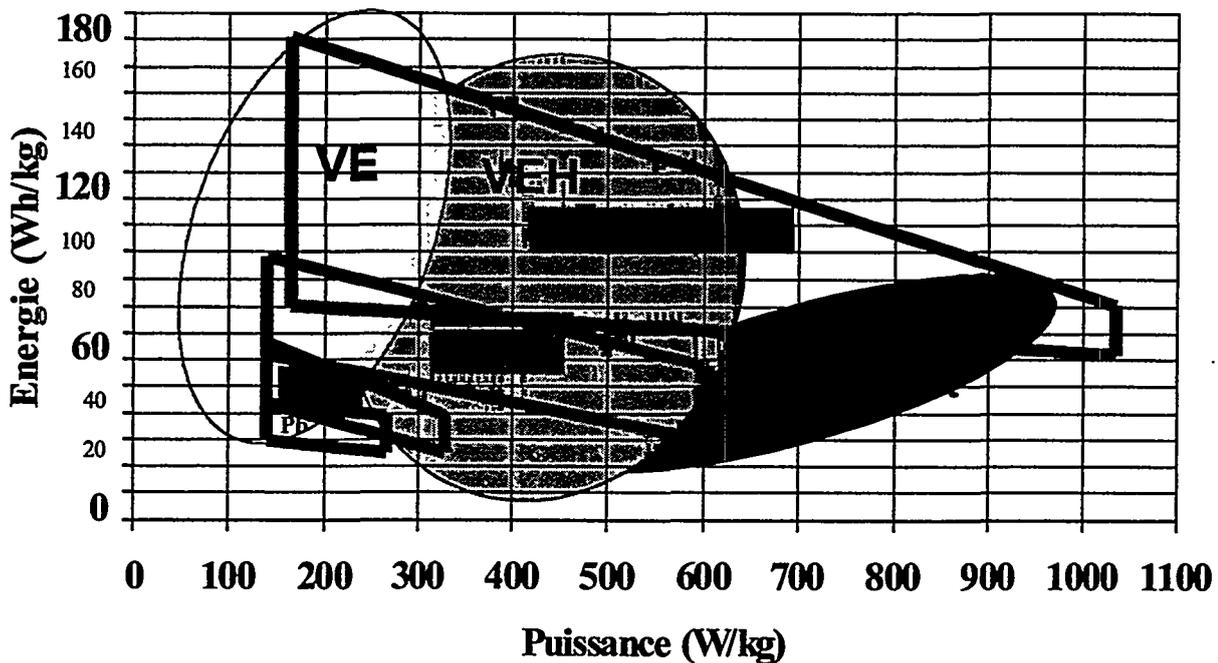
a) Les différentes technologies

1. Les batteries

Pour chaque technologie de batterie, il existe différents types de batteries selon l'application visée : batteries typées Energie pour l'application électrique, batteries typées Puissance pour l'application hybride parallèle y compris power assist, batteries de type intermédiaire dites Médium Range pour l'application entre autres hybride série.

Chaque type de batteries se caractérise par son ratio P/E, rapport Puissance(max)/Energie. Les batteries Energie ont des ratios variant de 2 à 3, les batteries de Puissance ont des ratios variant de 10 à 25 et les batteries Médium range des ratios variant de 4 à 8.

Les performances relatives des différents couples électrochimiques sont présentées sur le diagramme ci-dessous, Energie en fonction de la Puissance :



2. Les supercapacités

Les supercapacités se caractérisent par une grande puissance disponible qui peut aller jusqu'à 10 kW/kg mais par contre elles ont une faible énergie massique, inférieure à 10 Wh/kg. Elles ne peuvent être utilisées que comme source auxiliaire de puissance.

b) Principales caractéristiques des différentes sources d'Énergie

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques principales des différentes sources d'Énergie :

Technologie	Plomb	Ni-Cd	NiMH	Li-ion	Li-polymère	Supercapacité
Tension (V) [mini,maxi]	1,5 – 2,5	0,8 – 1,6	0,8 – 1,6	2,3 – 4,1	2 – 3,5	0 – 2,3
Énergie massique (Wh/kg)	25 – 35	25 - 40	40 - 70	60 - 140	80 - 150	2 - 5
Puissance max Massique (W/kg)	150 – 400	100 - 300	200 - 600	350 - 1100	200 - 800	1000 - 10000
Durée de vie (1)	+	++++	++++	+++	Évaluation en cours	+++++
Coûts (2)	++++	+	+	++	+++	+
Recyclage	Opérationnelle	Opérationnelle	Étude	Étude	Étude	Étude
Phase actuelle	Industriel	Industriel	Dévelop./Industriel	Étude/Dévelop.	Étude	Industrialisation
Points faibles et problèmes à résoudre	Durée de vie Masse/volume		Coût	Sécurité Durée de vie	Sécurité Gestion thermique Durée de vie	Énergie massique

(1) + : durée de vie faible

(2) + : coûts élevés

c) Le potentiel des différentes technologies par rapport aux applications automobiles

Pour répondre aux différentes applications automobiles, les différentes technologies de batteries doivent répondre aux attentes des constructeurs qui sont la validation des aspects performances, durée de vie, sécurité et coûts.

Applications	Plomb	Ni-Cd	NiMH	Li-ion	Li Polymère	Super Capacités
VE	NON (performances limitées)	OUI (commercialisé : PSA et Renault)	OUI (commercialisé)	OUI (flottes expérimentales)	OUI (envisageable)	NON (Énergie massique limitée)
VH avec ZEV*	NON (performances limitées)	NON (performances limitées)	OUI (commercialisé : Toyota Prius)	OUI (flotte expérim. : Nissan Tino)	OUI (envisageable)	NON (Énergie massique limitée)
VH sans ZEV*	OUI (envisageable)	OUI (non envisagé)	OUI (commercialisé : Honda Insight)	OUI (envisageable)	OUI (envisageable)	OUI (envisageable)
Réseau 42 V	OUI (envisageable)	OUI (non envisagé)	OUI (non envisagé)	OUI (envisageable)	NON (température de fonction. > 60 °C)	OUI (envisageable)
Pile à combustible : Source auxiliaire d'Énerg. et Puiss.	NON (performances limitées)	NON (performances limitées)	OUI (envisageable)	OUI (envisageable)	OUI (envisageable)	NON (Énergie massique limitée)

* ZEV : zéro émission locale (ex : le tout électrique)

V - Conclusion

Les constructeurs automobiles français ont mené un grand nombre d'actions de Recherche et Développement dans le domaine des VE et des VH, sur banc de test et prototypes roulant. La commercialisation des 106 et Clio électriques en sont l'un des aboutissements. Ces programmes n'ont pas permis l'avènement du Véhicule Electrique, mais ont permis l'intégration dans l'industrie automobile de nouveau corps de métier, tels que l'électrochimie et l'électronique de puissance.

En ce qui concerne le domaine des batteries, Les constructeurs automobiles évaluent la solution Lithium depuis le début des années 90, en version « haute Energie » au départ, et plus récemment en version « haute puissance ». Le lithium s'est montré un candidat très prometteur mais les contraintes en performance ne sont pas les seules à avoir évolué. Il reste aujourd'hui toujours aussi difficile de valoriser une « option hybride », prestation qui n'est que difficilement sensible par le client. L'influence de l'organe batterie sur l'augmentation du Prix de Revient de Fabrication doit donc rester très faible. L'analyse du cycle de vie des batteries montre également que si une batterie se doit d'être facile à produire, elle se doit également d'être facile à recycler. Le développement futur des batteries pour la traction automobile se devra de franchir ces obstacles.

STOCKAGES

ÉLECTROCHIMIQUES DE

PUISSANCE ADAPTÉS AUX

TRANSPORTS EN COMMUN

Stockages électrochimiques de puissance adaptés aux transports en commun

F. Badin, R. Trigui, B. Jeanneret, F. Harel INRETS LTE Bron France

1 – Besoins dans les transports en commun

Les grandes agglomérations sont actuellement confrontées à des problèmes aigus de pollution atmosphérique et de congestion de la circulation routière.

Pour ce qui concerne la pollution atmosphérique, il apparaît que dans les agglomérations celle-ci est due quasi exclusivement aux transports routiers (60 à 90 % pour CO, HC et NO_x) [Soulas 91, Adcock 95, Wang 90]. Les conditions globales vis-à-vis de la pollution atmosphérique urbaine se sont améliorées ces dernières années, du fait de :

- L'utilisation de systèmes de dépollution des véhicules (action progressive du fait de l'inertie du parc),
- La réduction des émissions dues à l'industrie et au chauffage urbain.

Il apparaît cependant qu'une très grande sensibilisation des populations ces dernières années vis-à-vis de leurs conditions de vie entraîne une recherche systématique d'abaissement du niveau des émissions. La réponse peut être apportée en agissant sur la technologie des véhicules, sur le type de transport utilisé et sur la maîtrise des déplacements.

Parallèlement à ces considérations, l'augmentation très importante que l'on observe ces derniers mois sur le prix des carburants pétroliers conduit à rechercher des solutions alternatives en matière de choix des systèmes de transport.

On peut en conséquence lister les besoins principaux dans le domaine des transports, pour ce qui impacte leur mode de propulsion, soit :

- Flexibilité dans le mode d'alimentation énergétique, celle-ci peut être obtenue par l'utilisation d'une transmission électrique permettant de réaliser un véhicule diesel-électrique, hybride série (avec moteur thermique ou pile à combustible), trolleybus ou tout électrique,
- Meilleure accessibilité du véhicule, qui peut être obtenue par l'utilisation d'une transmission électrique qui autorise un plancher bas intégral,
- Réduction de la consommation (du coût d'exploitation) et des émissions locales, par utilisation notamment d'une transmission hybride,
- Réduction du coût d'infrastructure et respect des zones sensibles par élimination de la ligne aérienne pour les liaisons aux dépôts, les lignes extérieures ou les centres historiques, en utilisant une configuration bi-mode (caténaire-batterie).

On peut constater qu'un grand nombre de solutions potentielles font intervenir des technologies impliquant des batteries de puissance, celles-ci constituent donc un des points clef du développement des transmissions innovantes.

2 – Usage des véhicules

L'usage des véhicules de transport en commun urbain est caractérisé par des arrêts fréquents et des vitesses faibles. Si l'on considère les vitesses moyennes, l'INRETS a mis au point des micro-cycles utilisés pour la simulation des conditions de fonctionnement qui correspondent à des vitesses moyennes de 8 à 25 km/h, avec un nombre d'arrêts par kilomètre variant respectivement de 10 à 2 [Roumégoux 94]. Des cycles encore plus contraignants en vitesse ont été utilisés aux Etats-Unis avec un minimum de 6 km/h pour la ville de New York et des vitesses moyennes jusqu'à 20 km/h pour le cycle normalisé CBD14.

Si l'on considère les caractéristiques des cinématiques élémentaires, il apparaît que l'on peut distinguer les quatre phases suivantes :

- Accélération, généralement à la capacité maximum du véhicule, donc mettant en œuvre des puissances importantes (compte tenu des limitations de *djerk* et d'accélération),
- Palier, qui sera caractérisé par des puissances très faibles,
- Décélération, avec un niveau de puissance initiale important,
- Arrêt, ceux-ci peuvent représenter jusqu'à 30 à 50% du temps total, la puissance mise en jeu correspondant alors uniquement à l'alimentation des accessoires.

Ces usages sont caractérisés par des très grandes variations dans la puissance nécessaire au mouvement, pour les micro-cycles utilisés par l'INRETS, il apparaît que la puissance moyenne nécessaire à la propulsion du véhicule ne dépasse pas 30 à 35% de la puissance maximum mise en jeu.

Si l'on considère les énergies mises en jeu, pour des véhicules de masse élevée évoluant à faible vitesse, il apparaît que l'inertie représente une part importante de l'énergie nécessaire au mouvement, de 75 à 90% pour nos micro-cycles (sur plat). Pour des véhicules équipés d'une transmission électrique, une part de cette énergie peut être récupérée lors des phases de freinage. Compte tenu des faibles pertes dissipatives, une part très importante du potentiel est récupérable sur les machines, l'efficacité globale de la récupération dépendra alors de la capacité maximum des machines en freinage, de la répartition du freinage sur les essieux, de la capacité de la batterie à accepter la charge et enfin du rendement énergétique de l'ensemble des composants.

3 – Options technologiques

Différentes solutions sont actuellement mises en œuvre dans le but de répondre aux besoins exprimés dans les transports en communs urbains, soit :

- La transmission diesel-électrique, celle-ci permet d'utiliser une propulsion électrique mais l'absence de batterie ne permet ni l'optimisation du fonctionnement du générateur ni la récupération d'énergie au freinage. Une telle solution peut donc être considérée comme viable à court terme en attendant de disposer de stockages électrochimiques fiables et peu coûteux. Les consommations énergétiques obtenues avec ces solutions sont cependant du même ordre que celles des véhicules classiques [Geis 98, Jeanneret 98],
- La transmission hybride série permet de bénéficier des avantages évoqués ci-dessus, ce qui peut conduire à une réduction de la taille du générateur et une optimisation de l'ensemble. Les enregistrements réalisés sur les premiers bus hybrides montrent que le gain en consommation croît lorsque la vitesse du cycle diminue, des gains – par rapport à un bus diesel équivalent – de 20 à 40 % ont été mesurés pour des cycles de vitesse moyenne variant respectivement de 22 à 6 km/h [Bradley 00].

- La transmission bi-mode caténaire-batterie, dans ce cas le stockage électrochimique peut être utilisé sur des sections où l'on ne désire pas installer une caténaire, voire sur l'ensemble de la ligne avec des recharges ponctuelles prévues aux arrêts.

4 – Contraintes sur le stockage

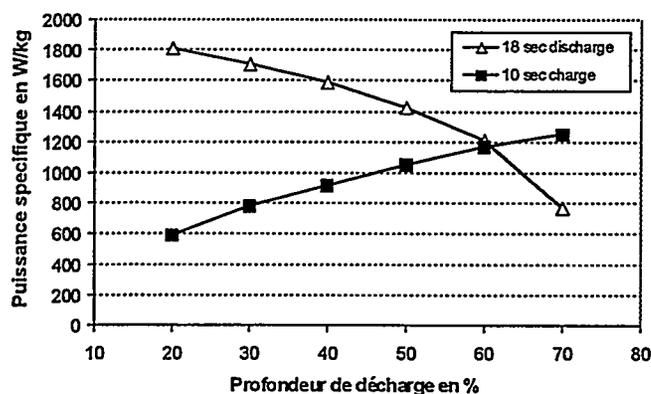
Dans leur mode de fonctionnement, les motorisations innovantes évoquées ci-dessus nécessitent l'utilisation d'un stockage tampon de puissance. Dans la quasi totalité des applications, ce stockage est réalisé par l'intermédiaire d'un accumulateur électrochimique (voir remarque ci-après). Les spécifications pour ce type de batteries seront tout à fait différentes de celles définies pour les véhicules électriques, pour lesquels la batterie est essentiellement un stockage d'énergie (voir caractéristiques en annexe).

A titre d'exemple, pour le minibus électrique Oréos de Ponticelli, la batterie contient une énergie nominale de plus de 70 kWh mais n'est pas utilisée à plus de 100 W/kg (1350 kg de batterie NiCd de 140 Ah nominal pour un véhicule de 9m). Par ailleurs cette batterie est utilisée sur une très grande plage de profondeur de décharge, de 0 à 80%.

Par opposition, les batteries utilisées pour des véhicules hybrides devront posséder d'excellentes performances en puissance, tant pour la décharge (effet *booster*) que pour la charge (récupération au freinage). Les bus hybrides Orion VI, en test à New York, possèdent par exemple une batterie au plomb ne contenant pas plus de 47 kWh nominal pour un 12 m, la batterie pouvant fournir des puissances spécifiques de l'ordre de 400 W/kg. On notera que la récupération d'énergie au freinage est très importante dans le bilan global, les essais réalisés sur les premiers prototypes ont montré que le gain obtenu chutait de 20% à 5% sans la récupération (cycle CBD14) [Bradley 00].

Ces batteries vont par ailleurs cycler sur une faible amplitude de profondeur de décharge, ce qui est nécessaire afin d'obtenir un bon compromis dans les performances en décharge et en charge (voir fig. 1) ainsi qu'une grande durée de vie.

Fig. 1 – Puissances massiques d'une batterie lithium SAFT d'après [Chagnon 98]



Pour l'exemple indiqué en fig. 1, la plage d'utilisation préconisée par la SAFT sera de 30 à 60 %, la batterie pouvant dans ces conditions être utilisée sur plusieurs centaines de milliers de micro-cycles.

Les évaluations réalisées à l'INRETS ont montré que, pour un véhicule hybride de 12 m, l'utilisation d'une batterie lithium de moins de 15 kWh permettrait d'atteindre un gain en

consommation de l'ordre de 15% [Badin 99]. La batterie sera alors utilisée avec des puissances massiques variant de 900 à 1000 W/kg.

Afin d'optimiser les caractéristiques de sa batterie en vue d'une utilisation en puissance, le fabricant peut notamment diminuer l'épaisseur des électrodes et de l'électrolyte, ce qui facilite le transfert des charges électriques tout en abaissant la résistance interne, ce qui augmente le rendement énergétique, facteur important pour le stockage tampon en hybride.

Remarque : Certaines applications utilisent d'autres types de stockage tampon, on peut citer :

- Bus hybride développé par la NASA utilisant 950 kg de super-condensateurs, pour une énergie de 0,5 kWh (30 éléments de 20 Farads 400 V), [Viterna 98],
- Tramway utilisant un système de stockage inertiel de Magnet Motor, puissance de 200 kW et énergie de 2 kWh pour un véhicule de 30t [Gibard 00].

5 – Incertitudes

Dans les applications citées plus haut, il apparaît que les attentes sur le composant de puissance concernent le générateur (abaissement de la puissance maxi, réduction des transitoires) et la récupération d'énergie au freinage (bilan énergétique, usure des freins). Un fonctionnement optimum de la transmission (pour lequel les perspectives de gain sont exprimées) nécessitera donc le respect des capacités nominales du composant de puissance, ceci notamment dans le temps.

Pour le premier véhicule commercialisé, la Toyota Prius, la garantie sur la batterie est de 5 ans ou 100 000 km, les premiers essais réalisés par Toyota indiquant que celle-ci semble ne pas s'éloigner de ses capacités nominales au cours des kilomètres (des tests ont été menés par Toyota jusqu'à 150 000 km, avec très peu d'évolutions constatées sur la batterie).

Pour le cas des autobus, les retours d'expérience sont moins nombreux et des doutes subsistent quant à la longévité en usage réel de la batterie, ce point est capital car il conditionne en partie le succès commercial qui est la clef de la diffusion des transmissions innovantes. Les pouvoirs publics français ont en conséquence mis sur pieds, dans le cadre du PREDIT, un programme d'évaluation du vieillissement des accumulateurs de puissance pour des véhicules de transport en commun urbains hybrides ou bi-modes (programme SIVTHEC) [Badin 00]. Ce programme associe des fabricants de batterie, des laboratoires et des constructeurs de véhicules, utilisateurs finaux des résultats, soit :

- Bolloré-EDF pour le lithium-polymère, Hawker-Oldham pour le plomb, Saft pour le lithium-ion et Saft et Psa pour le nickel-cadmium,
- Ecole des Mines de Paris (Armines) pour l'aspect batterie (modélisation et vieillissement) et l'INRETS LTE pour la modélisation du véhicule et de son usage ainsi que la coordination scientifique,
- Alstom Transport, ANF-Bombardier et Lohr pour les fabricants de véhicules.

L'objectif du programme est de pouvoir fournir aux utilisateurs un outil d'évaluation des coûts d'exploitation des véhicules, c'est à dire d'évaluer principalement la durée de vie de la batterie de puissance. Le programme comprend la réalisation d'essais de vieillissement au banc (16 essais pour 4 types de batteries différents). Actuellement les essais les plus avancés concernent le lithium-ion avec plus de 500 000 micro-cycles déjà réalisés.

6 – Conclusions

La nécessité de développer des transports en commun urbains plus respectueux de l'environnement, plus économes et plus souples en alimentation énergétique, plus accessibles également, imposera à terme l'utilisation de transmissions innovantes comprenant un stockage de forte puissance.

Les très fortes contraintes économiques qui pèsent sur les exploitants ne permettront cependant pas le choix de solutions trop onéreuses (comparées au concurrent que représente le gaz naturel par exemple). La connaissance du coût réel du stockage de puissance, lors de l'utilisation du véhicule, est un facteur clef conditionnant le développement des transmissions innovantes.

On peut penser que les éléments suivants seront importants dans le développement futur :

- S'assurer d'un retour maximum sur les expérimentations en cours, afin de déterminer les facteurs techniques et économiques conditionnant le succès ou l'échec (choix de la transmission, technologie batterie, gestion énergétique, usage du véhicule...),
- Poursuivre les expérimentations visant à caractériser le vieillissement (autres couples, autres conditions d'usage, meilleure prise en compte de la thermique...),
- Favoriser l'utilisation de composants déjà présents dans le domaine de l'automobile afin de bénéficier de facteurs d'échelle importants sur les prix.

Références :

- Adcock 95 P.L. Adcock, N. Grange, P.M. Custer – Loughborough University, Leics, Electric and Hybrid Vehicle Technology 95, Novembre 1995.
- Badin 99 F. Badin, B. Jeanneret, R. Trigui, F. Harel INRETS – A. Julien, R. Périot ALSTOM – L. D'Ussel SAFT : Evaluation of a true low floor 12m series hybrid bus, EVS16 Beijing Oct 1999.
- Badin 00 F. Badin, B. Jeanneret, R. Trigui, F. Harel INRETS – A. Julien ALSTOM - M. Hannebique, M. Van Berten ANF Bombardier - R. Metkemeijer, D. Mayer Ecole des Mines de Paris - M. Smaha HAWKER-Oldham - L. Verdier LOHR Industrie - J. Beretta, M. Porcellato PSA Peugeot Citroën - M. Parmentier RATP - M. Durand, L. D'Ussel, M. Bariand SAFT - S. Biscaglia ADEME : SIVTHEC, a research program to evaluate high power batteries ageing in actual use, EVS17, October 12000, Montreal Canada
- Bradley 00 Hybrid-electric drive heavy duty vehicle testing project – Final emissions report : Northeast Advanced Vehicle Consortium Boston MA, M.J. Bradley & Associates, Inc., West Virginia University – February 2000.
- Chagon 98 G. Chagnon, S. Oweis, T. Sack, A. Romero, L. D'Ussel, SAFT Advanced Technology Division : High power lithium-ion batteries, EVS15 Bruxelles October 1998.
- Geis 98 H. Geis, VAG : Première expérience avec des prototypes de bus standards à Nüremberg, UITP Conference, Nüremberg December 1998.
- Gibard 00 P. Gibard, Alstom Aytré – K. Abouda, J.M. Vinassa, Université de Bordeaux : STARS, Système de transport autonome avec recharge en station – Prop'elec 2000, Septembre 2000. La Rochelle.
- Jeanneret 98 B. Jeanneret, F. Badin INRETS – T. N'Guyen R. Periot ALSTOM : Drive Train evaluation using simulation, application to the V2G/VEG vehicle developed by ALSTOM and RENAULT VI, EVS15 Bruxelles October 1998.
- King 97 R.D. King, R.A. Koegl, L. Salasoo, K.B. Haefner, General Electric Corporate Research and Development – A. Hamilton, GE Transportation Systems : Heavy Duty (225 kW) Hybrid-Electric Propulsion System for Low-Emission Transit Buses – Performances. Emissions and Fuel Economy Tests, EVS14 Orlando October 1997.
- Roumégoux 94 J.P. Roumégoux, INRETS LEN : Autobus à plancher surbaissé intégral V2G. évaluation des chaînes cinématiques, cas de la transmission mécanique – Rap. INRETS LEN9411, Avril 1994.
- Soulas 91 C. Soulas – INRETS LTN : Les transports à traction électrique, Revue Transport et Sécurité n°32, Décembre 1991, INRETS Arcueil France.
- Viterna 98 L. Viterna NASA Lewis Research Center : Hybrid electric transit bus, Automotive Engineering International, November 1998.
- Wang 90 Q. Wang, M.A. Delucchi, D. Sperling – ITS, University of California Davis. Vol n°40, n°9, Septembre 1990.

Annexe 1 – Caractéristiques de batteries au plomb

Type	Capacité Ah	Energie spécifique Wh/kg	Energie volumique Wh/l	Puissance Spécifique W/kg	Nombre de cycles estimés	Marque	Référence	Remarques
12H85	85 @ C/3	44 @ C/3		400	225 @ 80% C/3	Electro-source	EVS15	Bipolaire 12V Cellule
EV1260	62 @ C/3	35	94	300 @ 50%	800 DST120	Matsushita		VE Module 12V

Annexe 2 – Caractéristiques de batteries NiMH

Type	Capacité Ah	Energie spécifique Wh/kg	Energie volumique Wh/l	Puissance Spécifique W/kg	Nombre de cycles estimés	Marque	Référence	Remarques
HR-DP	6,5	43	163	880		SANYO	EVS17	VH Cellule
HR-MP	16	40	153	1000		SANYO	EVS17	VH Cellule
RYMH8.0	8 @ C/5	58	208	815		YUASA	EVS17	VH Cellule
10/GP90E VH	90	64	136	250	> 1500	GP Batteries	EVS17	VE Cellule
HE		80 @ # 3C	220	200	>2000 @ 100%	VARTA	EVS15	VE
HP	45	55	150	300	# 2000	VARTA	EVS15	VH
UHP	10	38		850	# 150 k @ 3 to 5%	VARTA	EVS15	VH
EV-95	95	65		200 @ 80%	> 1000 @ 80%	PANASONIC	EVS15	
EV-28	28	58		350 @ 50%	# 1000	PANASONIC	EVS15	Petits VE et VH
EV-6,5	6,5	44		500 @ 50%		PANASONIC	EVS15	VH
NH12.2	96 @ C/3	66 @ C/3	140	150 @ 80%	1250 @ 80 %	SAFT	EVS15	Cellule
NH12.4	109 @ C/3	70 @ C/3	160	162 @ 80%	1250 @ 80 %	SAFT	EVS15	Cellule
HEV60	60	68 @ C/3	160	600 @ 50% 35°C		OVONIC	EVS15	Range ext Cellule
HEV28	28	50 @ C/3	102	550 @ 50% 35°C		OVONIC	EVS15	Cellule
HEV20	20	48 @ C/3	110	550 @ 50% 35°C	# 20 k	OVONIC	EVS15	Cellule
HER100	100	62		200		Japan Storage	EVS15	Cellule

Annexe 3 – Caractéristiques de batteries au lithium

Type	Capacité Ah	Energie spécifique Wh/kg	Energie volumique Wh/l	Puissance Spécifique W/kg	Nombre de cycles estimés	Marque	Référence	Remarques
Li-ion	22 @ C/3	62 @ 1C		800 @ 70%	600 @ 80%	Sony Nissan	EVS14	LiCoO2
Li-pol	93 @ C/3	121	143	241		Avestor HQ	EVS17	VE module
Li-pol	10,5 @ C/3	45		615	150 k @ 3% à 6%	Avestor HQ	EVS17	VH module
Li-Ion HP	8 @ C/3	75	158	1350 @ 50%	> 450 K	SAFT	EVS17	Cellule
Li-Ion MR	27 @ C/3	125	265	830	#1000 en VH ZEV	SAFT	EVS17	ZEV VH Cellule
Li-Ion HE	43 @ C/3	145	305	420 @ #90%	1000	SAFT	EVS17	VE Cellule
Li-Ion		110 @C/5	270	185 @ 80%	> 600	VARTA	EVS14	LiMn2O4
Li-Ion		115 @C/5	270	340 @ 80%	500 @ 80% C/5 23°C	VARTA	EVS15	LiMn
Li-pol		150 @ C/2		200	500 @ 80%	Bolloré	EVS15	Cellule
Li-pol		120 @ C/2		160	500 @ 80%	Bolloré	EVS15	Cellule

SUPERCONDENSATEURS II

ETUDE ET REALISATION DE SUPERCONDENSATEURS DE PUISSANCE CARBONE / CARBONE A ELECTROLYTE ORGANIQUE

JF SARRAU, P.LAILLER – CEAC Gennevilliers, P.SIMON, JF FAUVARQUE – LEI-CNAM Paris

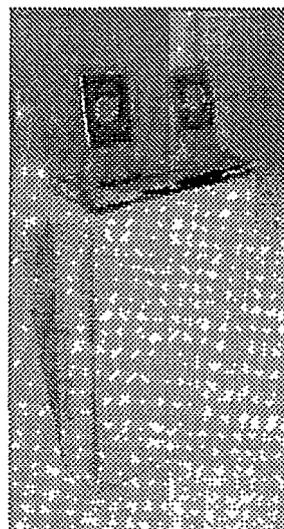
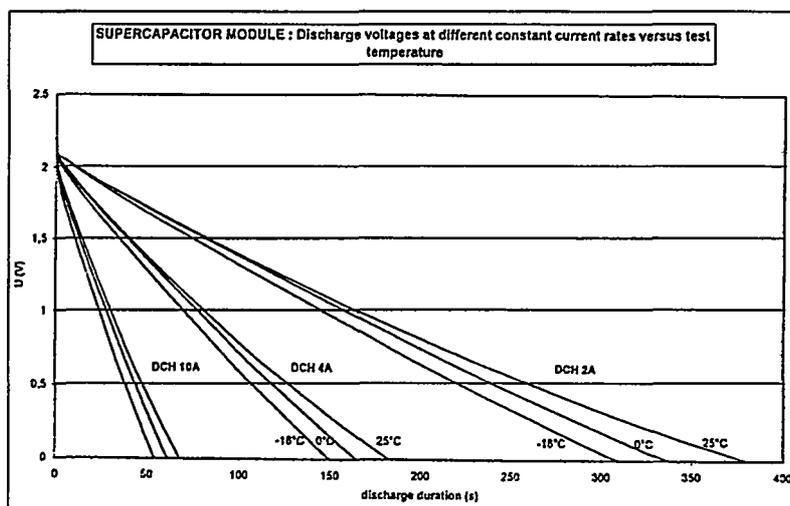
1- INTRODUCTION

Les travaux d'étude d'un supercondensateur carbone/carbone à électrolyte organique présentés ici ont été réalisés par la CEAC en collaboration avec le LEI du CNAM et avec le soutien du Ministère de la Recherche (aide n° 96 T 0107). L'objectif de cette étude est de développer des supercondensateurs de puissance destinés à l'application démarrage automobile ou véhicule hybride, en association avec un stockeur d'énergie (batteries).

2- ETUDE DES ELECTRODES

Une composition d'électrode de supercondensateurs a été mise au point en étudiant la résistivité et le comportement en fréquences de cellules de tests. Cette composition utilise un mélange de 95% de charbon actif Norit, 3% CMC et 2% PTFE, déposé sur des collecteurs de courant en mousse de nickel. Les puissances spécifiques obtenues sur des modules d'étude sont de l'ordre de 1.5 kW/kg avec des énergies spécifiques d'environ 1.7 Wh/kg. La constante de temps des cellules se situe entre 2 et 3 s.

Ces modules d'essais, d'une tension nominale de 2V, sont constitués de 10 électrodes de 28 cm² en montage prismatique. L'électrolyte est composé de sel TEAMS 1.7M dans l'acétonitrile ACN.

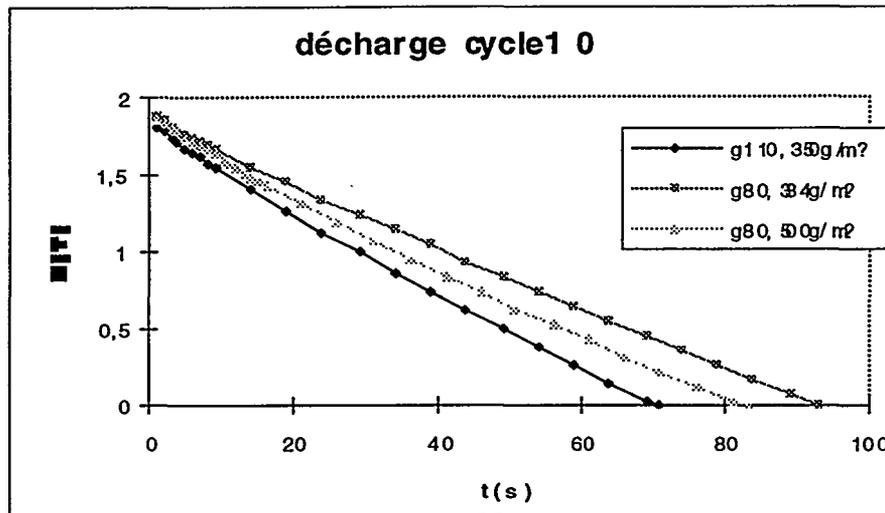


Décharges sous 2, 4 et 10A à différentes températures 25, 0 et -18°C. Modules d'essais

Les courbes de décharges à différentes températures montrent une perte de capacité de 18% entre +25°C et -18°C. La résistance interne entre +25°C à -18°C est multipliée par un facteur 1,3 et la perte de la puissance spécifique associée est de 28%.

2.1 – Influence du collecteur de courant.

Les mousses de nickel utilisées comme collecteur de courant ayant des masses surfaciques et des tailles de pores différentes, l'interface matière / collecteur s'en trouve modifiée. Les capacités et les résistances internes des modules varient donc en fonction du type de mousse utilisée.



Evolution de la tension de décharge en fonction du temps pour différents collecteurs Ni

Cycle n°	10		
Type de mousse Ni	G110 350g/m ²	G80 334g/m ²	G80 500g/m ²
Ctot (F)	77	98	91
Etot (Wh/kg d'électrode)	2.6	3.4	2.5
Pmax (W/kg d'électrode)	3530	3590	3280

Tableau comparatif des performances

La mousse de nickel grade 80 à 334g/m² présente les meilleurs résultats avec une capacité et une énergie massique supérieures. Elle permet une meilleure pénétration de la matière active dans la porosité du collecteur et sa faible masse surfacique limite le poids des collecteurs de courant.

2.2 – Influence du séparateur

Différents types de séparateurs ont été comparés en modules 2V. Pour réduire la résistance interne, les séparateurs doivent avoir une épaisseur minimale, une porosité adaptée à la traversée des ions solvatés présents dans l'électrolyte (nombre et diamètre des pores) et une bonne mouillabilité. En outre, le séparateur doit garantir dans le temps l'isolement électronique des électrodes pour éviter tout risque de court circuit entre les polarités.

Les caractéristiques mesurées sur des modules pour 3 types de séparateur sont présentées dans les tableaux ci-après :

	PE	PTFE type 1	PTFE type 2
Rint ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	4.25	2.15	2.2
Nombre de couches	2	2	2
Épaisseur totale	50 μm	40 μm	30 μm

Type de mousse	PE	PTFE type 1	PTFE type 2
Ctot (F)	104	102	105
Etot (Wh/kg d'élec)	3.6	3.5	3.6
Pmax (W/kg d'élec)	3705	7590	7673

Les séparateurs en PTFE testés en 2 couches, montrent une résistance interne des modules divisées par deux par rapport au polyéthylène. D'une épaisseur légèrement plus faible ils présentent par un traitement spécifique, une mouillabilité à l'électrolyte nettement supérieure à celle du polyéthylène.

2.3 – Influence des reprises de courant des électrodes

A travers les premiers prototypes de supercondensateur réalisés, il a été montré que les reprises de courant et les connexions jouent un rôle considérable dans la résistance interne des modules. Ainsi sur les premiers prototypes, la résistance des contacts électriques entre les collecteurs d'électrodes et les bornes de sortie atteignait 47% de la résistance totale. L'optimisation des connexions électriques des modules est donc un point essentiel pour limiter la résistance interne et augmenter la puissance électrique restituable.

3 - REALISATION DE SUPERCONDENSATEURS PROTOTYPE

3.1 – Conception et réalisation

Des supercondensateurs carbone/carbone comprenant 6 éléments unitaires de 2V montés en série ont été réalisés dans un même boîtier. Ces prototypes de supercondensateur d'un volume de 0.71 litre sont composés de 6 x 32 électrodes de 28 cm². Les séparateurs sont en polyéthylène et les collecteurs en mousse de nickel de grades et masses surfaciques différents.

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques d'énergie et de puissance initiales :

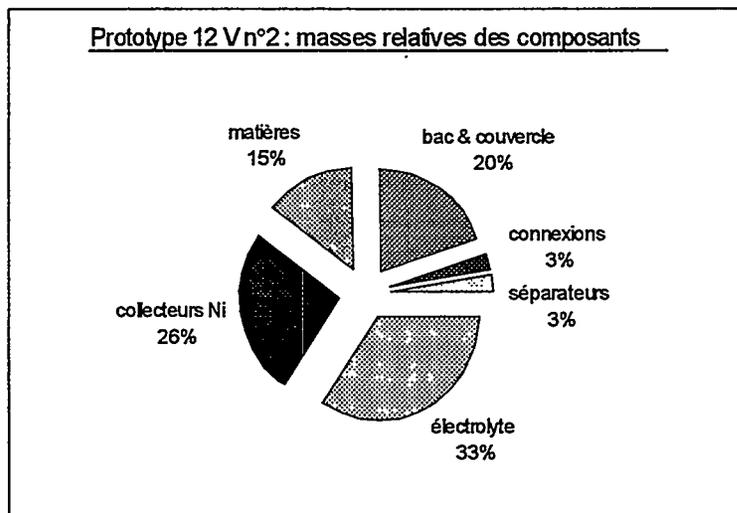
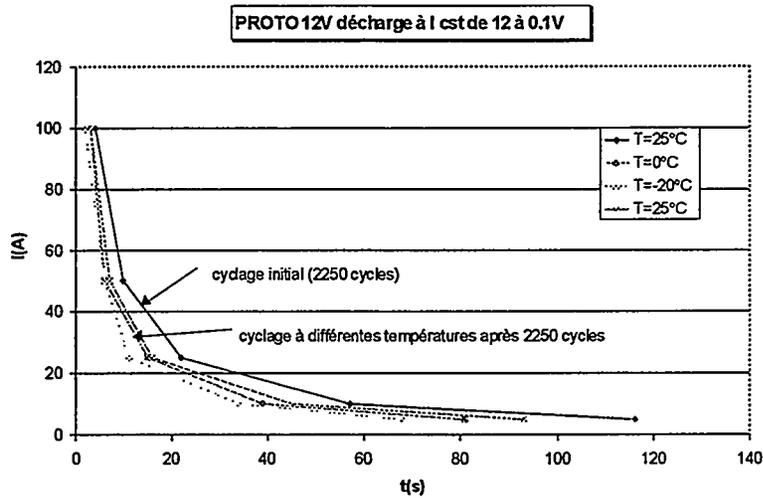
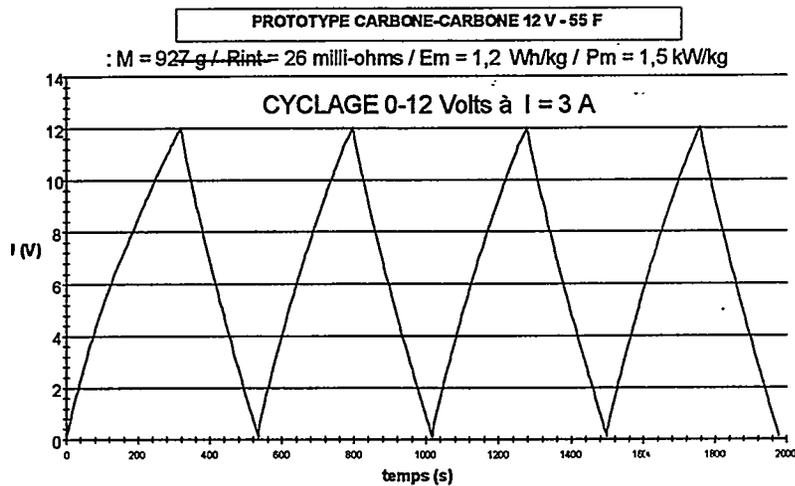
	proto 12v
Capacité (F)	55
Rint à 1 kHz (m Ω)	26
Masse (g)	927
Energie spécifique (Wh/kg)	1,2
Puiss. spécifique (kW/kg)	1,5

Des essais de cyclage à différents courants constants et puissances constantes ont été réalisés sur ces prototypes pour différentes températures. Les capacités mesurées sont conformes aux valeurs attendues, elles correspondent à une capacité du charbon actif Norit comprise entre 70 et 80 F/g.



La température de fonctionnement n'a que peu d'influence sur les performances électriques du supercondensateur.

L'électrolyte et les collecteurs des électrodes représentent pratiquement 60 % du poids du supercondensateur, la matière active ne participe qu'à 15 % de la masse totale. La conception du supercondensateur est un facteur important pour réduire à terme les masses relatives de certains constituants et augmenter ainsi ses performances.



4- CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ces premiers supercondensateurs prototype, réalisés en laboratoire, permettent de mieux cerner les caractéristiques électriques de ces composants et d'appréhender les difficultés inhérentes à leur conception.

Un prototype 12 V de plus grande dimension est actuellement en cours d'étude et devrait présenter les caractéristiques suivantes :

volume	masse	capacité	résistance	Pmax	Emax
2.1 l	2.8 kg	210 F	3.8 mΩ	9.5 kW	4.2 Wh

Ce prototype est prévu pour fournir l'énergie nécessaire au démarrage d'une automobile, les calculs de simulation montrent une capacité de décharge sur 0.5 s de 6300 W constants.

Enfin, pour répondre de façon exhaustive aux spécifications techniques du démarrage automobile, une poursuite des travaux d'étude et d'optimisation des supercondensateurs sera menée particulièrement sur les points suivants :

- amélioration de la tenue à chaud des électrolytes jusqu'à 65°C : utilisation d'un nouveau solvant ou d'un mélange de solvants,
- augmentation de la tension nominale des éléments de 2.2V à 3V : traitement spécifique des mousses de nickel ou passage au collecteur d'aluminium,
- évaluation des performances réelles de durée de vie sur 200 000 cycles (essais jusqu'à présent arrêtés à 20 000 cycles) et d'autodécharge,
- optimisation du compromis puissance-énergie délivrables : réduction de la résistance interne et augmentation de la capacité des électrodes,

COLLOQUE GASTON PLANTE 2000
ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES - BATTERIES :

Supercondensateur carbone/carbone à électrolyte organique

L. Moreau*, D. Cesbron, A. Chaillet**, C. Jehoulet*,**

F. Le Nay, B. Pichon*, D. Rochard*,**

*** SAFT – Direction de la Recherche**

**** SAFT – Advanced Technologies Division**

111, bd Alfred Daney

33074 Bordeaux Cédex – France

Ph: 33 / 5 / 57 10 68 96 - Fax : 33 / 5 / 57 10 68 77

e-mail : laurent.moreau@saft.alcatel.fr

RESUME

La mise au point de supercondensateurs nécessite des choix d'électrolytes et de matériaux permettant d'obtenir pour un même objet des durées de vie importantes et des auto-décharges faibles, ainsi que des performances élevées en conditions extrêmes.

Un matériau optimisé a été isolé. Des prototypes industriels de grand format ont été réalisés à partir de cette matière active sélectionnée. Une capacité de 3600 F à 4200 F peut être obtenue, avec une résistance basse fréquence prenant une valeur inférieure à 1 mΩ. En floating pleine charge à 2,8 V à température ambiante, une perte de moins de 10 % de capacité en vieillissement est observable après 5000 h. En floating à 2,5 V et 60°C, test qui n'était pas réalisable avec les précédentes générations, moins de 10 % de pertes de capacité sont obtenues après 4000 h.

INTRODUCTION

Des supercondensateurs présentant des énergies spécifiques de 3 à 5 Wh/kg et un facteur de mérite en puissance ($V_{\max}^2/4ESR$) de 1 à 4 kW/kg ont déjà été décrits dans la littérature [1]. Cette énergie spécifique dépend des caractéristiques du carbone employé, mais aussi de la technologie mise en oeuvre (en terme de matière active et procédé de réalisation). Le stockage d'énergie vient de la formation d'une double-couche à l'interface électrode/électrolyte. C'est pourquoi la capacité spécifique d'un supercondensateur est liée aux caractéristiques du carbone telles que surface spécifique, nature chimique de cette surface [2,3], taille et distribution des pores, accessibilité ionique, etc... et aux propriétés de l'électrolyte [4]. Un matériau d'origine synthétique présentant des caractéristiques physico-chimiques adaptées pour l'application a pu être isolé. Des prototypes industriels ont été fabriqués à base d'électrodes mettant en oeuvre ce matériau dit optimisé. Les performances de ces éléments sont présentées en détail dans cet article.

	Génération 1	Génération 2	
		1 ^{ère} série	2 ^{ème} série
Capacitance, F (Cyclage galvanostatique à 1 mA/F)	350	4250	3600
Résistance, mΩ	HF (65 kHz)	3	0,35
	BF (10 mHz)	6	1
Masse, g	100	620	650
Volume, cm ³	60	535	535
Energie calculée (à 2,8 V), Wh/kg (Décharge complète à 0 V)	3,8	7,5	6,0
	(6,3 Wh/l)	(8,7 Wh/l)	(7,3 Wh/l)
Puissance calculée (à 2,8 V), kW/kg (Facteur de mérite, U ² /4R)	3,3	3,2	5,7

Tableau 1 : Performances des prototypes SAFT

La première série représente des éléments de validation des choix technologiques. La seconde série d'éléments a été réalisée avec des électrodes moins grammées que pour la première, plus fines et utilisant un procédé de mélange optimisé. Il est envisageable de fabriquer des supercondensateurs dits de « haute énergie » de 7,5 Wh/kg - 3,2 kW/kg, et des supercondensateurs de puissance de 6 Wh/kg - 5,7 kW/kg en jouant seulement sur la teneur en matière active du dépôt via son épaisseur. Le point clé est l'énergie et la puissance spécifique qui sont améliorées par rapport à l'élément de 350 F avec 3,8 Wh/kg - 3,3 kW/kg. Ceci s'explique par l'emploi d'une connectique et boîtier en aluminium, métal léger et stable dans la fenêtre électrochimique utilisée, par la mise en œuvre d'un matériau de type charbon actif optimisé pour l'application supercondensateur à électrolyte organique et par un dimensionnement approprié des reprises de courant.

Analyse comparée capacité/résistance à l'état déchargé par spectroscopie d'impédance

Afin de mieux visualiser le fonctionnement d'une électrode microporeuse de supercondensateur, une représentation $C=1/\omega Z''$ en fonction de Z' est utilisée, comme le montre la figure 1 :

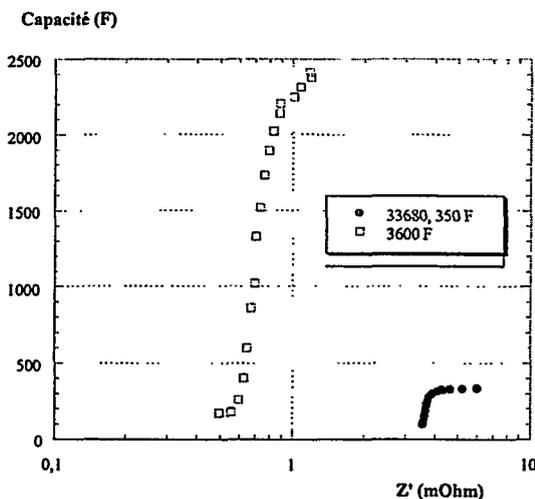


Figure 1 : Représentations comparées de capacité en fonction de la résistance

Cette transformation permet de visualiser l'accès à la capacité du carbone (i.e. sa microporosité) dans le temps. Disposer Z' en abscisse revient à observer le temps d'application.

En effet, plus une application est longue, plus la résistance « utile » du supercondensateur augmente. La différence de valeur absolue des capacités est liée à la différence de surface d'électrodes utilisées (un facteur 10 de différence). Pour l'élément de 350 F, la capacité

maximum est atteinte avec une faible augmentation de résistance. De même, l'élément de 3600 F présente une faible augmentation de la résistance avant d'obtenir la capacité de valeur maximum, avec un changement de pente à noter.

Le propre d'un supercondensateur est très significativement de fonctionner sur des temps courts de l'ordre de la seconde. Un changement de pente peut être lié au fonctionnement de gammes de micropores de diamètres moyens différents.

Mesure de l'auto-décharge

L'auto-décharge est un paramètre essentiel dans le fonctionnement d'un accumulateur, et d'autant plus pour un supercondensateur, objet de faible énergie spécifique. Une mesure comparative de l'auto-décharge de divers éléments a été réalisée à température ambiante, après charge jusqu'à 2,8 V à 1 mA/F à l'état initial. La figure 2 fait état de l'auto-décharge de supercondensateurs prototypes : de 4200 F, 3600 F et 350 F.

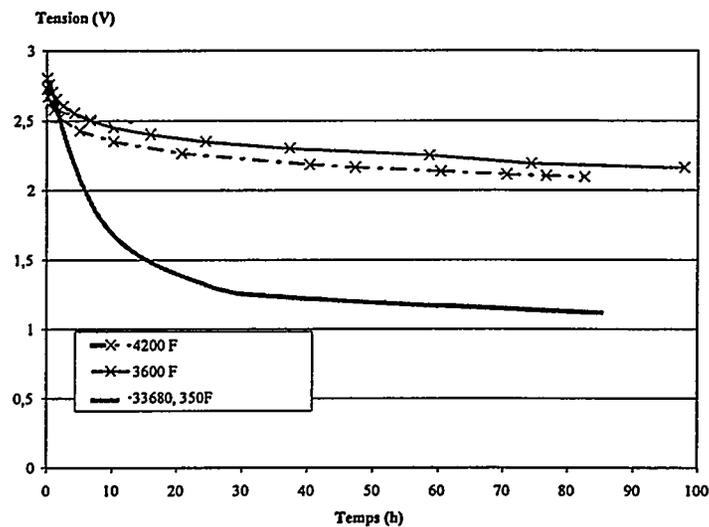


Figure 2 : Mesures d'auto-décharge sur prototypes industriels

Comparativement à l'auto-décharge des éléments de 350 F, les nouveaux prototypes de grand format présentent un comportement amélioré. Les reprises de courant du prototype de 350 F comportent du nickel qui peut être source de navettes électrochimiques. C'est une des raisons pour laquelle l'auto-décharge de cet élément est élevée. Le même phénomène entre aussi en jeu dans les dégradations de performances. Il était donc nécessaire d'éliminer ce nickel. Le second paramètre influant sur l'auto-décharge est la nature du carbone et son taux d'oxygène comme il a été montré dans la littérature [2, 3]. Ceci est la cause de la différence entre l'élément de 350 F et l'élément de 3600 F. L'effet de la quantité de carbone et donc d'oxygène est également observé sur la figure 2 pour les éléments de 3600 F et 4200 F. Les autres causes d'auto-décharge sont aujourd'hui mal connues et au final seule l'expérience permet de valider les choix de composants.

De plus, cette performance est reproductible, comme le montre la figure 3. Ceci a été largement amélioré par rapport aux résultats du passé et permet d'alléger l'effort d'équilibrage en tension d'une association série de supercondensateurs.

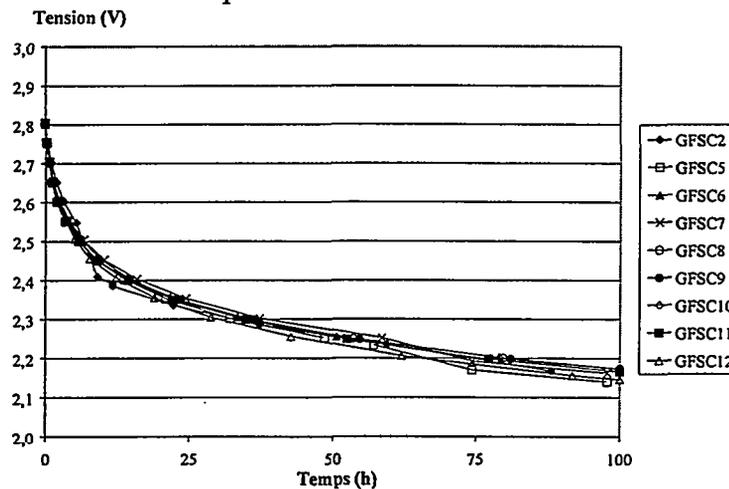


Figure 3 : Auto-décharge initiale d'éléments de grand format

Décharges galvanostatiques à l'état initial

Des études de régime de fonctionnement ont été menées à fort régime de courant en décharge galvanostatique sur des prototypes de grand format. Les résultats sont présentés sur la figure suivante. Ils ont été obtenus à température ambiante, après charge à 2,8 V.

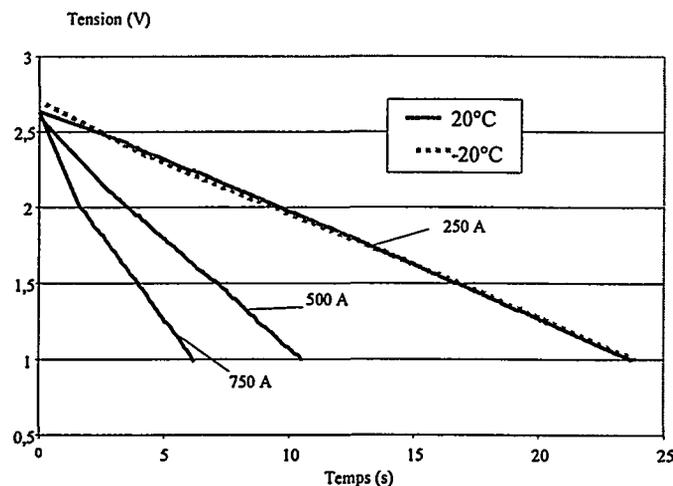


Figure 4 : Décharges galvanostatiques à différents régime sur prototype SAFT de 4200 F

A un courant aussi important que 750 A sur un élément de 3600 F, aucune limitation n'est apparente sur la courbe de décharge ci-dessus. Les caractéristiques à fort régime calculées à l'aide de ce type de courbes sont : $C = 3500$ F, et $ESR = 0,6$ m Ω . L'électrochimie ne semble pas limitante à ce niveau. Une limitation due au dimensionnement de la connectique pourrait apparaître. La courbe de décharge prendrait alors une forme plus plane, et tout ou partie de l'énergie serait dissipée sous forme de chaleur. Une décharge à 1000 A a également pu être réalisée avec toutefois un échauffement de l'élément.

A - 20°C, les mêmes tests électriques que ceux présentés sur la figure 4 ont été réalisés. Aucune limitation n'a été observée. Les valeurs de résistance et capacité sont comparables à celles obtenues à température ambiante avec une différence inférieure à 5 %. De plus, les premiers tests réalisés à - 40°C montrent que plus de la moitié de la puissance reste disponible.

Evolution des performances dans le temps

L'évolution des performances électriques dans le temps a également été observée sur des éléments de nouvelle génération d'une capacité de 3600 F. Le vieillissement électrochimique a été réalisé dans deux conditions :

- par floating à 2,8 V à température ambiante,
- et par floating à 2,5 V à 60°C.

Le premier test est plutôt classique. Quant au deuxième à chaud, il est tout à fait intéressant, puisqu'il ne pouvait être effectué auparavant sur des éléments de 350 F dont les capacités s'effondraient très rapidement dans ces conditions du fait des problèmes d'étanchéité de la cellule à ces températures.

Floating à 2,5 V à 60°C

La tension de floating a été fixée à 2,5 V afin de limiter les pertes de performances, pertes catalysées par la température. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance ont montré que la perte de capacité calculée à 10 mHz est très inférieure à 10 % après plus de 4000 h de floating continu comme indiqué sur la figure 5 suivante :

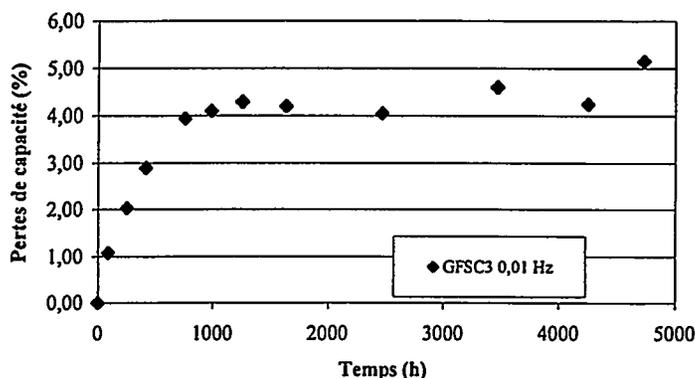


Figure 5 : Evolution des capacités des éléments de 3600 F en floating 2,5 V à 60°C

Les résistances des éléments testés semblent indiquer une stabilité également remarquable. Par souci de clarté, les résultats d'un seul élément (GFSC3) sont reportés sur la figure 6 :

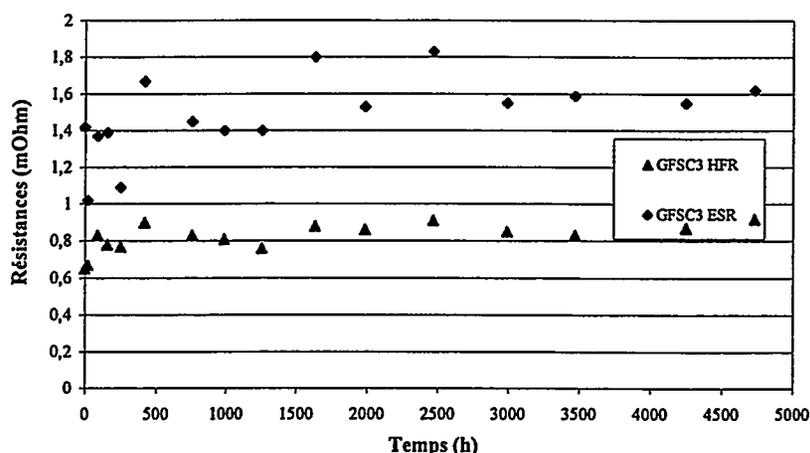


Figure 6 : Evolution des résistances des éléments de 3600 F en floating 2,5 V à 60°C

Floating à 2,8 V à température ambiante

Un test de vieillissement électrochimique de floating à 2,8 V est réalisé classiquement au laboratoire. Sur un élément de 350 F, à l'état stabilisé après 1000 h, 20 à 25 % de la capacité sont perdus, la HFR voit sa valeur doubler, et la ESR peut être triplée. Comme le montre la figure 7 ci-après (minimum et maximum de perte), sur une population de quatre éléments de 3600 F, moins de 10 % de la capacité est perdue après plus de 4000 h en floating continu à pleine charge.

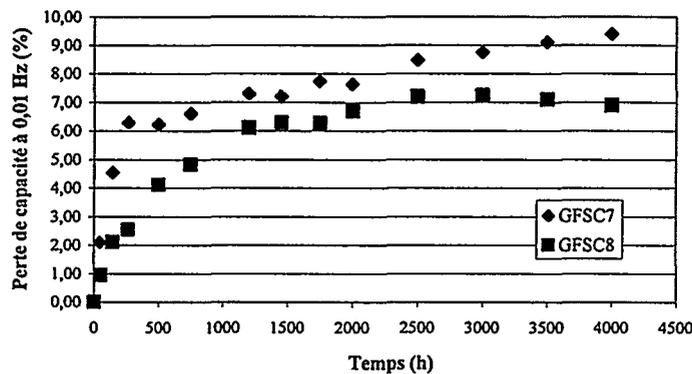


Figure 7 : Evolution des capacités des éléments de 3600 F en floating 2,8 V à température ambiante

Sur un des éléments GFSC11 représentatif, la HFR passe de 0,4 à 1 m Ω , et la ESR varie de 1 à 1,6 m Ω .

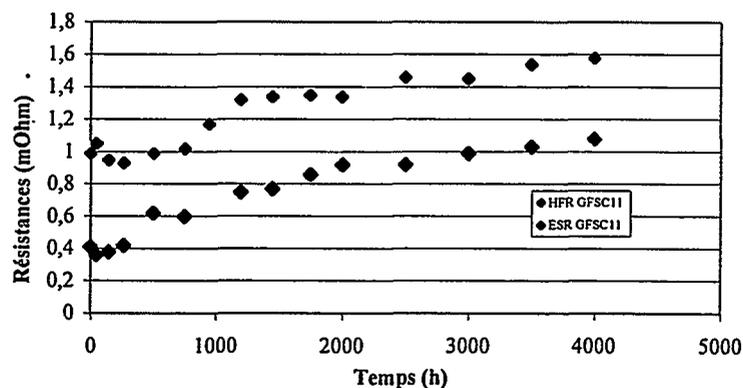


Figure 8 : Evolution des résistances des éléments de 3600 F en floating 2,8 V à température ambiante

L'augmentation de la ESR peut être attribuée au gonflement d'électrode. La résistance limite de diffusion dans le poreux est stable : il semble qu'il n'y ait pas de contrainte d'accès aux micropores où est développée la majeure partie de la surface active du matériau. Les tests de vieillissement accélérés montrent qu'en utilisation réelle (la plupart du temps quelques cycles par jour) la durée de vie de ce type de produit est très largement supérieure à celle d'un accumulateur.

Tests abusifs : test au clou, court-circuit externe

Lors des deux tests, les éléments sont chargés au préalable sous faible courant, à 3 A, jusqu'à 2,8 V. La charge complète est ensuite assurée par un floating jusqu'à obtention d'un courant résiduel inférieur à 0,5 A. Un test au clou (de 20 mm de diamètre), simulation d'un court-circuit interne, conduit à un dégagement léger de fumée, et la température du godet passe de 27°C à 46°C. Lors d'un court-circuit externe sur résistance de 0,3 mΩ, un courant supérieur à 2500 A a été mesuré, et la température de l'élément est passée de 29°C à 39°C, sans perte d'électrolyte. L'élément testé peut encore être utilisé : la capacité est inchangée, les résistances n'augmentent pas de manière significative.

CONCLUSION

L'optimisation des matériaux d'électrode et de la technologie ont permis de mettre au point un élément de grand format aux performances remarquables.

Des améliorations substantielles par rapport à la technologie antérieure ont été en particulier apportées sur les points suivants (figure 9) :

- gain en densité d'énergie et de puissance (> 5 kW/kg),
- diminution du fading,
- possibilité d'utiliser le supercondensateur à haute température, soit à 60°C, alors que ceci était strictement impossible auparavant, une chute très brutale des performances électriques étant observée,
- auto-décharge faible, et très reproductible, d'où un confort d'utilisation des supercondensateurs associés en série dans un système d'un point de vue électronique de gestion et équilibrage des tensions.

Evolution de l'énergie spécifique

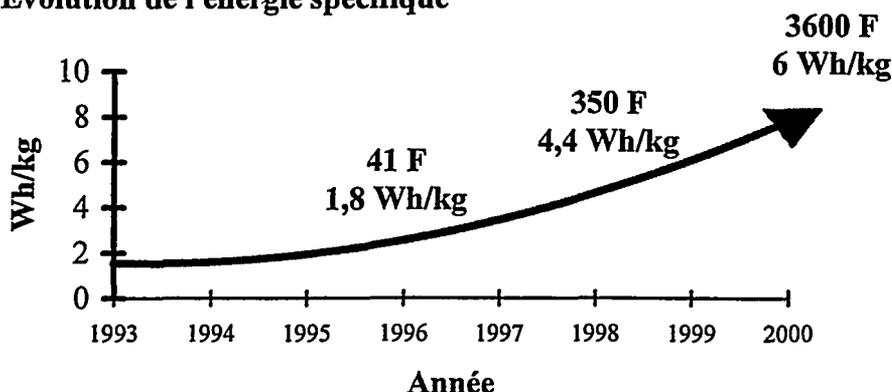


Figure 9 : Evolution des performances des supercondensateurs SAFT

Les applications envisagées pour cette nouvelle génération de supercondensateurs vont du transport public (bus, tramways, train) pour le démarrage ou le freinage récupératif associés ou non avec une batterie d'énergie, à la qualité de courant (microcoupure ou compensation de creux de tension).

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été réalisés avec le soutien du PREDIT Convention n°98 A 0215 « Etudes de supercondensateurs pour l'automobile et les transports ». Parallèlement, une aide européenne a permis d'acquérir une connaissance des matières actives d'électrode (Contrat Brite BRPR CT 96-0233 « Advanced Technologies for Supercapacitor »).

REFERENCES

- [1] X. Andrieu, *Supercondensateurs, Etat de l'art industriel-Performances, Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs*, CNAM, Paris, (1998)
- [2] A. Yoshida, I. Tanahashi, A. Nishino, *Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers*, *Carbon*, (1990) vol. 28, 611
- [3] T. Morimoto, *Performance of electric double-layer capacitor for power application*, *Electrochemical Society Proceedings*, Pennington NJ, (1996) vol. 96, 25
- [4] M. Ue, *Review of the electrolyte materials for double layer capacitors*, *8th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Devices*, Deerfield Beach, Florida, (1998) vol. 1
- [5] X. Andrieu, G. Crépy, L. Josset, *3rd International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Devices*, Deerfield Beach, Florida, (1993) vol. 3

Applications des polymères conducteurs aux supercondensateurs

A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque,
CNAM, Laboratoire d'Electrochimie Industrielle, 2, Rue Conté, 75003 Paris
J.F. Sarrau et P. Lailier,
CEAC-EXIDE, 5-7 allées des Pierres Mayettes, 92636 Gennevilliers Cedex

Introduction

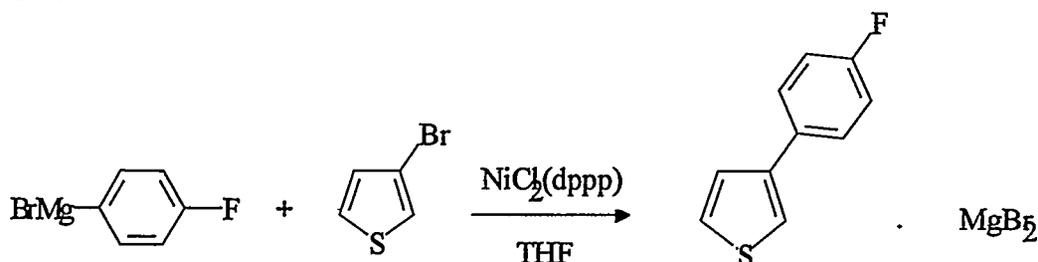
Les polymères conducteurs électronique font l'objet de nombreux travaux depuis une vingtaine d'années. Ils offrent en effet plusieurs possibilités d'applications industrielles dans des domaines aussi variés que les capteurs électrochimiques, la séparation des gaz, le stockage de l'énergie ... [1].

Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs électronique sont des systèmes qui associent des énergies massiques de l'ordre de 5-10 Wh/kg à des puissances spécifiques pouvant aller jusqu'à quelques kW/kg. Plusieurs types de polymères ont été étudiés pour la réalisation de tels systèmes, comme le polypyrrole, la polyaniline ou le polythiophène et ses dérivés [2-5]. Ces objets, à la différence des supercondensateurs carbone/carbone ou des supercondensateurs à base d'oxydes de métaux nobles, ne sont pas encore au niveau de la fabrication industrielle et les études menées sont donc à l'heure actuelle au niveau de la recherche.

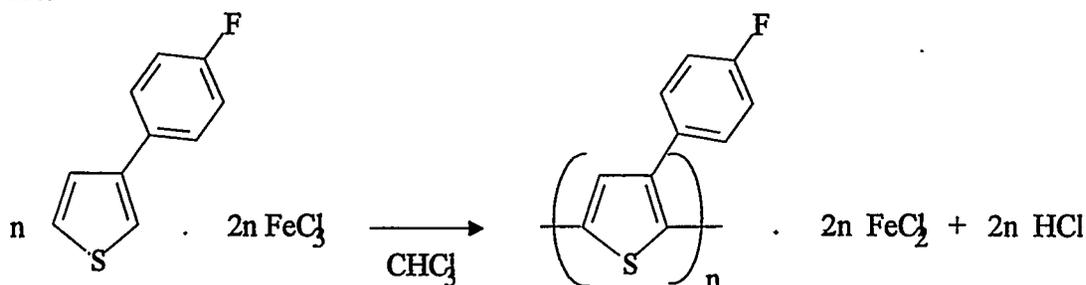
Ces travaux présentent les résultats obtenus avec un dérivé du polythiophène, le polyfluorophénylthiophène (PFPT), mis en œuvre et caractérisé en vue d'une application dans le domaine des supercondensateurs.

1) Synthèse du PFPT :

La synthèse du monomère est un couplage organomagnésien catalysé par un métal de transition.



Le rendement de la réaction est de l'ordre de 90%. Le monomère est ensuite purifié par un mélange méthanol/eau (solvant/non solvant) et éventuellement sublimé. Le monomère est une poudre de cristaux blancs. Il est polymérisé chimiquement, par oxydation par le chlorure ferrique anhydre.



Le rendement de polymérisation est de 80% en poids et donne des polymères de hautes masses moléculaires. Il apparaît comme une poudre fine de couleur marron. Sa caractérisation physico-chimique est assez difficile car il est totalement insoluble dans tous les solvants connus.

La principale caractérisation a donc été effectuée par des méthodes électrochimiques. Le polymère a donc été mis en œuvre dans des électrodes. Pour cela il a été mélangé à du noir d'acétylène (un carbone conducteur électronique) pour assurer une bonne percolation électronique au sein de l'électrode, et a été lié à un collecteur de courant à l'aide d'un mélange de liants : la carboxyméthylcellulose (CMC) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Une étude a mené à une composition d'électrode de 3% CMC et 2% PTFE.

2) Caractérisation du PFPT

2.1) Le dopage positif du pPFPT

Le PFPT a été testé dans une cellule à 3 électrodes avec une contre-électrode surcapacitive en platine. La Figure 1 représente le dopage positif d'une électrode de PFPT de composition 30% PFPT, 65% NA, 3% CMC et 2% PTFE.

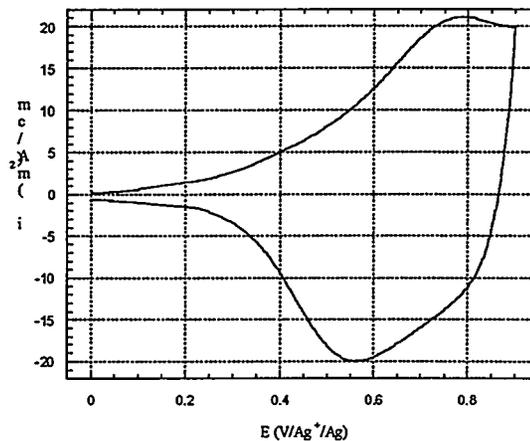


Figure 1 : Voltamogramme représentant le dopage positif du PFPT dans une solution d'acétonitrile 1M $\text{NEt}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$; $v = 20\text{mV/s}$, $m_{\text{PFPT}} = 15,2 \text{ mg}$. Composition de l'électrode : 30% PFPT, 65% NA, 3% CMC et 2% PTFE. Collecteur de courant en inox AISI 316L.

Le pic d'oxydation correspond à l'extraction d'électrons des chaînes polymères et à l'insertion d'anions le long de celles-ci pour préserver l'électroneutralité. Le polymère change de structure et une conduction se crée par la délocalisation de charges positives le long des chaînes. Le pic de réduction correspond à la réinjection des électrons dans les chaînes et au rejet dans l'électrolyte des anions insérés lors du dopage. Le polymère revient alors à son état neutre et isolant électronique.



Le dopage débute vers +0,3 V/Ref et atteint son maximum à +0,78 V/Ref. Le pic de dédopage se situe à +0,55 V/Ref. Il n'y a pas d'étape d'activation du polymère pour ce processus de dopage, probablement parce que le polymère est synthétisé à l'état oxydé et qu'il est par là même déjà

"activé" pour le dopage positif. La réversibilité coulombique (rapport $\frac{Q_{\text{dédopage}}}{Q_{\text{dopage}}}$) atteint 97% dès le

premier cycle. La capacité chargée est de 39,5 mAh/g. Ce taux de dopage est celui généralement constaté pour le dopage positif des polymères conducteurs.

2.2) Cyclage galvanostatique en dopage positif

Le dopage positif du PFPT a été testé par cyclage galvanostatique dans une cellule à 3 électrode, avec une contre électrode surcapacitive en charbon actif. La matière active est composée de 30% de polymère, 65% de noir d'acétylène, 3% de CMC et 2% de PTFE. Le collecteur de

courant est un micro-déposé d'inox AISI 316L de 4 cm². La contre-électrode utilisée est surcapacitive, étant composée de charbon actif laminé sur un collecteur de courant de même nature.

La Figure 2 représente la courbe de cyclage du PFPT à +/- 2 mA/cm² entre +0,15 et +0,9 V/Ref, dans une solution d'acétonitrile avec 1M NEt₄CF₃SO₃.

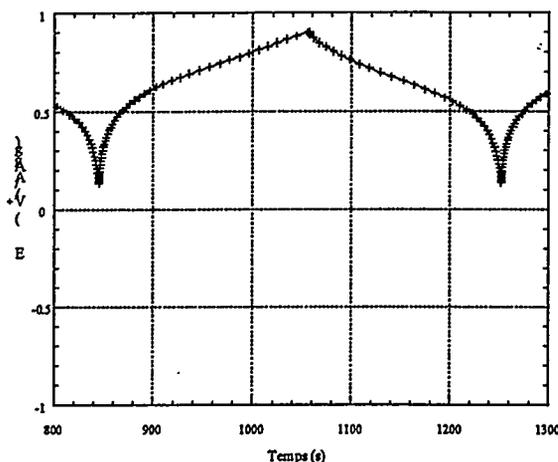


Figure 2 : Voltamogramme représentant le dopage positif du PFPT dans une solution d'acétonitrile 1M NEt₄CF₃SO₃ ; m_{PFPT} = 15,8 mg., i = +/- 2 mA/cm². Composition de l'électrode : 30% PFPT, 65% NA, 3% CMC et 2% PTFE. Collecteur de courant en inox AISI 316L..

Le dopage commence à environ +0,5 V/Ref et se poursuit quasi-linéairement jusqu'à +0,9 V/Ref. En mesurant la pente de la partie linéaire de charge, on peut calculer la capacité électrostatique du polymère à 280 F/g. Le dédopage s'étend de +0,9 V/Ref à +0,5 V/Ref où le signal de fin de dédopage est observé. La décharge est linéaire entre +0,8 V/Ref et +0,5 V/Ref. La capacité délivrée, calculée à partir de la pente de la partie linéaire de la décharge, est de 260 Farad/g. Les quantités d'électricité mises en jeu sont de 30,2 mAh/g pour le dopage et de 27,7 mAh/g pour le dédopage, ce qui correspond à une réversibilité coulombique de 91,7%.

Le dopage positif du PFPT est donc particulièrement capacitif. La quantité d'électricité stockée peut aller jusqu'à près de 50 mAh/g, mais avec des problèmes de piégeage d'ions. Il est préférable de doper le polymère jusqu'à 40 mAh/g, ce qui permet d'avoir plus de 95 % de réversibilité coulombique. Par ailleurs, en appliquant le modèle de pseudocapacité électrostatique au dopage du polymère, on arrive à des valeurs tout à fait remarquables de 260 F/g. Les charbons actifs qui développent les plus importantes surfaces spécifiques (2500 m²/g), possèdent des capacités de 150 F/g au maximum. Il y a donc une réelle potentialité pour l'application des polymères au stockage de l'énergie dans des systèmes de supercondensateurs. Le fait d'avoir une chute de capacité non négligeable lorsque le polymère est dopé avec d'importantes densités de courant limite cependant la puissance de ces systèmes.

3) Les supercondensateurs charbon actif YP17 / PFPT

3.1) Cellule de 4 cm²

Des cellules de supercondensateur de 4cm² ont été assemblées et testées sous une densité de courant de 4 mA/cm² dans une cellule présentée en Figure 3.

L'électrode positive en polymère a la composition suivante : 80% PFPT, 15% NA, 3% CMC et 2% PTFE. L'électrode négative est composée de charbon actif BP25 de la société Spectracorp de surface BET de 2500 m²/g, ce qui lui confère une capacité spécifique de 110 à 130 F/g dans les milieux organiques. La composition de l'électrode négative est : 80% BP25, 15% Graphite SFG44, 2% CMC et 3% PTFE.

Des expériences préliminaires ont permis de fixer un rapport des masses entre les matières actives R_{positive/négative} pour obtenir un fonctionnement du système permettant à l'électrode de polymère de fonctionner dans un domaine de potentiel adéquat.

La Figure 4 présente les courbes de cyclage galvanostatique du système. Le polymère possède une capacité de décharge de 27,9 mAh/g en début de cyclage, pour une capacité diélectrique de 244 F/g, tandis que la capacité du BP25 est de 131 F/g. La perte de capacité déchargée est donc de 10% par rapport au système précédent, ce qui est tout à fait raisonnable. De plus, la résistance interne du système est de 9 Ω . Cela montre que le passage de 65% à 80% de teneur en polymère dans l'électrode positive n'est donc pas trop néfaste pour le drainage électronique au sein de l'électrode positive.

Ce système développe une puissance maximale de 6,8 kW/kg de masse active pour une énergie de 38,6 Wh/kg de masse active (masse active = matières actives + additifs conducteurs + liants).

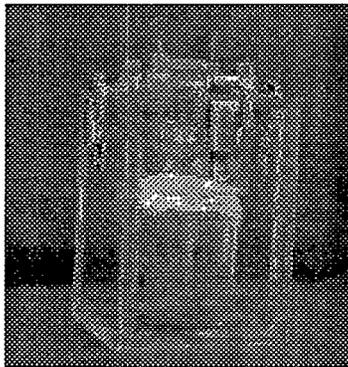


Figure 3 : Cellule de test de cellules de 4 cm².

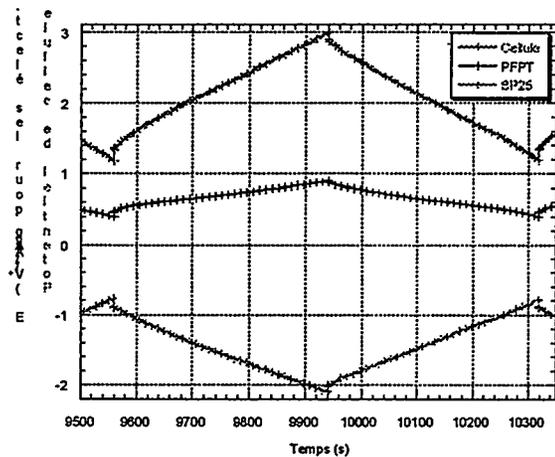


Figure 4 : Cyclage galvanostatique du supercondensateur BP25 / PFPT, dans une solution de carbonate de propylène 1M NEt_4BF_4 ; $m_{\text{PFPT}} = 75,3$ mg.; Composition de la positive : 80% PFPT, 15% NA, 3% CMC et 2% PTFE ; Composition de la négative : 80% BP25, 15% Graphite SFG44, 2% CMC et 3% PTFE. Collecteur de courant inox AISI 316L ; 4 cm². $i = \pm 20$ mA.

3.2) Prototypage de supercondensateur hybride carbone / polymère

Un prototype de grandes dimensions a été réalisé au sein de la société CEAC-EXIDE. La photo 1 présente le prototype et le tableau 1 donne quelques caractéristiques.

<p>Composition du module 2x11 électrodes de 60 cm² Positive : PFPT 80%, liants 5%, noir d'acétylène 15% Négative : YP17 90%, SFG44 5%, liants 5% Séparateur : 2x25 μm Collecteur : Inox AISI 316L (Delker 4SS7) Capacité initiale : 2000 F – stabilisée à 1000 F Tension : 3V</p>

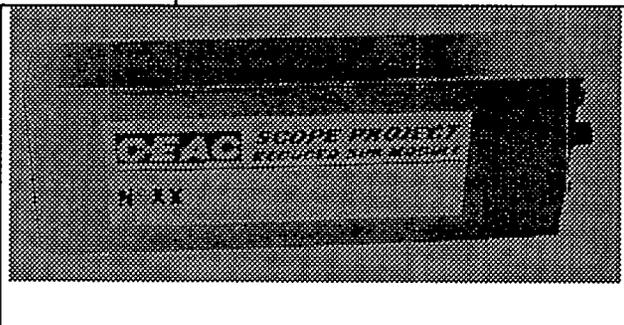


Tableau 1 : Caractéristiques du module

Photo 1 : Module hybride carbone / polymère.

La Figure 5 présente la courbe de cyclage galvanostatique à courant constant (5 A) et la Figure 6 montre l'évolution de la capacité du module au cours du cyclage.

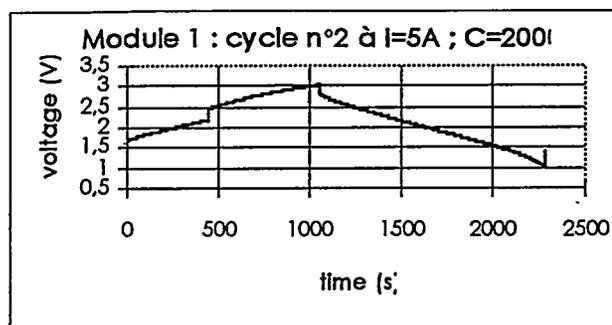


Figure 5 : Courbe de cyclage galvanostatique du prototype.

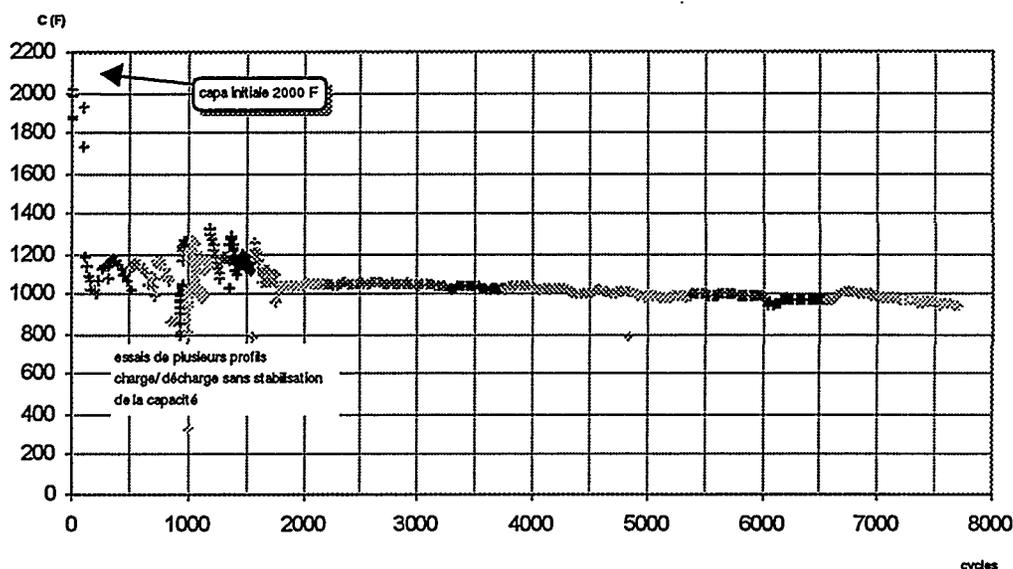


Figure 6 : Evolution de la capacité du module au cours du cyclage à $I=5A$.

La capacité du module chute brutalement dès les 20 premiers cycles, pour ensuite se stabiliser aux environs de 1000 F, et ce pendant les 8000 cycles suivants. Si le phénomène de perte initiale de la capacité n'est pas encore élucidé, la stabilité de la valeur de la capacité qui suit est par contre très satisfaisante. Cette valeur de 1000 F correspond du point de vue de l'énergie massique à plus de 15 Wh / kg de matière active (polymère + additif conducteur + YP17 + liants), ce qui fait 3,5 Wh/kg pour le prototype complet.

C'est à notre connaissance la première fois qu'un prototype de supercondensateur hybride carbone / polymère est présenté.

Les auteurs remercient la Communauté Européenne pour le financement de ces travaux.

Références :

- [1] : D. Bélanger, X. Ren, J. Davey, F. Uribeand S. Gottesfeld, J. of Electrochem. Soc. 147 (8) (2000) 2923.
- [2] : C. Arbizzani, M. Mastragostino, and F. Soavi, Electrochimica Acta 45 (2000) 2273.
- [3] : J.P. Ferraris, M.M. Eissa, I.D. Brotherson, D.C. Loveday and A.A. Moxey, J. Electroanal. Chem. 459, (1998) 57.
- [4] : A. Rudge, D. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld and J.P. Ferraris, J. Power Sources. 47, (1994) 89.
- [5] : A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin and J.F. Fauvarque, J. Power Sources. 80, (1999) 142.

COMMISSION EUROPÉENNE

LE STOCKAGE

ÉLECTROCHIMIQUE



Electrochemical Storage R&D In Europe

Dr. William Borthwick

European Commission, DG Research

Energy, Environment and Sustainable Development Programme,

Sub-programme ENERGIE

Telephone: 32 2 296 50 25

Fax: 32 2 295 56 97

William.Borthwick@cec.eu.int

Colloque Gaston Planté 2000
Paris, 30-31st October 2000



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT



Energy Policy Drivers¹

- ◆ Ensure security of supply / (currently 50% external dependency: could grow to 70% by 2020)
- ◆ Integration of European energy markets to increase industrial competitiveness (full liberalisation estimated to yield 10-12 b€ benefits; opening of market to distributed energy service providers?)
- ◆ Ensure compatibility of energy and environmental objectives for sustainable development / (pricing to reflect production and external costs).
- ◆ Develop energy technology and research (cleaner, more efficient energy, new energy sources, technologies for energy saving)

¹ COM (97) 167 Commission Communications - An overall view of Energy Policy and Actions





EU Policy on Clean & Efficient Energy

Greenhouse Gas Emissions:

- Kyoto target: -8% (c.f. 1990 level) greenhouse gas emissions by 2008-2012
- EU White Paper on Renewable Energies¹: 2x share of renewable energies from 6 to 12% by 2010
- Prioritized Action Plan for Energy Efficiency in the EU (includes efficiency labelling, promoting of CHP; promoting best practice in RUE)

RTD policy: problem solving, not prescribing technologies

¹ COM (97) 599 Energy for the Future: Renewable Sources of Energy - White Paper for a Community Strategy and Action Plan



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

11/0027/000

VMF - D:\DATA\Para1001.PPT



Energy Storage and Conversion RTD&D

RTD&D at component and driveline level aiming at reductions of up to 50% in energy consumption and 90% in emissions

- Advanced secondary batteries
(150 Wh/kg, 350 W/kg, >600 cycles at 80% DoD, 100-150ECU/kWh)
- Supercapacitors
- Mechanical storage (e.g. flywheels), with equivalent or better performance

Demonstration of single or hybrid drivelines, aiming at 35% overall efficiency on the European Drive cycle (research target!)



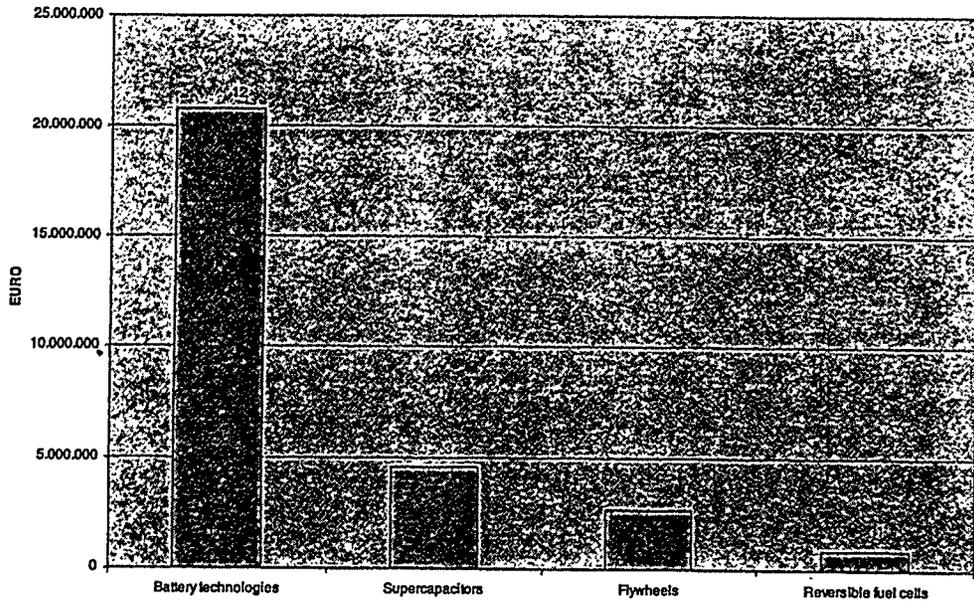
ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

11/0027/000

VMF - D:\DATA\Para1001.PPT



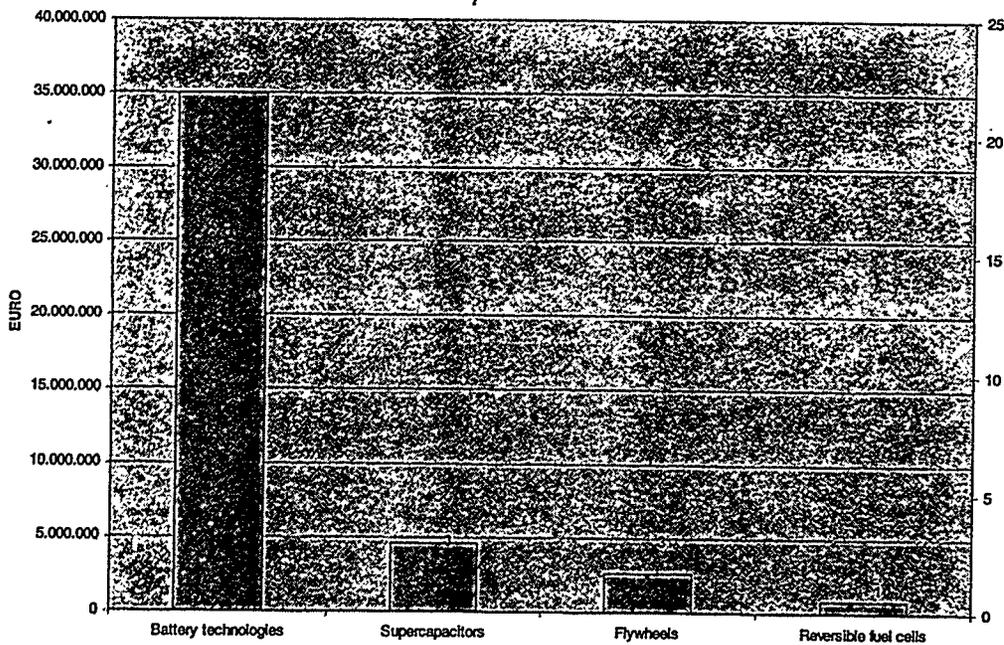
EC Energy Storage Funding in FP4



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT



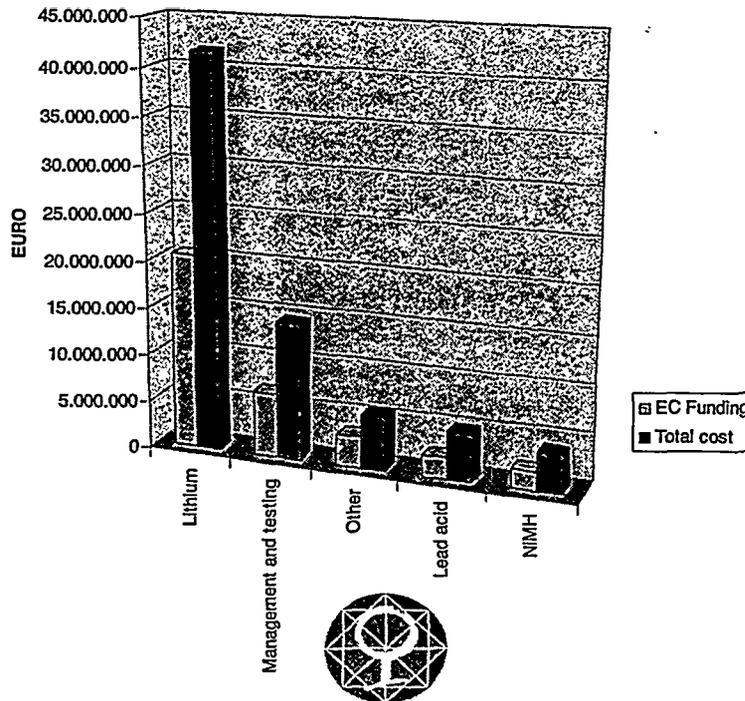
EC Energy Storage Funding in FP4 and FP5



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT



EC Funding in FP4 and FP5 by Battery Type



VWF - D:\DATA\Part1\100.PPT

ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

11/02/2000



Innovative approach for 2001-2002

- Concentration of ~60% of budget around a core set of Target Actions
- identification of a limited number of priorities of strategic importance to the EU
- clear differentiation on problems and technologies to be used within short term (less than 5 years) and medium-to-long term





Proposals on TAs addressing medium to long-term

- research policy, and in particular the *European Research Area*
- environment policy, in particular the reduction of green house gas emissions and mastering of climate change
- contribute to energy policy, in particular the diversification and security of sustainable energy supply, based more and more on renewables and on lower energy intensities



Target Actions

Short-term

- Application driven fuel cells
- Bio-electricity
- Sustainable Communities
- Clean Urban Transport
- Eco-buildings
- Gas Power Generation

Medium to long-term

- Fuel Cells and H₂
- Bio-energy
- Integration
- Cleaner fuels for transport
- Storage
- PV





Proposals addressing medium-to-long-term

- Results would be exploited in more than 5 years
- S&T barriers or risks or socio-economic uncertainties
- focus on problems for which the level of knowledge is not sufficient and R&D is needed
- consist mainly of research projects and RTD related networking activities, and training fellowships



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

11/00211000

VMF - D:\DATAParis1000.PPT



Priorities of Strategic importance to the EU

- Management of Greenhouse Gases emissions and climate change
- Exploiting the potential of new ICTs in energy RTD including e-science issues
- Socio-economic research related to energy technologies and their impact
- International co-operation, co-ordination with MS research programmes and EU wide research networks
- Pre-normative research of interest at EU level



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

11/00211000

VMF - D:\DATAParis1000.PPT



Target Action (Medium to Long Term): Storage of Energy

SCOPE

- Stationary and mobile applications;
- Electro-chemical, mechanical energy storage, and heat and cold storage;
- Time constants – very short to long duration;

RTD and Demonstration objectives:

- Aiming at improved performance, cycle and calendar lifetime, safety and reduced lifetime costs;



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

14700271000

VAF - D:\DATA\Paris1000.PPT



RTD Priorities

- Active materials research,
- Process development and optimisation; value chain analysis;
- Recycling and disposal (e.g. end of life vehicle), environmental impact analysis;
- Systems integration, including electronic control and energy management
- Packaging and system safety;
- Applications related test procedures and benchmarking performance;
- Applications related cost-benefit analysis;



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

14700271000

VAF - D:\DATA\Paris1000.PPT



Energy Storage Applications

- Demand management : peak load shaving (e.g. to reduce spinning reserve);
- Transport: storage for electric traction (especially for high power, hybrid vehicles);
- Enabling integration of Renewable Energy Sources (RES) and hybrid RES (grid-connected and stand-alone);
- Heat and cold storage e.g. for heat pumps , co-generation and RES;
- Power quality and uninterruptable power supply (UPS);
- Small portable power NOT covered in the target action (see Generic Actions, workprogramme section 6.3.5);



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

VWF - D:\DATA\Peris1002.PPT

11/10021000



Typical Storage Technologies (not prescribed):

- Electro-chemical batteries;
- Supercapacitors;
- Flywheels (safety must be addressed);
- Fuel cell electrolyzers and hydrogen storage is covered under the Target Action "application driven fuel cells" and "fuel cells and hydrogen"



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

VWF - D:\DATA\Peris1002.PPT

11/10021000



Supporting the Creation of a European Research Area

- Collaboration and co-ordination with national programmes;
- Creation of "virtual centres of excellence" – e.g. in electro-chemistry?
- International collaboration e.g. US and Japan;
- Japan
- Establishment of networks around key themes – e.g. EU / global standards for applications related performance and safety testing;
- Pre-normative RTD to define requirements for standard interfaces and protocols for control and energy management
- "open systems" approach for integration of components for RES and hybrid RES (see also Target Action "Integration")
- Cost-effectiveness analyses



Indicative timetable and budget

Target Actions 60% of total budget

Short-Term 50% of total Target Action budget	Medium to Long-Term 50% of total Target Action budget
1st closing date: 15.03.2001 Budget: ~70 Meuro Topics covered: • Sustainable Communities • Clean Urban Transport • Gas Power Generation	1st closing date: 15.02.2001 Budget: ~70 Meuro Topics covered: • Fuel Cells and hydrogen • Bio Energy • Integration • Cleaner fuels for transport • Storage • Photovoltaic
2nd closing date: 14.12.2001 Budget: ~75 Meuro Topics covered: • Application Driven Fuel Cells • Bio-electricity • Eco-buildings	2nd closing date: 14.12.2001 Budget: ~75 Meuro Topics covered: All MLT actions addressed





Indicative timetable and budget

General Part of the Calls

40% of total budget

Short-Term 50% of total General Call Budget	Medium to Long-Term 50% of total General Call Budget
1st closing date: 15.03.2001 Budget: ~45 Meuro Topics covered: short-term actions covering all areas of the WP	1st closing date: 09.02.2001 Budget: ~45 Meuro Topics covered: Medium to long-term actions covering all areas of the WP
2nd closing date: 14.12.2001 Budget: ~50 Meuro Topics covered: short-term actions covering all areas of the WP	2nd closing date: 14.12.2001 Budget: ~50 Meuro Topics covered: Medium to long-term actions covering all areas of the WP



Indicative roadmap 2001-2002

Type of activity	Cut-off-dates
RTD activities of a Generic Nature	09.02.2001 14.12.2001
Training	09.02.2001 14.12.2001 15.03.2002
Accompanying Measures	09.02.2001 14.12.2001 15.03.2002
SME Measures	17.01.2001 and 18.04.2001
•Explanatory Awards	2001: 17.01, 18.04 and 19.09.
•Co-operative Research	2002: 16.01 and 17.04.





Useful Web-sites:

Model Contract:

<http://www.cordis.lu/fp5/cont-prep.htm>

Guidelines for Reporting:

Under review; to be issued shortly

Technology Implementation Plan:

<http://www.cordis.lu/fp5/tip.htm>



ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

LE PLOMB DANS TOUS SES ÉTATS

COLLOQUE Gaston Planté – CNAM -Octobre 2000**PRESENTATION ORALE****Accumulateurs au plomb acide pour les applications 36 – 42 V****B. Jacq JP. Douady**

CEAC - Exide Europe

5 à 7 allée des pierres mayettes 92636 Gennevilliers – France
tel 331 41 21 24 25, fax 331 41 21 24 23, E mail jacqb@exide.fr**Résumé**

De manière à satisfaire aux prochaines exigences en terme de pollution, de « sécurité » et de « confort », les constructeurs automobiles et les équipementiers étudient de nouveaux systèmes électriques et électroniques. L'implantation sur les futures générations de véhicule de ces équipements et fonctions associées vont accroître les besoins en énergie et puissance. Si l'augmentation de la tension du réseau de bord apparaît aujourd'hui comme un passage pratiquement obligé, le fonctionnement du stockeur d'énergie embarqué sera lui aussi profondément modifié.

CEAC/EXIDE a dans le cadre de ces projets effectué une campagne de tests de manière à chiffrer les performances de diverses technologies et conceptions des batteries plomb-acide suivant les profils de mission estimés pour ces nouvelles applications. Les résultats obtenus pour des monoblocs 12 V montrent que toutefois sans atteindre les performances techniques de certains couples électrochimiques, les accumulateurs au plomb permettent de satisfaire correctement les exigences requises pour les applications du type Stop&Go.

Par ailleurs le système plomb comparé aux différents couples électrochimiques reste un bon compromis performances - coûts. De plus, les différentes technologies plomb sont actuellement produites en « série » et commercialisées. Les filières de recyclage existent également.

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années la puissance électrique embarquée dans les véhicules à moteur thermique n'a cessé de croître. De l'ordre de 1-2 KW en valeur moyenne pour les véhicules actuels, elle devrait être multipliée par un facteur 3-4 dans les cinq ans à venir.

La lutte contre la pollution est le moteur essentiel de cette évolution. Mais l'introduction de nouveaux équipements électriques et électroniques visant à accroître le « confort » et la « sécurité » des véhicules contribue également au besoin accru de puissance embarquée :

- freins électriques
- pare-brise chauffant
- radar anti-collision
- téléphonie-navigation
-

Les véhicules à propulsion électrique actuels ne permettent pas de satisfaire les exigences des consommateurs, notamment en ce qui concerne l'autonomie. La diminution des émanations de CO₂ à court terme passe donc par une réduction de la consommation en carburant des véhicules thermiques actuels.

Les constructeurs automobiles et les équipementiers étudient différentes solutions techniques :

- introduction de nouvelles fonctions sur les véhicules :
 - fonction Stop&Go
 - fonction Booster
 - hybridation des véhicules (véhicules bi mode)
- substitution de fonctions mécaniques par des fonctions électriques :
 - soupapes électromagnétiques
 - pompes électriques (circuit eau, huile)
 - air climatisé électrique.....

Pour répondre aux besoins en puissance et énergie électrique engendrés par ces nouveaux équipements et les fonctions associées, l'augmentation de la tension du réseau de bord et le passage à 36 V / 42 V apparaît nécessaire. Cette évolution de la tension du réseau de bord pourra être associée à une modification de l'architecture électrique :

- réseau mono tension – 36 V
- réseau bi tension – 36 V / 12 V.

Les sollicitations imposées au stockeur d'énergie embarqué vont également être modifiées de manière importante et dépendront des nouvelles fonctions implantées sur les véhicules.

Ceac-Exide possède le savoir-faire des différentes technologies des accumulateurs plomb-acide et maîtrise leurs différents process de fabrication. Dans le cadre de ces projets de développement des véhicules, Ceac-Exide a étudié le comportement et évalué les performances électriques du système plomb-acide.

BESOINS ELECTRIQUES DES GENERATIONS FUTURES DE VEHICULE

La nécessité de réduire la consommation en carburant des générations futures de véhicule afin de satisfaire aux exigences sévères de pollution aura un impact important sur la conception des véhicules. Une diminution de 1000 W de l'énergie fournie par l'alternateur permet de réduire la consommation de carburant de l'ordre de 1.7 l / 100km en cycle urbain. Ceci met en évidence l'intérêt :

- d'introduire des machines tournantes capables de fournir des puissances instantanées élevées (alternateur-démarréur),
- d'utiliser le stockeur d'énergie durant certaines phases du fonctionnement des véhicules d'où l'introduction des fonctions Stop&Go, et Booster .

Les besoins électriques en terme de puissance et d'énergie des différentes phases sont listés dans le tableau 1 dans le cadre d'une application Stop&Go et Booster. Ces valeurs réfèrent à des valeurs moyennes. Les véhicules hybrides du type « bi mode » ne sont pas pris en compte dans cette analyse. Ils présentent un fonctionnement qui se rapproche du véhicule électrique dont les exigences puissance-énergie dépendent principalement de l'autonomie.

Les évaluations en nombre de cycle varient suivant les types de véhicule et les profils de mission et se situent entre 15 000 à 45 000 cycles par an.

Tableau 1

Fonction	Caractéristiques électriques		Conception batterie
	Puissance	Energie moyenne	
Go (Démarrage)	3 – 6 kW / 0.2 – 0.4 s	0.2 - 0.7 Wh	« puissance »
Booster	3 – 6 kW / 2 – 10s	1.6 – 16 Wh	« puissance + cyclage »
Stop	0.3 – 1.5 kW / 30 – 60s	2.5 – 25 Wh	« cyclage »

CONCEPTION BATTERIE

L’analyse des valeurs obtenues pour les différentes phases de fonctionnement montre que l’étendue des exigences en puissance et/ou énergie mises en jeu pour assurer les fonctions correspondantes est importante.

Actuellement pour les véhicules standards, la conception produit mono batterie résulte du compromis entre la puissance nécessitée par le démarrage du moteur thermique et la consommation d’énergie à faible courant durant les phases de stationnement du véhicule, excepté certaines applications particulières du type « taxi » ou « véhicule de livraison ».

Dans les applications Stop&Go, le démarrage reste une fonction essentielle mais l’aptitude au cyclage devient un des paramètres principaux du dimensionnement des batteries. Pour satisfaire les besoins d’une part en puissance, et, d’autre part en énergie, le réseau de bord peut être adapté. Le système DUAL à deux batteries permet une optimisation séparée des batteries de puissance et de cyclage (figure 1)

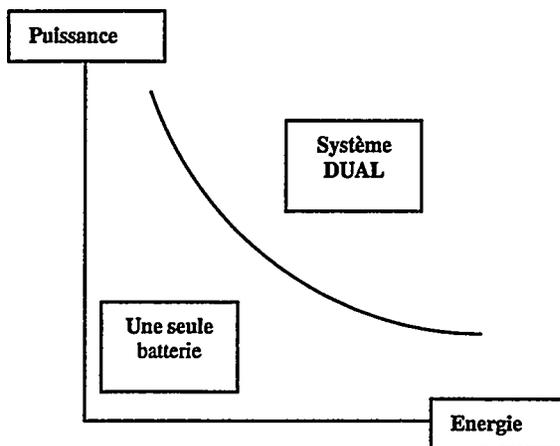


Figure 1

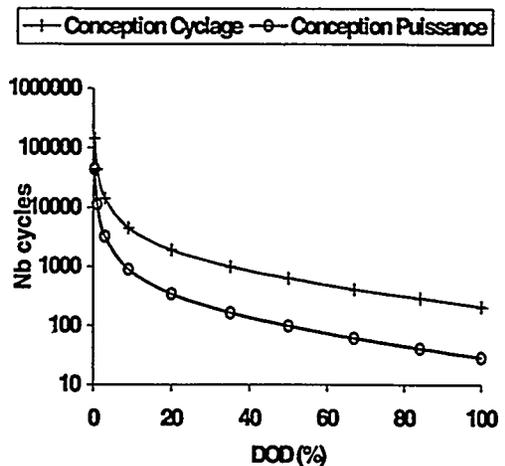


Figure 2

Les performances pour les autres profils de mission ont été évaluées sur la base d'une augmentation du nombre de cycle lorsque la profondeur de décharge diminue.

L'examen des batteries en fin de test montre un vieillissement des matières actives et des grilles. A noter particulièrement la dégradation importante de la matière négative : fissuration et contraction.

Le vieillissement de la matière active négative est, du moins en partie, du à la séquence de test utilisée. Celle ci qui est constituée de 5000 cycles consécutifs de 3 min conduit à une température moyenne d'essai de 55 – 60 °C.

Dans l'application véhicule Stop&Go , il apparaît donc que les paramètres importants du dimensionnement et du choix de conception de la batterie de puissance sont :

- le paramètre température
- la fonction « Booster ».

Fonction « Stop »

Les essais ont été menés avec des batteries de 12V – type L1, de capacité moyenne d'environ 45 Ah.

Tableau 3

Conception batterie	Test 300 W - 2.5 Wh	Test 300 W - 5 Wh	Test 900 W - 15 Wh
Batterie à Electrolyte libre	60 000 – 65 000	20 000 – 25 000	5 000 – 6 000
Batterie Etanche à recombinaison de gaz	> 200 000 estimation	105 000 – 115 000	22 000 – 26 000

Les examens effectués en fin de test montrent que le facteur limitatif est le ramollissement de la matière active positive et correspond donc au phénomène classique du vieillissement en cyclage.

Ces résultats confirment également l'impact de la profondeur de décharge sur la tenue en cyclage. La technologie « batterie étanche à recombinaison de gaz » accepte un cyclage plus important et présente une durée de vie accrue.

Les essais laboratoire ont été réalisées avec des batteries fabriquées suivant les différentes technologies dès à présent disponibles en 12 V. Les résultats obtenus sont donc représentatifs de la production « série ».

CONCLUSION

Dans l'objectif de limiter la pollution en réduisant la consommation de carburant des véhicules, les constructeurs automobiles travaillent sur l'intégration de nouveaux équipements et fonctions pour les prochaines générations de véhicule. Ces dernières nécessitent une augmentation de la puissance et énergie électriques embarquées.

Les sollicitations du stockeur d'énergie se trouvent également profondément modifiées. Le fonctionnement en cyclage devient un facteur important du dimensionnement des batteries.

L'optimisation des performances de l'ensemble du réseau électrique (générateur + stockeur) nécessitera la mise en place d'un « management » global incluant le stockeur d'énergie.

Si comparé aux autres couples électrochimiques Ni-MH, lithium-ion, lithium polymère..... ou au système « Supercap » certaines caractéristiques et performances de l'accumulateur au plomb-acide restent inférieures (énergie massique notamment), les études et essais effectués par Ceac-Exide montrent que le « plomb » peut répondre aux exigences des ces nouvelles fonctions et présente divers avantages :

- un coût au KW inférieur (facteur 10 environ),
- une conception produit qui peut être optimisée suivant les fonctions intégrées au véhicule et l'architecture retenue,
- un produit ne nécessitant pas de système de gestion propre sophistiqué,
- des caractéristiques et performances générales connues (acceptance de charge, tenue en stockage.....) qui permettent de développer rapidement un système de « management »,
- un produit actuellement fabriqué en « série » et recyclable à 100 % pour les différentes technologies : batteries à électrolyte libre, batteries étanches à recombinaison de gaz.

*COLLOQUE GASTON PLANTE 2000
ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES – BATTERIES*

**EVOLUTION DES BATTERIES PLOMB ACIDE DE TECHNOLOGIES AVANCEES
POUR LES APPLICATIONS STATIONNAIRES D'AUJOURD'HUI ET DE DEMAIN.**

X Muneret, P Lenain

HAWKER SA

Résumé

A l'heure où on assiste à l'expansion importante des nouvelles technologies de communication et face à l'émergence industrielle récentes de nouveaux couples électrochimiques, il est nécessaire de présenter les dernières avancées technologiques des batteries plomb acide et de rappeler que ce type d'accumulateur est un acteur majeur dans le domaine du stockage de l'énergie. Le faible coût, la maîtrise de la fabrication et du recyclage, les évolutions récentes en termes de produit et de procédés de fabrication ainsi que la fiabilité et l'intégration dans les systèmes modernes de secours sont les principaux atouts d'aujourd'hui et de demain. Le principe de fonctionnement des accumulateurs plomb acide est connu depuis longtemps et est basé sur les réactions électrochimiques du plomb et du dioxyde de plomb en milieu acide sulfurique, lors de la décharge il y a réduction du dioxyde de plomb sur la cathode et oxydation du plomb sur l'anode. Lors de la recharge les réactions inverses se produisent et en fin de charge il vient s'ajouter la réaction d'électrolyse de l'eau qui se traduit par le dégagement d'oxygène sur l'électrode positive et d'hydrogène sur l'électrode négative et nécessite d'effectuer régulièrement un complément en eau sur les batteries dites « plomb ouvert ».

La compréhension et la maîtrise de ces phénomènes ont conduit au développement des batteries plomb acide sans entretien à recombinaison de gaz régulées par soupapes appelées plus communément batteries plomb étanche. Cette technologie se décline sous deux formes principales selon la nature de l'électrolyte : les batteries plomb étanches à électrolyte gélifié d'une part et les batteries plomb étanches à électrolyte absorbé dans un séparateur en microfibre de verre d'autre part.

Les batteries plomb étanches à électrolyte absorbé font plus particulièrement l'objet d'évolutions importantes tant en terme de produit qu'en terme de procédé de fabrication. On citera pour illustrer ces propos, le récent développement des batteries à bornes frontales permettant un câblage facile et un accès direct à la connectique une fois installées en armoire. On citera aussi les batteries « plomb pur » à plaques fines et les batteries en plaques spiralées à haut rendement énergétique. L'automatisation des lignes de montages, les procédés modernes de fabrication en continue des grilles et des plaques, les travaux de recherches sur les matériaux et l'intégration des batteries dans des systèmes complets sont les moteurs du progrès des batteries stationnaires plomb acide et font de ces batteries une solution maîtrisée et fiable parfaitement adaptée aux exigences du marché de la télécommunication et de l'onduleur.

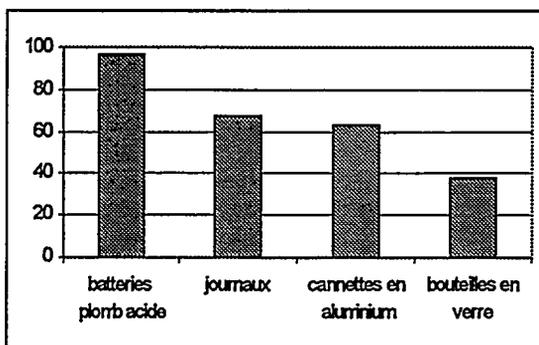
1. Introduction

Les batteries plomb acide représentent environ 60 % de toutes les batteries vendues au monde [2]. Nous connaissons tous les batteries plomb acide qui servent au démarrage et à l'éclairage des véhicules mais elles s'utilisent le plus souvent dans les applications de traction et les applications stationnaires, la plupart des usages faisant appel à cette technologie. Les batteries plomb acide sont utilisées sur toutes sortes d'équipements, qu'il s'agisse de chariots élévateurs, de sous-marins ou d'alimentations stationnaires.

Le rôle des batteries stationnaires est d'assurer une source continue d'énergie. On les utilise pour fournir l'énergie dans les télécommunications, aux ordinateurs et à tous les services dans lesquels il est essentiel que le courant ne soit pas interrompu. Leur existence est absolument primordiale dans une situation d'urgence de manière à éviter l'effet désastreux d'une coupure de courant pour par exemple une banque ou pour la Bourse avec ses nombreux ordinateurs ou pour le contrôle aérien d'un aéroport.

2. Le recyclage des batteries Plomb acide.

Les batteries plomb acide sont constituées principalement de plomb, de plastique et d'acide sulfurique dilué. Ces composants se recyclent facilement et par conséquent 96% environ des batteries plomb acide tous types confondus est recyclé [2]. Si on compare avec le papier journal, les cannettes en aluminium et les bouteilles en verre, les batteries plomb acide sont parmi les produits de grande consommation les plus recyclés. Les filières de recyclage sont implantées solidement et ce pourcentage de recyclage augmenterait encore si la consommation croissait de plus. Avec les nouvelles normes de protection environnementales les batteries plomb acide devraient, grâce à leur recyclage facile, se généraliser encore plus dans les années qui viennent.



(Taux de recyclage en % en 1996) [2]

3. Applications types

Les domaines d'utilisation des batteries plomb acide en application stationnaire sont très variés on peut citer brièvement les quelques applications suivantes [1]:

Télécommunications : Les batteries sont utilisées dans les centraux téléphoniques principaux, les stations relais, les stations de transmissions, les stations satellite au sol, les réseaux de téléphonie cellulaire, la télévision par câble et les applications de "boucle fibre optique".

UPS et Internet : Les batteries sont utilisées dans les systèmes de sauvegarde des données que ce soit pour des ordinateurs individuels, les systèmes de secours (hôpitaux par exemple) ou pour des réseaux de grande envergure

Production et distribution de l'énergie : Les batteries sont utilisées largement dans les industries liées à l'énergie aussi bien nucléaire que thermique ou hydraulique, dans les systèmes de contrôle, l'instrumentation, le démarrage des moteurs et les équipements de connexion.

La Défense : Il existe des batteries de démarrage pour tanks, transport de personnel, véhicules blindés et tous types de véhicules militaires ainsi que des batteries pour la propulsion des sous marins.

L'Aviation et l' Aérospatiale : Les batteries de démarrage plomb acide étanches se rencontrent dans les avions comme batterie pour l'alimentation du système de contrôle de vol .

Les applications ferroviaires : Les liaisons par rail partout dans le monde sont l'affaire des batteries au plomb. Elles fournissent en effet le courant aussi bien pour le démarrage des locomotives diesel que pour l'éclairage des wagons, ou l'alimentation sans interruption des ordinateurs gérant par exemple le trafic. Les batteries stationnaires procurent la fiabilité indispensable à la signalisation et à l'aiguillage des systèmes ferroviaires. Ici encore les batteries au plomb sont à la pointe du progrès dans ce domaine où la sécurité joue un rôle prépondérant.

Application solaire et éolienne : Une prise de conscience envers la protection de l'environnement a mené au développement de sources d'énergie renouvelables.

Les batteries au plomb sont largement utilisées dans

les installations d'énergie solaire telles que les stations relais de communication en montagne, aux téléphones d'urgence au bord des routes. Une grande fiabilité alliée à un faible entretien sont obligatoires dans ces installations éloignées ou automatisées.

4. Caractéristiques des batteries plomb acide.

Les gammes de produits plomb acide se déclinent selon différents type d'électrodes (appelés plus communément plaques) et selon la nature de leur électrolyte (sous forme liquide ou sous forme absorbé ou gélifié)

4.1 Différents types de plaques

La plaque Planté : La plaque Planté ne s'utilise que comme électrode positive et principalement dans les applications stationnaires. Elle jouit d'une excellente fiabilité car elle peut durer plus de 25 ans avec très peu d'entretien. Réalisé en plaques lamellaires de plomb pur, ce type présente un niveau de densité d'énergie modéré à bon.

La plaque tubulaire : La plaque tubulaire s'utilise aussi uniquement comme électrode positive. Elle sert principalement pour la traction mais on la trouve également dans des applications stationnaires. Elle est constituée d'épines de plomb coulée sous pression et la matière active est maintenue comprimée contre l'épîne par une gaine tubulaire poreuse. Cette technologie est particulièrement robuste en terme de cyclage (1500 cycles environ) et de durée de vie (15ans).

La plaque empâtée : Cette plaque peut s'utiliser comme électrode positive ou négative. Elle intervient principalement dans les applications automobiles et stationnaires. Sa densité d'énergie est très bonne avec des plaques fines (1 mm) ou épaisses (7 mm). Les électrodes à plaques empâtées utilisent des grilles en plomb pur, ou alliages de plomb-antimoine, plomb-calcium-étain. Les grilles peuvent être soit coulées par gravité soit coulées en continue ou soit perforées en continue.

4.2 Différentes technologies.

Batteries plomb acide ouvert : Depuis le premier modèle conçu dans les années 1880, de nombreuses batteries plomb acide ouvert utilisent des principes de base identiques, c'est-à-dire les plaques empâtées (planes) plongées dans un électrolyte d'acide sulfurique dilué. C'est une forme courante de batterie plomb acide et de l'eau doit être rajoutée à intervalles réguliers car il y a consommation d'eau par électrolyse pendant l'exploitation.

Batteries plomb acide étanches régulées par soupape : L'industrialisation de ce progrès technologique des batteries remonte au début des années 80. Le principe met en œuvre une recombinaison des gaz produits lors du fonctionnement, ce qui minimise la perte d'eau. La batterie plomb étanche dure longtemps tout en donnant des performances élevées. C'est pourquoi elle est devenue la source d'alimentation privilégiée des systèmes de sauvegarde d'ordinateurs, de télécommunications et d'alimentation de secours.

5. Principe de fonctionnement.

Chaque accumulateur comporte des plaques positives et négatives, des séparateurs et de l'électrolyte. Dans l'accumulateur plomb acide, les plaques positives sont constituées d'une grille de plomb et la matière active est du dioxyde de plomb (PbO_2). Les plaques négatives sont constituées d'une grille de plomb et la matière active est du plomb spongieux (Pb). Entre les deux, l'électrolyte est de l'acide sulfurique dilué (H_2SO_4).

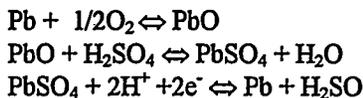
5.1 Principales réactions chimiques et électrochimiques

Les plaques sont le siège de réactions chimiques et de réactions électrochimiques [4]. Les réactions chimiques sont les réactions qui ont lieu sans passage de courant électrique, comme par exemple la réaction du dioxyde de plomb avec l'acide sulfurique ou la réaction du plomb spongieux avec l'acide sulfurique c'est à dire les réactions d'autodécharge des matières actives. Les réactions électrochimiques sont les réactions qui nécessitent le passage d'un courant électrique pour avoir lieu. Ce sont les réactions de décharge, de charge, de corrosion des grilles et d'électrolyse.

5.2 Principe de la recombinaison de gaz.

Lorsqu'un courant de charge circule dans un accumulateur conventionnel au plomb acide entièrement chargé, l'électrolyse de l'eau dégage de l'oxygène sur la plaque positive et de l'hydrogène sur la plaque négative. Il en résulte une perte d'eau qu'il faut compenser par un appoint régulier. Toutefois la production d'oxygène et d'hydrogène n'a pas lieu au même moment. La plaque positive produit de l'oxygène avant que la plaque négative ne produise de l'hydrogène. L'oxygène est alors canalisé par le séparateur microporeux ou par les fissures de l'électrolyte gélifié vers la plaque négative où les réactions décrites ci après restitue l'eau consommé sur la plaque positive. On appelle ce processus "recombinaison de gaz". La construction des accumulateurs à recombinaison de gaz peut comporter des séparateurs en microfibrilles

de verre absorbant l'acide (Absorptive Glass Mat) ou de l'électrolyte gélifié.(mélange d'eau, d'acide et de particules de silice finement divisées). Les accumulateurs AGM utilisent un séparateur microporeux fait en microfibrilles de verre qui absorbent l'acide. Un contrôle précis du niveau de saturation c'est à dire du ratio entre la quantité d'électrolyte et la porosité permet d'établir un passage continu pour le transfert de l'oxygène. Dans les accumulateurs à électrolyte gélifié, l'électrolyte est un mélange d'acide sulfurique et de silice finement dispersée pour produire un gel. Un brassage vigoureux par cisaillement maintient le mélange sous forme liquide ce qui permet d'effectuer le remplissage des accumulateurs. Après quelques minutes de repos. Le mélange prend alors sa consistance définitive de gel ferme et microfissuré. C'est au travers de ce réseau de fissures que l'oxygène (dégagé par la plaque positive) diffuse vers la plaque négative et provoque le phénomène de recombinaison de gaz.



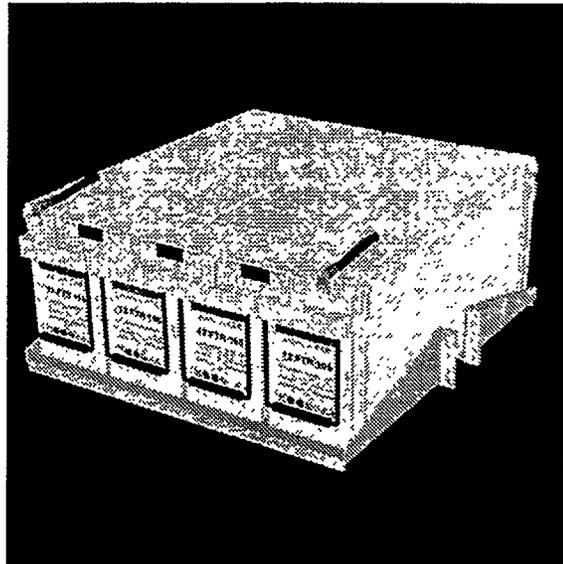
6. Evolution des produits

Les batteries plomb acide n'ont cessé d'évoluer depuis leur découverte par Gaston Planté. Le développement des batteries à recombinaison de gaz à séparateur en microfibre de verre constitue une étape importante de cette évolution et c'est en particulier sur ces produits que ce sont concentrées les dernières avancées technologiques pour les applications télécoms et onduleurs.

Pour les applications en télécommunication les dernières évolutions ont abouti à une réduction de l'encombrement des batteries et on peut citer pour illustrer cela le développement important des gammes de produits à bornes frontales. Pour ces types de produits de 12 volts les éléments unitaires de 2 volts sont disposés selon un montage en U au lieu du montage traditionnel en ligne ce qui permet d'avoir les bornes de sortie sur la face avant des monoblocs. Un montage en série de 4 monoblocs permet d'atteindre la tension de 48Volts utilisées pour les applications télécoms. La connexion en façade des monoblocs offre un montage parfaitement adapté aux dimensions courantes des armoires et permet de réduire l'espace libre au dessus des monoblocs. Cette conception rend aussi plus facile l'installation ainsi que les inspections de routines. Des gammes complètes de produits existent et couvrent des capacités de 20Ah jusque 160Ah.

Deux technologies sont disponibles. La première à plaques épaisses (4 mm environ) avec des grilles en

alliage plomb calcium étain et la seconde à plaques fines (1 mm environ) avec des grilles en plomb pur. Cette dernière technologie utilise un procédé unique de fabrication qui rend particulièrement performante les plaques en termes de capacité et de résistance à la corrosion.



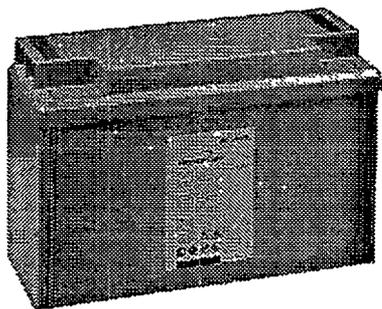
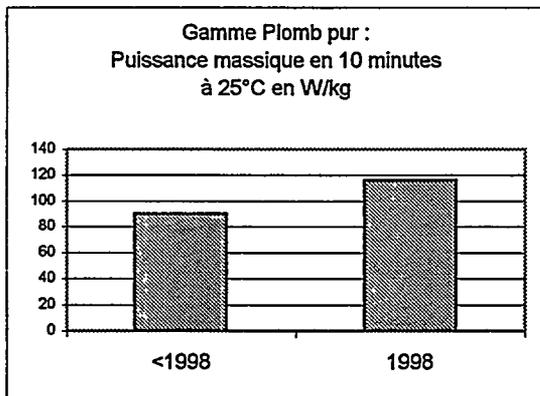
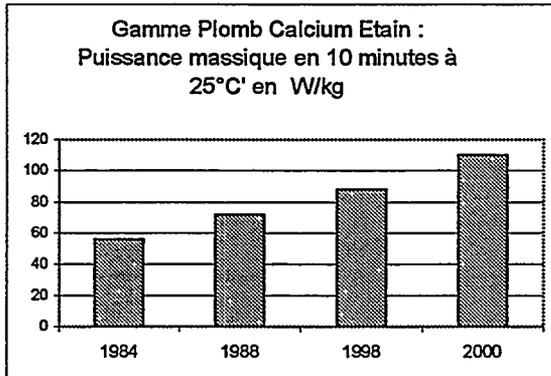
(Gamme Plomb Calcium Etain : 4 x 12FTR155 pour applications télécoms 48V)



(Gamme Plomb pur : SBS C11)

Dans le domaine des applications de sauvegarde de données par onduleurs les évolutions sont elles aussi constantes et on assiste à une progression importante des puissances volumiques et massiques pour les décharges rapides (10 minutes environ). Ainsi les travaux de recherche sur les alliages et sur les rendements de matières actives ont permis ces trois dernières années d'accroître de 30% les

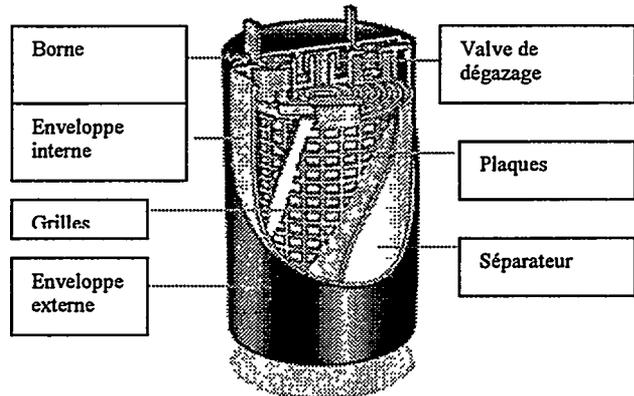
puissances massiques et volumiques pour les gammes à technologies Plomb calcium étain passant ainsi en puissance volumique, de 170W/litre à 230W/litre et en puissance massique de 72W/kg à 110W/kg. Pour les gammes de produits à plaques fines en plomb pur les derniers travaux ont permis d'augmenter aussi sensiblement les puissances passant ainsi, en énergie volumique de 240 W/litre à 310W/litre et en termes d'énergie massique de 90W/kg à 115 W/kg.



(produit Plomb calcium étain pour application UPS 12HR350)

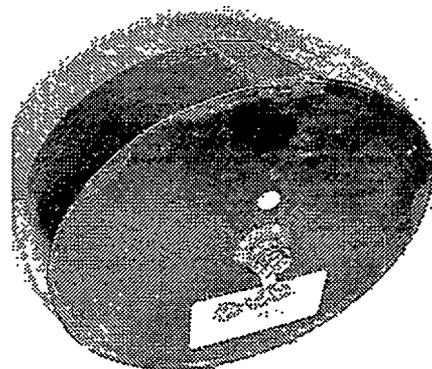
Les batteries plomb acide utilisant les technologies à plaques fines permettent d'atteindre des niveaux

de performances remarquables en terme de puissance . On citera à cet effet les technologies à électrodes spiralées disponibles en éléments de 2V ou en monoblocs de 6V ou 12V pour des capacités de 2.5Ah à 25Ah et les technologies à plaques planes.

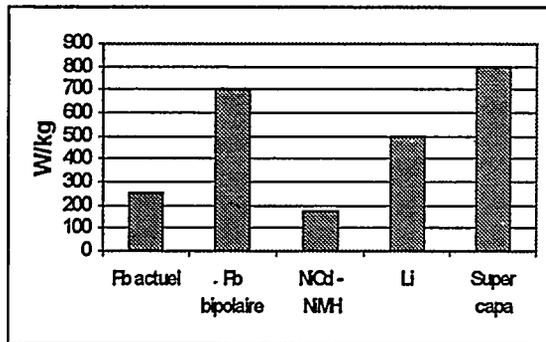


(Vue en coupe d'un élément à électrodes spiralées)

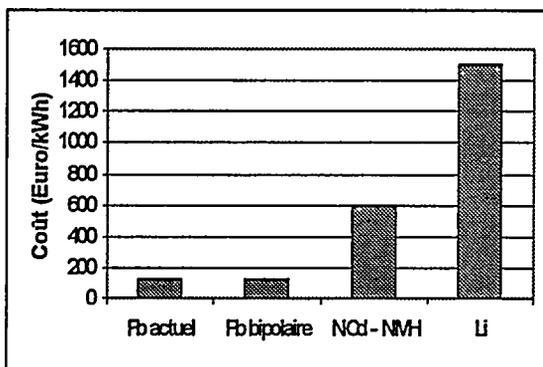
Il est important de mentionner à ce propos que les batteries plomb acide se positionnement très bien par rapport aux autres couples en termes de puissances disponibles mais aussi de coût. De plus les recherches dans le domaines des batteries plomb acide à électrodes bipolaires ont permis de sélectionner les matériaux adéquates et de réaliser des prototypes [5]. Le développement industriel de cette technologie n'aura réellement lieu que lorsque la demande évoluera vers les très fortes puissance et cette technologie constituera alors une alternative aux supercondensateurs.



(Prototype de batterie bipolaire 12V 500W/kg)



(Comparaison des puissances massiques pour des décharges en 2 minutes).



(Comparaison des coûts de différents couples électrochimiques)

de produits et d'application, de performances et de procédés de fabrication.

Les besoins importants en batteries du marché des télécommunications et du marchés de l'onduleur dynamise les travaux de développement des accumulateurs plomb acide qui progressent toujours vers plus de performances de qualité et de fiabilité. La filière plomb est plus que jamais apte à répondre à la croissance du marché du stockage de l'énergie car c'est une industrie établie qui a atteint un stade de maturité lui permettant d'offrir des solutions fiables, performantes et en évolution continue.

Références.

- [1] <http://www.hawker.invensys.com>
- [2] <http://www.batteryCouncil.org>
- [3] G Bonduelle, *Teleskon 1999*, VRLA batteries in Telecom applications.
- [4] X Muneret, *Intelec 2000*, Analysis of partial charge reactions within a standby battery.
- [5] Michel Coux, *Thèse de Doctorat*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998.

7. Evolution des procédés de fabrication.

L'évolution des produits est liée fortement à l'évolution des moyens de production qui tendent vers une automatisation importante de toutes les étapes de fabrication. Ainsi les dernières années ont vu la généralisation des méthodes de groupage et de soudure automatiques (Cast On Strap) qui assurent pour les barrettes de soudure et les connexions internes et externes, une structure métallurgique homogène, résistante à la corrosion et constante en qualité. Ainsi les principaux postes de fabrication tels que les soudures bac-couvercles, le remplissage d'électrolyte, les tests d'étanchéités et les contrôles de fabrication sont automatisés. D'autre part les procédures de contrôle selon les référentiels internationaux d'assurance qualité sont elles aussi en place et assurent la fabrication d'un produit de niveaux de performances et de fiabilité constant.

8. Conclusion

L'industrie des batteries plomb acide couvre aujourd'hui la majeure partie des besoins en batteries et ne cesse d'évoluer en terme de variétés

Caractérisation d'un mode alternatif de maintien de charge pour des batteries de secours : comparaison des modes intermittent et de floating

E. Rossinot^{1,2}, C. Lefrou¹, F. Dalard¹, J.P. Cun²

- 1) INPG – Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces, UMR 5631 CNRS-INPG, Domaine universitaire, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France.
- 2) MGE UPS SYSTEMS, 140 avenue Jean Kuntzmann, ZIRST Montbonnot Saint Martin, 38334 Saint Ismier Cedex, France

Introduction

Les batteries au plomb étanches, utilisées dans les Alimentations Sans Interruption (A.S.I.) nécessitent d'être constamment placées en état de charge maximale afin d'intervenir immédiatement en cas de perturbations du réseau normal. Cette particularité est habituellement obtenue en plaçant la batterie en légère surcharge, sous une tension constante appelée tension de floating. Un faible courant traverse alors la batterie. Celui-ci correspond en grande partie au cycle de l'oxygène (dégagement d'oxygène à l'électrode positive et réduction de l'oxygène à l'électrode négative) qui ne consomme donc aucun matériau. Néanmoins, quelques pour-cent correspondent à la corrosion de la grille de l'électrode positive, qui entraîne généralement la fin de vie de la batterie au bout d'environ 5 à 10 ans de service [1-4]. Les batteries de type VRLA (valve-regulated lead/acid) sont souvent utilisées dans ces conditions car elles peuvent supporter une importante surcharge sans trop de dommage [1].

D'autres modes alternatifs de maintien de charge sont envisageables [5-8]. L'étude présentée ici, utilise un mode intermittent dans lequel la tension évolue dans un intervalle restreint. Un courant de charge (I_c) est imposé jusqu'à atteindre une tension U_{max} . La durée de cette période est appelée t_{on} . La batterie est alors laissée en circuit ouvert jusqu'à une tension U_{min} pendant une durée t_{off} .

Les expériences décrites, réalisées comparativement en intermittent et en floating, permettent ainsi de répondre aux questions suivantes, qui correspondent aux spécifications requises pour une A.S.I., à savoir :

- Le mode intermittent permet-il de maintenir une capacité maximale de la batterie ?
- Après une décharge, la recharge de la batterie utilisant le mode intermittent permet-elle de retrouver une capacité maximale ? Combien de temps cela prend-il ?

1 – Partie Expérimentale

Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante sur des batteries 12V/7Ah ($C_{10}=6.3Ah$) de type VRLA et provenant d'Exide (référence S312/7). Afin de n'étudier qu'un seul élément de 2 V, ces batteries sont court-circuitées sur 5 éléments lors de la fabrication par CEAC. Des connexions entre cosse positive et négative d'un même élément sont installées juste avant le scellage de la batterie.

Un testeur de batteries Arbin associé au logiciel ABTS 4.0 permet d'effectuer des chronopotentiométries et chronoampérométries. Avant tout test, au moins trois cycles de charge/décharge ont tout d'abord été réalisés sur les batteries. La procédure de décharge pour l'ensemble des tests consiste en une décharge à courant constant à un régime de $C_{10}/1.34$ jusqu'à l'obtention d'une capacité de 3.8 Ah (soit environ 50 minutes). La recharge des

batteries (sauf cas spécifiés) inclue une première étape à courant constant à $C_{10}/10$ jusqu'à une tension de 2.27 V, suivie d'une recharge à tension constante de 2.27 V.

Les paramètres choisis pour cette étude sont : $U_{\min}=2.16$ V, $U_{\max}=2.34$ V et $I_c=23.8$ mA/Ah. L'intervalle de tension a été sélectionné de telle sorte que la tension de floating (2.27 V) y soit incluse. Le paramètre U_{\min} est choisi proche de la tension de circuit-ouvert d'un élément de batterie complètement chargé afin de garder celui-ci dans un état de charge élevée. Un fort courant de charge est enfin choisi afin de supprimer la possibilité d'une charge insuffisante des plaques négatives.

2 – Résultats et discussions

2.1 - Maintien de charge

Lorsque la stabilisation des conditions de floating est achevée, la batterie peut être considérée à son maximum de capacité. La mesure de la charge requise pour retourner à ces conditions de stabilisation après une coupure de courant, permet une estimation quantitative de la perte de charge causée par cette interruption. Cette démarche est utilisée pour estimer l'éventuelle perte de capacité durant une mise de la batterie en mode intermittent (figure n°1).

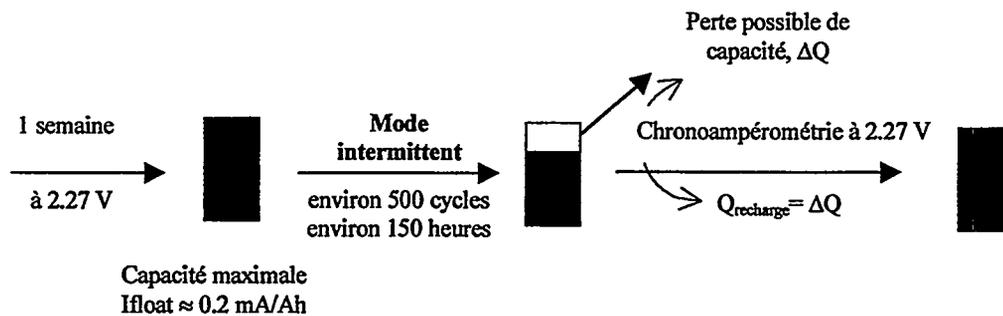


Fig. 1: Principe de l'estimation d'une éventuelle perte de la charge en mode intermittent. Le rectangle entièrement noir représente la capacité maximale de la batterie et celui partiellement noir, la part de capacité disponible.

Les résultats expérimentaux montrent qu'une mise en floating après une période en intermittent est caractérisée par une stabilisation immédiate de la réponse. Les temps de charge t_{on} et de circuit-ouvert t_{off} du mode intermittent sont respectivement de 6 s et 1100 s et le courant moyen est donc d'environ 0.13 mA/Ah (soit un courant moyen mesuré de 0.8 mA pour une batterie de 6.3 Ah). Le courant moyen du mode intermittent correspond à environ 65% du courant de floating de la même batterie.

Cependant, aucune conclusion quantitative quant au vieillissement de la batterie ne peut en être tirée. En effet le courant est composé d'au moins deux phénomènes à savoir le cycle de l'oxygène et la corrosion de la grille [3,4]. Le premier ne cause à priori aucun dommage tandis que le second entraîne des dégradations irréversibles de la batterie. Toutefois il est probable que la diminution de courant moyen s'accompagne d'un abaissement de la partie irréversible du courant.

La quantité de charge, nécessaire pour retrouver des conditions de floating stabilisées après environ une semaine en mode intermittent, est négligeable ($\Delta Q < 1$ mAh). Le mode intermittent, représente donc un moyen efficace de maintenir une capacité maximale dans la batterie de type VRLA.

2.2 - Recharge

Avant de délaisser le floating dans les applications de secours, il est important de savoir si le mode intermittent permet la recharge des batteries. Avec le mode de floating, une batterie déchargée est tout d'abord rechargée à courant constant (à un régime de $C_{10}/10$) jusqu'à ce que la tension de floating soit atteinte. Une tension de floating constante permet ensuite d'achever la recharge.

Les caractéristiques de recharge, testées dans les expériences suivantes, sont composées d'une première étape à courant constant (à un régime de $C_{10}/10$). La tension d'arrêt correspond cette fois-ci au paramètre de tension maximum du mode intermittent qui suivra immédiatement (commençant par un période de circuit-ouvert).

La mesure de la charge requise ($\Delta Q'$) pour retrouver des conditions de floating stabilisées après environ 1000 cycles dans le mode intermittent permet une estimation quantitative du niveau de capacité atteinte lorsque la recharge complète de la batterie est réalisée avec un courant constant suivi par des conditions intermittentes (voir figure n°2).

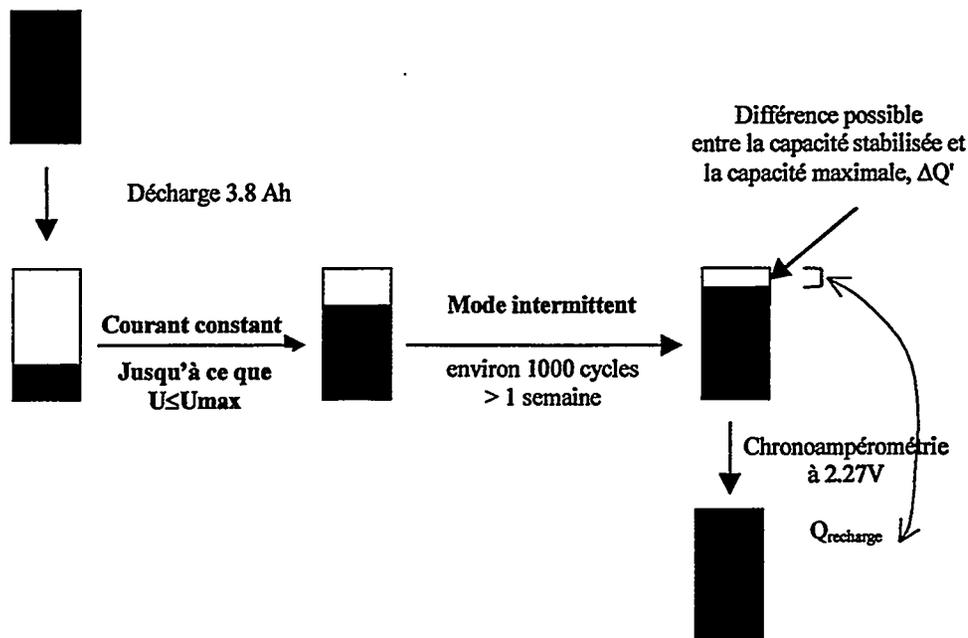


Fig. 2: Principe de l'estimation du niveau de capacité atteint avec des conditions de recharge utilisant le mode intermittent. Le rectangle entièrement noircit représente la capacité maximale de la batterie et celui partiellement noir, la part de capacité disponible.

La quantité de charge ($\Delta Q' < 1 \text{ mAh}$) nécessaire pour retrouver des conditions de floating stabilisées est là encore négligeable. La procédure précédemment décrite, utilisant un mode intermittent faisant suite à une période à courant constant, constitue donc un moyen efficace pour recharger à une capacité maximale une batterie de type VRLA après une décharge.

Un autre point intéressant à analyser est le début de la procédure de recharge (voir figure n°3). Au début de la période intermittente, les réponses en courant et en tension montrent une très grande première valeur de t_{on} (environ 3 heures au lieu de 6 secondes dans des conditions de stabilité, voir § 2.1) ainsi qu'une très faible première valeur de t_{off} (environ 340 s au lieu d'environ 1100 s dans des conditions de stabilité, voir § 2.1). Ces caractéristiques sont liées au fait que la batterie n'est pas totalement chargée lorsque la recharge intermittente débute. Le mode intermittent permet donc, tout comme le floating, d'accomplir une recharge complète.

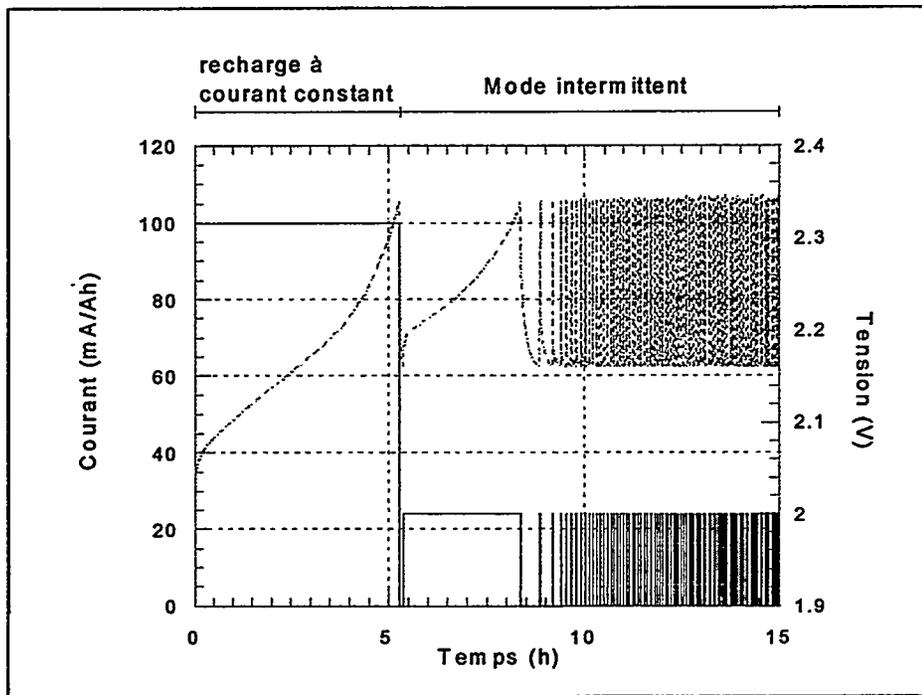


Fig. 3: Evolution du courant (ligne continue) et de la tension (ligne pointillée) avec le temps de recharge faisant suite à une décharge de 3,8 Ah. La procédure exacte de la recharge est décrite dans le texte (régime à courant constant à $C_{10}/10$ suivi d'une mise en intermittent).

L'évolution du niveau de capacité avec le temps de recharge dans les deux modes (floating et intermittent) comme le montre la figure n°4, permet la comparaison du temps nécessaire pour atteindre les différents niveaux de recharge. Une information importante extraite de ces données est que le temps nécessaire pour atteindre 98% de la capacité maximale après une décharge est du même ordre de grandeur dans les deux types de recharge (environ 10 heures). Seuls les derniers pour-cent sont plus longs à atteindre dans le cas du mode intermittent.

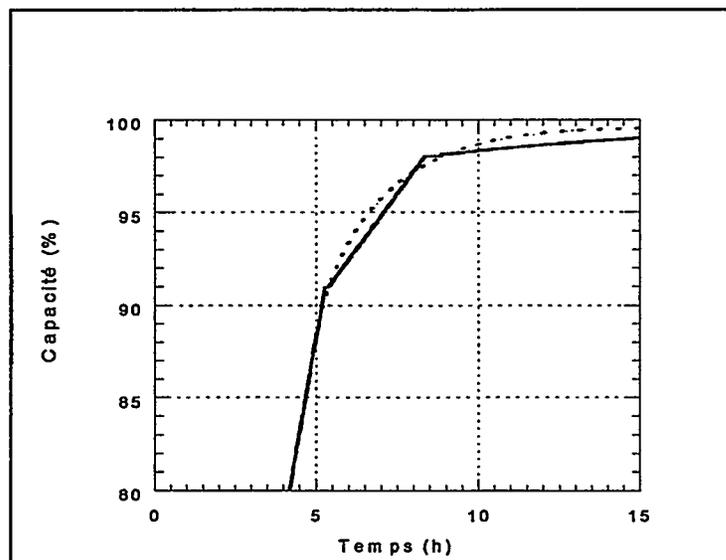


Fig. 4: Evolution du pourcentage de la capacité en fonction du temps de recharge faisant suite à une décharge de 3.8 Ah. Ligne continue : réponse de la batterie avec le mode intermittent ; ligne pointillée : réponse de la batterie avec le mode floating.

3 – Conclusions

Les expériences menées dans cette étude permettent de formuler des conclusions quantitatives concernant l'utilisation du mode intermittent (alternance de périodes à courant constant et en circuit ouvert) au lieu du floating (mode à tension constante) dans les applications de secours utilisant des batteries de type VRLA.

Premièrement, le mode intermittent avec des paramètres appropriés permet réellement de maintenir un état de charge optimal. Deuxièmement, il diminue le courant moyen de surcharge dans les applications de secours. Ceci peut être corrélé avec des résultats antécédents montrant l'amélioration de la durée de vie des batteries en mode intermittent. L'efficacité des procédures de recharge utilisant le mode intermittent a été évaluée. Jusqu'à 95% de la capacité maximale, la vitesse de recharge est du même ordre de grandeur que celle obtenue habituellement en mode floating. Seuls les quelques pour-cent restants sont plus longs à atteindre en mode intermittent.

Références

- [1] D. Linden, Handbook of batteries, Mac Graw Hill, Inc., 1995 (second edition), 25.1-25.39
- [2] F.A. Fleming, Lei Gao, P.R.; Shumard, R. Evans, R. Kurian, *INTELEC* (1999), Paper 3-3
- [3] D. Berndt, Maintenance-Free Batteries, Research Studies Press Ltd., Tauton, Sommerset, UK, 1997 (second edition), 403-427
- [4] D. Berndt, U. Teutsch, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 790-798
- [5] L.T. Lam, H. Ozgun, O.V. Lim, J.A. Hamilton, L.H. Vu, D.G. Vella, D.A.J. Rand, *J. Power Sources*, 53 (1995) 215-228
- [6] R.F. Nelson, E.D. Sexton, J.B. Olson, M. Keyser, A. Pesaran, *J. Power Sources*, 88 (2000) 44-52
- [7] D.P. Reid, *INTELEC* (1984) 67-71
- [8] R.F. Nelson, *J. Power Sources*, 73 (1998) 104-109

Nouvelle formulation d'électrolyte des batteries plomb acide pour les applications photovoltaïques

L. Torcheux, P. Lailler

CEAC - Exide Europe

5 à 7 allée des pierres mayettes 92636 Gennevilliers – France
tel 331 41 21 24 63, fax 331 41 21 27 09, E mail torcheuxl@exide.fr

L. Solarino, N. Penazzi, M. Maja

DSMIC, Politecnico di Torino

Cette présentation a pour objet de reporter le développement d'une nouvelle formulation d'acide pour les batteries plomb-acide destinées aux applications photovoltaïques.

En particulier, les petits systèmes Photovoltaïques pour les populations rurales des pays en voie de développement nécessitent des batteries plomb acide à bas coûts présentant des performances très améliorées par rapport aux batteries standards utilisées.

La nouvelle formulation d'électrolyte développée est un mélange d'acide sulfurique, de silice colloïdale et d'acide phosphorique. La silice colloïdale présente la particularité d'être utilisée à basse concentration (<5%) dans le but de supprimer les phénomènes de stratification tout en conservant une technologie classique de fabrication des batteries. Une faible quantité d'acide phosphorique est également incorporé pour améliorer l'évolution texturale du dioxyde de plomb en cyclage et ainsi retarder le phénomène de "ramollissement" en cyclage.

Il est montré que la durée de vie en cyclage des batteries prototypes utilisant la nouvelle formulation d'électrolyte présente une amélioration remarquable par rapport aux produits existants. Ces résultats sont expliqués par le meilleur contrôle des paramètres texturaux de la phase cristalline β -PbO₂ en cyclage et par une meilleure homogénéité des processus réversibles sur les deux polarités.

Mots clef : batteries plomb acide , silice colloïdale, stratification, acide phosphorique.

1 – Introduction

Environ les deux tiers des populations rurales dans le monde n'ont pas accès à l'électricité avec peu d'espoir d'être connecté au réseau de leur pays. Les systèmes autonomes d'énergie renouvelable paraissent être la meilleure solution pour fournir de faibles mais vitales quantités d'énergie électrique à ces populations tout en stabilisant les rejets globaux de polluant atmosphériques et de gaz à effet de serre.

Les batteries au plomb représentent à l'heure actuelle l'unique solution technico économique valable pour le stockage d'énergie des ces systèmes, en particulier pour les « Solar Home System » (SHS).

Ce marché émergent « énergie renouvelable » est largement promu par les autorités nationales et mondiales et est en rapide croissance si bien que il pourrait représenter pour les batteries plomb acide plus de 1 milliard d'Euros par an de chiffre d'affaire d'ici 2010.

Les spécificités des batteries plomb acides pour l'application SHS sont :

- Cyclage journalier et saisonnier
- Bas coût, faible maintenance.
- Résistance à la stratification d'acide
- Résistance au phénomène de ramollissement de la matière positive

En prenant en compte ces spécificités, la CEAC a développé une stratégie de développement de nouvelles batteries adaptées à ces applications. Pour ce faire, il a été développé à l'échelle de la cellule électrochimique un nouvel électrolyte destiné à palier les problèmes de stratification d'acide sulfurique et de ramollissement de la matière positive. Ensuite, cet électrolyte a été utilisé dans des batteries produites en grandes séries du type démarrage automobile ; ces batteries étant ensuite testées suivant une méthode normalisée pour l'application photovoltaïque. Ce papier relate les points essentiels de ce développement et reporte les résultats des tests obtenus en fournissant un éclairage sur les mécanismes qui concourent à l'amélioration des performances des batteries plomb acide pour les systèmes d'énergie renouvelables.

2 – Partie expérimentale

Afin de développer de nouvelles formulations d'électrolyte, différentes compositions ont été testées en utilisant des cellules électrochimiques ouvertes et des électrodes industrielles classiques (photo1). Un test de vieillissement accéléré en cyclage a ensuite été réalisé à 40°C, 100% DOD, la recharge étant effectuée à deux coefficients de surcharge - 103% pour simuler une dégradation par stratification et 115% pour simuler une dégradation par ramollissement de la matière active positive (« softening »). Différents additifs dans l'électrolyte ont été testés :

a) silice colloïdale à 2%, 4% et 6%, cet additif ayant pour but de réduire le phénomène de stratification d'acide et d'homogénéiser les processus d'échange entre les électrodes . b) l'acide ortho-phosphorique à 2.2% ; cet additif bien connu ayant pour but de freiner le processus de ramollissement de la matière positive en cyclage en diminuant la dérive texturale des cristaux de B-PbO₂ ou PbSO₄.. c) L'acide perfluoro-alkyl-sulfonic à 0.1%, (Forafac 1033D), d) Le polyvinyl pyrrolidone à 0.2% (PVP), e) l'additif X à 1%; ces derniers additifs ayant également pour but de ralentir le processus de ramollissement de la matière positive en cyclage.

Photo 1 : Cellules de test des additifs

L'évaluation de l'effet des additifs a été mesurée grâce à l'évolution de la capacité des électrodes en cyclage et par l'analyse "post mortem" des électrodes en utilisant la diffraction des rayons X (INEL CPS 120) et des mesures de surface spécifique (Coulter SA3100)

Après détermination des potentialités de chaque additif et après le test de combinaison des meilleurs additifs, une nouvelle formulation d'électrolyte a été calculée en respectant les équilibres acido-basiques de l'électrolyte classique. Ce nouvel électrolyte a ensuite été testé dans les batteries automobiles références suivantes donnant les appellations **BP1, BP2 & BP3** :

- **REF1** standard automobile, plaques fines, technologie continue laminée expansée tout calcium
- **REF2** automobile renforcé, plaques épaisses, technologie gravitaire hybride + séparateur renforcé
- **REF3** automobile renforcé, plaques fines, techno. laminée expansée calcium + séparateur renforcé

Ces batteries ont toutes été testées selon la norme de cyclage pour application photovoltaïque NFC58-510. 4 périodes de la norme ont été effectuées et les batteries ont été démontées et analysées afin de mieux comprendre les comportements électriques observés.

3 – Résultats et discussion

Les résultats obtenus à partir des tests en cellule ont montrés que seuls la silice colloïdale et l'acide phosphorique dans l'électrolyte présentent une interaction avec le comportement des électrodes en cyclage. Les résultats de l'analyse de la matière active positive (ma+) après cyclage sont reportés dans le tableau 1.

• la silice colloïdale joue un rôle positif sur la stratification d'acide et donc sur le comportement électrique des électrodes dès 4% dans l'électrolyte bien que la surface spécifique de la matière active positive semble être diminuée en présence d'un tel additif (1-2 m²/g après cyclage au lieu de 3-4 m²/g en présence de l'électrolyte référence). De plus une augmentation de la taille des cristallite de PbO₂ est observée par XRD particulièrement lorsque la surcharge est importante. Ce résultat indique un possible effet textural négatif de la silice colloïdale sur les performance en cyclage de la matière active positive. Malgré cela, une étude électrochimique complète (voir poster des même auteurs) n'a pas montré que la silice influait sur la cinétique des réactions qui intéressent la réduction du PbO₂ et l'oxydation du PbSO₄.

• L'acide phosphorique ajouté à 2.2% dans l'électrolyte ne montre pas d'influence sur la stratification d'acide mais montre sans ambiguïté que l'augmentation de la taille des cristallite de PbO₂ est retardée en présence de cet additif et que la surface spécifique de la matière positive reste élevée et typique d'une matière active positive ayant peu travaillée. De la même manière que pour la silice colloïdale une étude électrochimique du rôle de cet additif (voir poster) a été entreprise et montre une influence importante de l'acide phosphorique sur la cinétique d'oxydation du PbSO₄ et sur la morphologie des cristallites de PbO₂ obtenues.

Ma+ non cyclée	S BET= 6m ² /g	PbO ₂ crist. = 800Å	Cyclage surcharge 115 %	
	Cyclage surcharge 103 %			
Ma+ cyclée électrolyte ref.	S BET= 3 m ² /g	PbO ₂ crist. = 1400Å	S BET= 4 m ² /g	PbO ₂ crist. = 1147Å
Ma+ cyclée électrolyte ref + silice 4%	S BET= 1.5 m ² /g	PbO ₂ crist. = 1400Å	S BET= 1.85 m ² /g	PbO ₂ crist. = 1500Å
Ma+ cyclée électrolyte ref + H ₃ PO ₄ 2.2%	S BET= 5.2 m ² /g	PbO ₂ crist. = 900Å	S BET= 5.8 m ² /g	PbO ₂ crist. = 777Å
Ma+ cyclée électrolyte ref + silice 4% + H ₃ PO ₄ 2.2%	S BET= 5.2 m ² /g	PbO ₂ crist. = 900Å	S BET= 5.8 m ² /g	PbO ₂ crist. = 777Å

Tableau 1

A partir de ces résultats il a été testé l'effet combiné de la silice colloïdale à 4% et de l'acide phosphorique à 2.2 % dans l'électrolyte. Les résultats des tests électriques sont reportés sur les figures 1&2 et les résultats d'analyse dans le tableau 1.

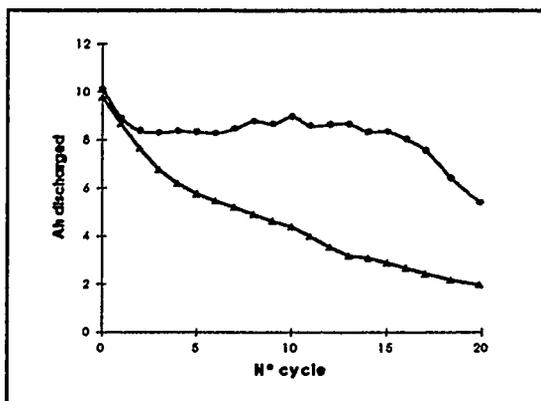


Figure 1 : Test de cyclage accéléré avec surcharge 103 % (▲- Référence, ●- Silice 4% + H₃PO₄ 2.2 %)

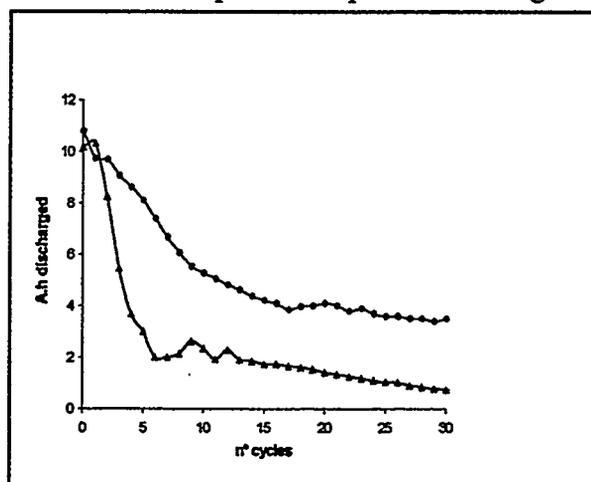


Figure 2 : Test de cyclage accéléré avec surcharge 115 % (▲- Référence, ●- Silice 4% + H₃PO₄ 2.2 %)

Cette combinaison montre une amélioration sensible du comportement électrique des électrodes qui est confirmée par les valeurs des paramètres texturaux obtenues après cyclage. Il est particulièrement remarqué que l'effet négatif de la silice colloïdale sur le ramollissement de la matière active positive est sur compensé par l'effet de l'acide phosphorique.

Le nouvel électrolyte développé composé d'acide sulfurique + silice colloïdale 4% + acide phosphorique 2.2% a été ensuite testé en batteries réelles avec la procédure de cyclage NFC58-510.

Le suivi de la tension d'une batterie référence (Ref1) et d'une batterie du même type utilisant le nouvel électrolyte (BP1) est présenté pour une période de test sur la figure 3.

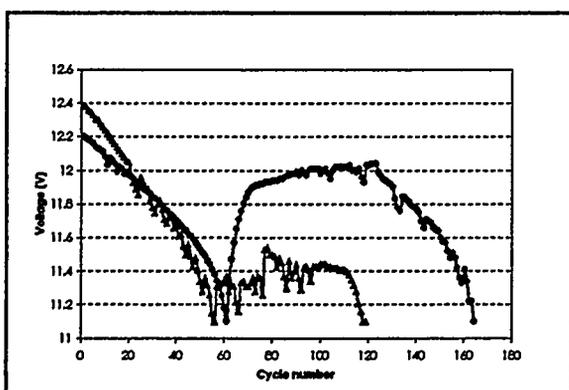


Figure 3 : Evolution de la tension lors de la première période de cyclage NFC58-510 (▲- REF1, ● BP1= REF1 + Silice 4% + H₃PO₄ 2.2 %)

A partir de ces résultats il est constaté que la batterie utilisant la nouvelle formulation d'électrolyte donne de meilleurs résultats en terme de nombre de cycles effectués. En particulier, la déclinaison de la tension durant la première phase de cyclage est moins importante en présence du nouvel électrolyte, également, la reprise de charge dans la deuxième phase est supérieure dans ce cas. Ces observations traduisent une meilleure homogénéité des réactions électrochimiques sur les électrodes.

Le tableau 2 présente un état complet des résultats obtenus après 4 périodes de la norme NFC sur les batteries automobiles renforcées avec ou sans nouvelle formulation d'électrolyte.

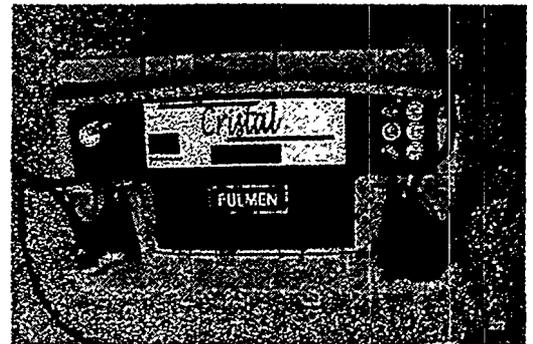
	REF2	BP2	REF3	BP3
Nombre de cycles effectués	295	359	338	539
Perte de capacité %	62	38	53	32
taille des cristallites PbO ₂ (Å)	849	492	581	508
S BET électrode positive (m ² /g)	1.34	5.41	1.08	4.88
% sulfate haut de plaque	2.2	2.4	2.1	4.0
% sulfate bas de plaque	24.1	2.6	24.5	4.0
Consommation en eau (g/cycle)	1.98	1.97	0.94	0.93
Mode de défaillance	softening + stratification	assèchement	softening + stratification	Non atteint

Tableau 2

Il est montré dans le tableau 2 que le nombre de cycles atteint en présence de la nouvelle formulation d'électrolyte est supérieur aux batteries référence. Pour les batteries utilisant ce nouvel électrolyte cette observation est liée avec un maintien de la tailles des cristallites PbO₂ vers 500 Å et un maintien de la surface spécifique de la matière active positive vers 5 m²/g. De plus, l'analyse chimique de la sulfatation montre que dans le cas de la nouvelle formulation, la sulfatation irréversible observée généralement dans la partie inférieure des électrodes du fait de la stratification d'acide est pratiquement inhibée. Egalement, l'utilisation d'alliage positifs Pb-Ca-Sn permet de retarder significativement la défaillance des batteries par assèchement.

4 – Conclusions

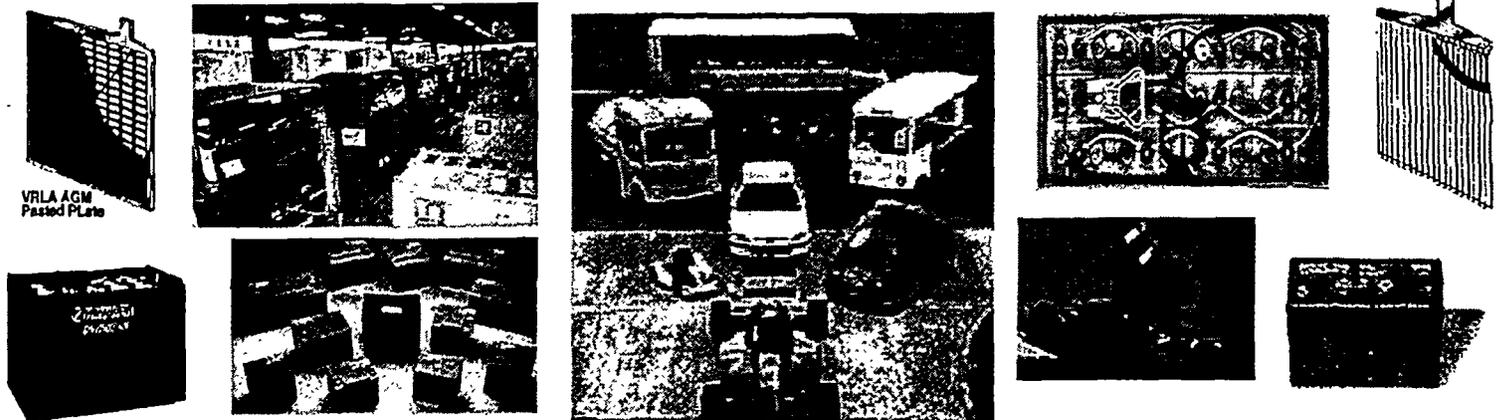
En conclusion à ce travail, la nouvelle formulation d'acide développée et brevetée par CEAC incluant 4% silice colloïdale + 2.2% d'acide phosphorique permet un accroissement très significatif de la durée de vie en cyclage des batteries plomb acide automobile pour les applications du type « Solar Home Systeme ». Cette durée de vie sur le terrain est alors maintenant estimée à environ 5 ans contre 2 à 3 ans actuellement pour les batteries automobiles renforcées pour ces applications. L'utilisation de batteries automobiles fabriquées en grandes séries avec des procédés continus permet également de faire chuter le coût du kWh restitué aux utilisateurs en dessous de 1FF.



Remerciements : Les auteurs remercient la communauté Européenne pour son soutien financier (contrat n° JOR3-CT98-0203) ainsi que les partenaires du projet GENEC, BP-Solarex, TTA

References

- International Energy Agency Report 1-07 :1999.
- E. Lorenzo, Renewable Energy World, March-April 2000 p47-51.
- P. Lailler, F. Zaninotto, S. Nivet, L. Torcheux, J.F. Sarrau, J.P. Vaurijoux, D. Devilliers, Journal of Power Sources 78 (1999) 204-213.
- L. Torcheux, C. Rouvet, J.P. Vaurijoux Journal of Power Sources 78 (1999) 147-155.
- E. Meissner, Journal of Power Sources 78 (1999) 99-114.



UTILISATION DES BATTERIES PLOMB ACIDE POUR LES APPLICATIONS DE TRACTION DE TYPE VEHICULE ELECTRIQUE OU VEHICULE HYBRIDE

JP Smaha, G Lavoine, P Lenain
HAWKER SA

Introduction

Les batteries plomb acide sont utilisées, depuis de nombreuses années, avec succès pour les applications de traction industrielle du type chariot élévateur, locotracteur, auto laveuse...

Le faible coût, comparé aux autres technologies, et la robustesse des batteries plomb ont permis, plus récemment, d'élargir le champ d'utilisation à des applications grands publics telles que les bus, les camions de ramassage des ordures ménagères, véhicules de loisir ou encore la navigation fluviale.

Un grand nombre de technologies de batteries plomb-acide existe, mais il est important de choisir correctement la batterie, en fonction du type d'application.

L'évolution récente des batteries étanches, à recombinaison de gaz, à électrolyte gélifié ou absorbé dans le séparateur permet d'offrir une large gamme de solutions techniques, applicables aux véhicules purement électriques ou hybrides.

Les batteries à technologie plomb pur, de conception interne originale, répondent parfaitement aux exigences d'un véhicule hybride (véhicule personnel ou « lourd » de type tramway par exemple). En effet, elles sont capables, non seulement, de délivrer une forte puissance, mais aussi d'accepter de forts courants de recharge à températures basses ou élevées tout en offrant un nombre de cycles élevé.

Nous vous proposons une revue des différentes technologies plomb-acide existantes et des applications possibles qui leur sont associées.

On distingue deux catégories de véhicules électriques :

- les véhicules utilitaires.
- les véhicules de loisir.

Ils peuvent être purement électriques ou hybrides.

Le tableau suivant indique pour chacune de ces deux catégories les applications les plus répandues :

	Utilitaires	Loisir
Véhicules lourds	<ul style="list-style-type: none"> - Bus - Camions poubelle - Tramways - etc... 	
Véhicules légers :	<ul style="list-style-type: none"> - fourgonnettes - flotte de véhicules de service (nettoyage urbain...) - etc 	<ul style="list-style-type: none"> - scooters - voitures de golf - bateaux - kartings - etc

- Les véhicules lourds nécessitent une grande énergie embarquée de la part des accumulateurs.

L'aspect puissance disponible n'est pas le facteur limitant étant donné qu'il n'est pas demandé à ces véhicules des niveaux d'accélération élevés.

- Les véhicules légers à contrario requièrent un compromis entre l'autonomie désirée (énergie embarquée) et des performances suffisantes pour s'insérer dans la circulation urbaine (puissance disponible).

- Les véhicules hybrides nécessitent une puissance importante de la part des batteries pour répondre aux demandes d'accélération.

La partie énergétique est assurée en majeure partie par le système de propulsion principal (moteur thermique, alimenté par caténaire...)

Parmi tous les couples électrochimiques existants, trois sont principalement utilisés sur les véhicules électriques. Il s'agit de :

- Plomb-acide.
- Nickel-cadmium
- Nickel-métal hydride.

Il est à noter qu'à ce jour, la majorité des véhicules utilisent le plomb acide comme source d'énergie et qu'au niveau de l'industrialisation, seuls le Plomb-acide et le Nickel-cadmium ont atteint leur maturité.

Les caractéristiques principales des différents couples sont repris dans le tableau suivant : [1]

	Energie (Wh/kg)		Puissance (W/kg)	
	Actuellement	Futur	Actuellement	Futur
Pb-acide	35	55	200	450
Ni-Cd	40	57	175	200
Ni-MH	70	120	150	220

Le tableau suivant prend en compte l'aspect économique en fonction des durées de vie optimales : [1]

	Nombre de cycles optimal	Euro/kWh	Euro/kWh/cycle
Pb-acide	1 800	125	0,07
Ni-Cd	2 000	600	0,3
Ni-MH	2 200	540	0,25

Les avantages et inconvénients de ces 3 couples sont les suivants : [2]

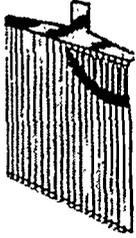
	Avantages	Inconvénients
Pb-acide	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne cyclabilité - Grande disponibilité de la matière première - Bonne puissance massique - Bonne acceptation de charge même à température élevée - Technologie étanche étendue - Charge rapide possible - Recyclage >96% - Coût au kWh bas 	<ul style="list-style-type: none"> - énergie massique moyenne - puissance fonction de l'état de charge - performances moyennes à très basse température (< -10°C)
Ni-Cd	<ul style="list-style-type: none"> - grande cyclabilité - puissance élevée après décharge partielle - très bonnes performances à basse température (<0°C) - charge rapide possible 	<ul style="list-style-type: none"> - matière première peu disponible - recyclage peu étendu - acceptation de charge faible à hautes températures (>35°C) - gamme très limitée en étanche - effet mémoire - coût élevé
Ni-MH	<ul style="list-style-type: none"> - densité d'énergie élevée - bonne puissance disponible - bonnes performances à basse température 	<ul style="list-style-type: none"> - matière première très rare - très sensible aux températures élevées - coût élevé

Ces tableaux montrent que la solution plomb-acide est viable techniquement et économiquement, elle peut ainsi être utilisée pour les applications mentionnées ci-après :

	Electrolyte	Plomb ouvert	Plomb étanche		
		Liquide	Gel	absorbé	
	Electrode positive	Tubulaire	Tubulaire	Alliage	Plomb pur
Utilitaires	Purement électrique	OUI	OUI	OUI	-
	Hybride	-	-	-	OUI
Loisir	Purement électrique	-	OUI	OUI	OUI
	Hybride	-	-	-	OUI

I°) BATTERIES PLOMB OUVERT TUBULAIRES

Cette technologie concerne la construction des plaques positives. Ces plaques sont constituées d'épines coulées sous pression permettant une résistance accrue à la corrosion et une bonne conductibilité du courant. La matière active est fermement maintenue autour des épines par l'utilisation d'une gaine.



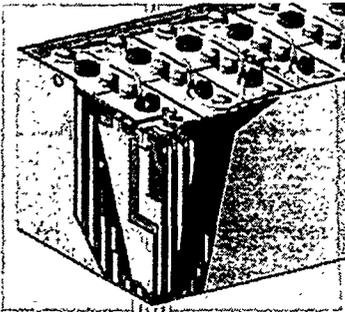
Ces batteries sont dites « ouvertes » et nécessitent une remise en eau régulière.

Les fréquences de remplissage peuvent être diminuées, par l'utilisation d'un brassage de l'électrolyte, pneumatique ou électrique permettant une diminution sensible du coefficient de recharge, donc de la consommation d'eau.

Enfin, l'utilisation d'un système de remplissage centralisé permet de faciliter le remplissage.

Cette technologie est parfaitement adaptée aux véhicules lourds de par la possibilité d'embarquer des capacités élevées. D'autre part, un système de charge adapté permet d'obtenir une recharge complète en 6 heures.

Enfin, la robustesse de cette technologie permet d'atteindre une durée de vie, en utilisation, de l'ordre de 1500 cycles soit environ 50 000 km.



II°) BATTERIES ETANCHES

Principe de la recombinaison

Lorsqu'un courant de charge circule dans un accumulateur conventionnel (plomb ouvert) entièrement chargé, l'électrolyse de l'eau dégage de l'oxygène sur la plaque positive et de l'hydrogène sur la plaque négative. Il en résulte une perte d'eau qu'il faut compenser par un appoint régulier.

Toutefois la production d'oxygène et d'hydrogène n'a pas lieu au même moment. La plaque positive dégage l'oxygène avant que la plaque négative ne dégage l'hydrogène. Au moment où l'oxygène se dégage sur la plaque positive, une importante quantité de plomb spongieux fortement actif est présente sur la plaque négative avant que celle-ci ne commence à dégager l'hydrogène. L'oxygène peut donc être transporté vers la plaque négative, ces conditions étant idéales pour une réaction rapide entraînant la production d'eau.

Le courant qui traverse la plaque négative est à l'origine de cette réaction au lieu de la production d'hydrogène qui se produirait dans un accumulateur ouvert. On appelle ce processus "recombinaison de gaz". S'il est correctement étudié, un accumulateur peut atteindre un taux de recombinaison de gaz supérieur à 98 %. La construction des accumulateurs à recombinaison de gaz peut comporter des séparateurs en microfibrilles de verre absorbant l'acide (AGM) ou de l'électrolyte gélifié (GEL). Pour arriver à un taux satisfaisant de recombinaison de gaz, il faut établir un passage entre les plaques positives et négatives. Grâce à ce passage, l'oxygène peut circuler de la plaque positive à la négative où il réagit avec le plomb spongieux actif.

Les batteries dites « étanches » sont équipées d'une valve de sécurité qui permet un échappement éventuel de gaz, en cas de surcharge accidentelle. Les valves de ces éléments doivent avoir un domaine d'ouverture et de fermeture à faible tolérance permettant une circulation interne efficace de l'oxygène. Cette conception permet d'obtenir un taux de recombinaison élevé évitant tout problème d'assèchement de l'électrolyte.

Grâce à la circulation interne de l'oxygène et une courbe de charge spéciale, l'émission très réduite d'hydrogène permet une charge décentralisée du véhicule ou l'utilisation d'une salle de charge simplifiée. De ce fait, des économies importantes peuvent être réalisées sur les coûts d'investissement et d'exploitation.

1°) Batteries à plaques tubulaires à électrolyte gélifié.

Dans les accumulateurs de ce type, l'électrolyte est un mélange d'eau, d'acide sulfurique et de bioxyde de silice finement dispersé pour produire un gel. Un brassage vigoureux liquéfie ce mélange thixotropique et permet un remplissage aisé des éléments. Après quelques minutes, le mélange se gélifie et se contracte entraînant la formation de nombreuses fissures au travers desquelles l'oxygène (dégagé par la plaque positive) pourra se diffuser vers la plaque négative. L'électrolyte gélifié empêche non seulement tout risque de fuite d'acide mais aussi surtout toute stratification d'acide en cyclage.

Les batteries étanches, à soupape, à recombinaison de gaz, à électrolyte gélifié, acceptent comme les batteries à électrolyte libre des décharges jusque 80 %.

Associées à des chargeurs spécifiques haute fréquence, elles sont rechargées complètement en 8 heures.

Ce type de technologie réunit les exigences d'une construction étanche avec le design robuste de l'élément à plaques positives tubulaires.

De ce fait, cette technologie est adaptée également aux véhicules lourds mais également aux petits véhicules de loisir ne circulant pas sur la voie publique pour lesquels la demande en puissance n'est pas impérative (voiture de golf, bateaux...).

Dans les conditions optimales d'exploitation, ces batteries peuvent atteindre une durée de vie comparable aux batteries ouvertes.



2°) Batteries à plaques planes à électrolyte absorbé (AGM)

Les électrodes positives de ces accumulateurs sont constituées de grilles planes à oxyde rapporté. Ils utilisent un séparateur spécial (AGM) constitué de microfibrilles de verre rendant sa structure très poreuse qui absorbe l'acide. Un contrôle précis du niveau de saturation et de l'équilibre exact entre la quantité d'électrolyte et la porosité permet d'établir un passage continu pour le transfert de l'oxygène. Les conditions sont donc optimales pour la recombinaison des gaz, et une efficacité supérieure à 98 % peut être atteinte.

Ce type de conception permet par rapport à une conception traditionnelle tubulaire :

- d'augmenter les surfaces d'échange entre électrodes.
- de réduire la résistance interne.

Avec comme conséquences d'obtenir des performances élevées en décharge rapide.

Par ailleurs, la mise en compression des plaques, grâce à la résilience des séparateurs, offre à ce type de technologie une très bonne résistance mécanique (chocs et vibration).

2 types de construction d'électrode plane pour ce type de batterie sont actuellement disponibles :

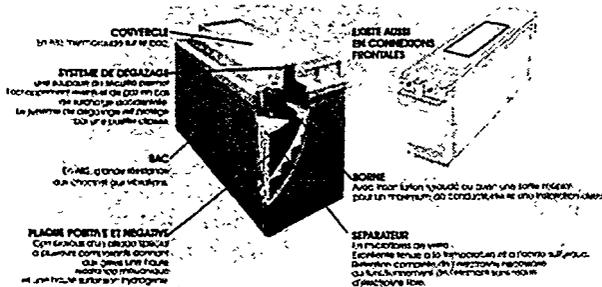
- avec alliage de plomb.
- avec plomb pur.

a°) Alliage de plomb

Les grilles de ces batteries sont coulées sous gravité. Leur épaisseur varie entre 1,8 et 4 mm suivant l'application demandée. Un alliage de grille et une formulation de pâte spécifiques permettent d'obtenir une durée de vie en cycles élevée. Les séparateurs AGM sont de composition particulière et permettent de réduire considérablement la stratification. 8 heures suffisent à la recharge complète.

Le bon compromis entre performances en puissance et en énergie disponible permet l'utilisation de ces batteries pour les applications « véhicules légers ».

Un jeu de batteries permet environ 1000 cycles de charge/décharge soit approximativement 60 000 km.



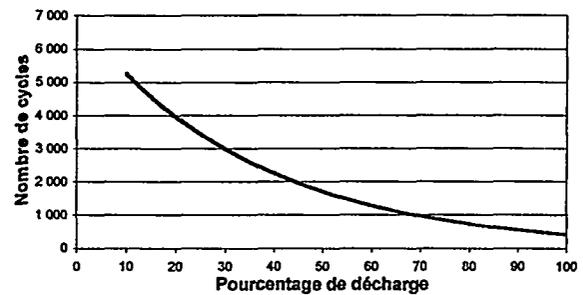
b°) Plomb pur

Le principe des grilles positives est basé sur la fabrication, en continu, d'une bande en plomb pur. Le résultat est l'obtention de grilles, très fines (épaisseur < 1 mm), permettant un nombre de plaques plus important pour un encombrement donné et entraînant donc une surface d'échange élevée.

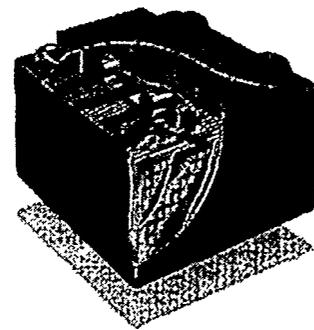
Ces caractéristiques rendent ces batteries parfaitement adaptées aux conditions d'utilisation des véhicules hybrides qu'ils soient série ou parallèle grâce à :

- une durée de vie en cycles élevée dans le domaine des faibles décharges (mode de fonctionnement typique des hybrides).

Cyclabilité du plomb pur



- une résistance interne extrêmement faible permettant de maintenir une tension élevée pendant toute la décharge.
- une acceptation à la recharge rapide très supérieure aux autres technologies : une heure de recharge permet de retrouver un état de charge de 95% après une décharge complète.
- Une acceptation de charge élevée pendant les phases de régénération de courant par freinage, même à haute température (40-50°C)
- une capacité remarquable pour les décharges ultra-rapides permettant de répondre aux sollicitations de pointes de courant lors des accélérations du véhicule sans entraîner des chutes de tension importantes.



Comparatif technologies plomb-acide / applications

	Plomb ouvert	Etanches à soupape à recombinaison de gaz		
				
Plaques positives	Tubulaires avec épines coulées sous pression pour une résistance accrue à la corrosion et une bonne conductibilité du courant	Tubulaires avec épines coulées sous pression pour une résistance accrue à la corrosion et une bonne conductibilité du courant	Planes empâtées, grilles coulées par gravité	Planes fines en plomb pur empâtées grilles réalisées en bandes
Electrolyte	Libre	Gélifié	Absorbé dans le séparateur	Absorbé dans le séparateur
Energie massique wh/kg C ₅	35	30	30	30
Performances en décharge rapide W/kg 2mn	50	45	200	250
Performances en cyclage 80% de décharge en utilisation	15 00	1 500	1 000	500
Aptitude à la recharge rapide	★★★★☆	★★★★☆	★★★★☆	★★★★★
Tenue mécanique	★★★★★	★★★★★	★★★★☆	★★★★☆
Facilité d'entretien	★★★★☆	★★★★★	★★★★★	★★★★★
Nombre de km pour une application donnée	50 000	50 000	60 000	2 ans
Applications	Véhicules lourds : Bus, camions ramassage ordures ménagères...	Véhicules lourds : Bus, camions ramassage ordures ménagères Véhicules de loisirs : Voiture golf...	Véhicules légers et de loisir : Voiturettes, Golf cars, kartings, bateaux...	Véhicules hybrides Bus, tramways... Véhicules légers et de loisir : Voiturettes, Golf cars, kartings, bateaux...

Conclusion

L'expérience acquise dans le domaine de la traction électrique mais aussi de la stationnaire, l'évolution des composants de la batterie, l'amélioration de la qualité de charge, la maîtrise des conditions d'exploitation... ont permis d'augmenter la durée de vie des batteries de manière significative.

La durée de vie des batteries dépend de plusieurs facteurs : température, profondeurs de décharge, qualité de charge...

Le nombre de cycle atteint actuellement par les batteries AGM est de l'ordre de 1000 cycles après une décharge de 80%, 1 500 cycles pour les batteries plomb ouvert.

Pour obtenir les meilleurs résultats possibles, il est important de définir et dimensionner correctement la batterie en fonction du type d'application et de considérer la batterie dans un système complet constitué du véhicule, du chargeur, du système de surveillance, des batteries et des conditions d'utilisation.

Pour les applications véhicule électrique, comme pour toute autre application mettant en œuvre des batteries au plomb, il est nécessaire de bien cerner les conditions d'exploitation du véhicule et par conséquent des batteries.

Et ce pour choisir la batterie la mieux adaptée aux exigences pour optimiser les performances électriques et la durée de vie.

La solution batterie plomb acide n'est pas la réponse unique à tous les besoins véhicules électriques notamment pour les véhicules de particuliers mais elle reste actuellement la solution la plus viable économiquement à court et moyen termes pour les applications en flottes captives en milieux industriels ou urbains.

L'amélioration permanente des performances, les quantités existantes de la matière première confortent cet optimisme à plus long terme pour les applications mentionnées ci-dessus.

Références :

[1] San Diego State University www.engineering.sdu.edu/~hev

[2] Batteries for electric vehicle general perspective EVS 11 FLORENCE

SYSTÈMES LITHIUM

À

ÉLECTROLYTES POLYMÈRES

PERFORMANCES ET PERSPECTIVES DES ACCUMULATEURS LITHIUM-POLYMERE

S. Lascaud/ E.Bayet-Vidal
ELECTRICITE DE FRANCE Division R & D
Site des Renardières 77818 Moret sur Loing

M. Deschamps/ F.Huglo / D.Marginedes
BOLLORE
Odet ErguéGabéric 29556 Quimper cedex 9

P.Angot/ M.Barrault/ C.Durand-Schmutz
SCHNEIDER ELECTRIC Centre de recherche A2
38050 Grenoble cedex 9

I-Introduction

Le développement de la traction électrique autonome nécessite la mise au point d'accumulateurs à haute densité d'énergie et de puissance, fiables, exempts d'auxiliaires complexes, à maintenance très faible voire nulle, recyclables et d'un coût réduit. Les accumulateurs Lithium Polymère sont maintenant considérés comme l'une des technologies les plus prometteuses pour répondre au cahier des charges des véhicules électriques. En 1991, Bolloré et Electricité de France ont engagé un programme de recherche sur les accumulateurs à base de lithium métallique et d'électrolyte polymère en films minces. L'approche de ce programme a été de choisir des matériaux commerciaux et de réaliser l'effort de recherche sur la mise au point d'un procédé de fabrication, sans solvant, des films plastiques constitutifs de l'accumulateur. Durant la période 1991-1997, deux points essentiels ont été validés au stade de la recherche.

- 1- Le procédé d'extrusion est avantageux d'un point de vue économique car il permet d'atteindre une grande productivité (réduction des coûts de fabrication) et aussi d'un point de vue environnemental car il ne fait appel à aucun solvant (réduction des contraintes réglementaires). Le procédé mis au point permet de produire des films minces d'électrolyte (polymère avec un sel de lithium) et de cathode (électrolyte avec du carbone et de l'oxyde de vanadium).
- 2- La conception tout solide de l'accumulateur et la stabilité thermique de ses composants jusqu'à 200°C lui confèrent un niveau élevé de sécurité. Des essais comme le court-circuit externe, la perforation, l'écrasement, réalisés sur des éléments de batterie de 10 Wh ont conduits à de simples excursions thermiques ou à un incendie sans explosion lors d'un essai au feu.

Suite à la phase de recherche, une phase de développement a été engagée en 1998 avec comme objectif la réalisation d'un prototype de module de 2 kWh. Bolloré et Electricité de France ont été rejoints par le groupe Schneider Electric afin de développer la connectique interne ainsi que les composants nécessaires à la sécurité, à la gestion électrique et thermique du module et ce, dans une perspective d'industrialisation.

Cette phase de développement est subventionnée par le PREDIT par l'intermédiaire de l'ADEME et du Ministère de l'Education Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Parallèlement au développement, le recyclage de l'accumulateur a été abordé au travers d'un projet de recherche financé dans le cadre du programme Brite Euram par la Communauté Européenne. L'objectif de ce projet est de développer le procédé de récupération du sel de lithium, de l'oxyde de vanadium et du lithium métallique. Le recyclage de ces matériaux onéreux permettra d'atteindre un double objectif économique et environnemental.

Les objectifs de ce projet sont de recycler :

- 80% en masse du lithium métallique contenu dans l'accumulateur
- 80% en masse de l'oxyde de vanadium contenu dans l'accumulateur
- 60% en masse du sel de lithium contenu dans l'accumulateur

et de démontrer la validité du procédé sur une unité pilote de 200 kg/mois.

Sept partenaires de quatre pays européens dont deux centres de recherche sont engagés dans ce projet.

II-Phase de développement : module de 2 kWh

II-1 Objectifs

L'objectif général de cette phase est de réaliser un prototype de module autonome de 2 kWh, incluant sa gestion thermique et électrique, répondant aux critères de sécurité et environnementaux. Les objectifs techniques détaillés sont les suivants:

- | | <u>Cellule</u> | <u>Module</u> |
|-------------------------------------|----------------|---------------|
| • Energie à C/3: | 150 Wh/kg | 120 Wh/kg |
| • Puissance impulsionnelle 80 % DoD | 250 W/kg | 200 W/kg |
| • Cyclabilité à 80% DOD | 700 cycles | 500 cycles |
- Usine pilote opérationnelle
 - Module sécuritaire et recyclable
 - Projection de coût à l'échelle industrielle: 200 Euros/kWh.

II-2 Résultats actuels du développement

Description du système électrochimique

La haute capacité spécifique du lithium métallique, 3860 Ah/kg, et sa facilité de mise en film en font un candidat de choix en tant que matériau d'anode. L'électrolyte est réalisé à partir de polyoxyéthylène (POE) et d'un sel de lithium (LiTFSI). L'absence de réactivité entre l'électrolyte polymère solide (pas de pression de vapeur ou de liquide) et l'anode de lithium évite le recours au surdimensionnement de l'anode de lithium. Toutefois, pour obtenir un bon comportement en puissance, l'accumulateur doit fonctionner à 90°C, température où l'électrolyte polymère a une conductivité de 1 mS/cm. L'électrolyte polymère à base de POE présente aussi l'inconvénient d'être cristallin à température ambiante, ce qui induit des variations de volume lors des cycles thermiques que subit l'accumulateur.

De nombreux travaux ont été conduits en collaboration avec le Laboratoire d'Hétérochimie et de Chimie Macromoléculaire à Montpellier sur la mise au point d'un nouveau type d'électrolyte polymère amorphe à température ambiante et permettant de réduire sensiblement la température de fonctionnement de l'accumulateur. Par ailleurs, lors des phases de recharge de l'accumulateur le lithium est susceptible de se déposer de façon dendritique. Des travaux de recherche avec le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à Palaiseau ont permis de

mettre en évidence un domaine de densité de courant, de temps de charge et de température où le dépôt du lithium s'effectue sous forme compacte tout en maintenant des densités d'énergie et des temps de charge acceptables.

Du fait de la température de fonctionnement à 90°C, les critères de sélection du matériau de cathode étaient une forte capacité massique et une tension maximale proche de 3 V. Le V2O5 est un matériau très économique et déjà recyclable (le V2O5 de haute pureté est un matériau issu du recyclage de déchets de l'industrie). Il affiche une capacité de 240 Ah/kg avec une tension moyenne en décharge de 2.55 V/Li. Une collaboration portant sur l'amélioration de la tenue en cyclage de V2O5 et sur la mise au point d'une classe d'oxyde de vanadium aux performances améliorées est actuellement en cours avec l'Institut des Matériaux de Nantes.

Design des cellules

Des cellules prismatiques ont été conçues et réalisées. Leurs caractéristiques nominales sont décrites en tableau 1.

Masse (kg):	1.22
Volume (l):	1
Capacité nominale (Ah):	68
Energie nominale (Wh):	173
Energie massique (Wh/kg):	142
Energie volumique (Wh/l)	173
Puissance spécifique à 80 % DoD à 1.5 V (W/kg):	317

Tableau 1 : Caractéristiques de cellules Lithium Polymère de 68 Ah.

La figure 1 rapporte le diagramme de Ragone allant du régime C/5 au régime 4C. Au régime C/5 la capacité restituée est de 68 Ah ce qui représente 142 Wh/kg.

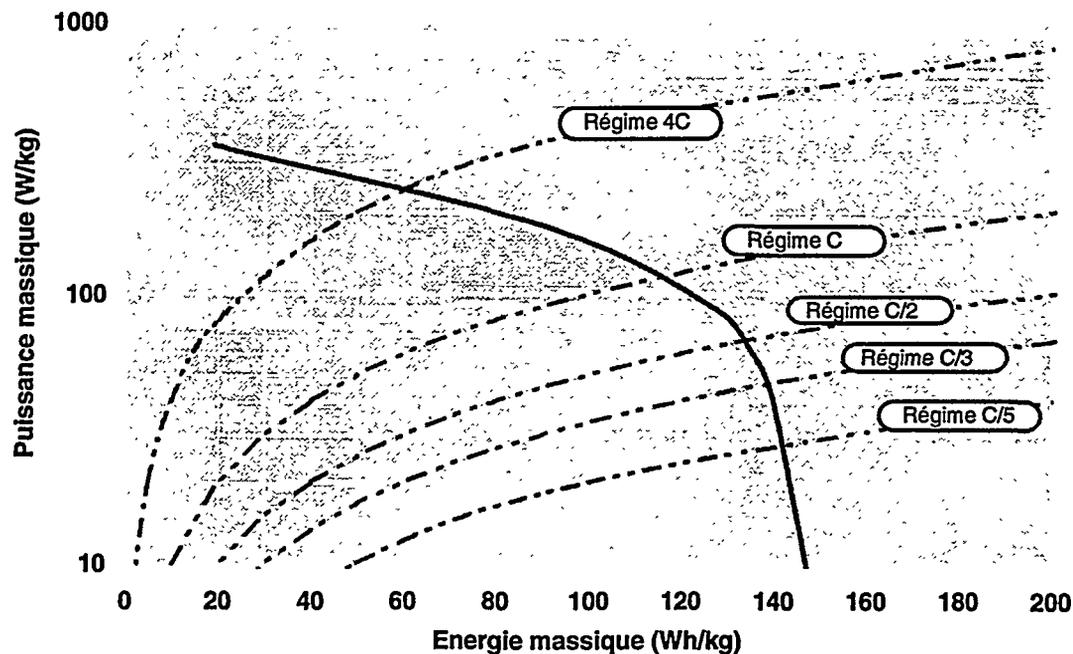


Figure 1: Diagramme de Ragone d'une cellule Lithium Polymère (V2O5/Electrolyte Polymère/Li) de 68 Ah à 90°C

Au régime C, la capacité récupérée est de 75 % de celle obtenue au régime C/5. Le rendement faradique est supérieure à 99% et le rendement énergétique est compris entre 85% et 90%.

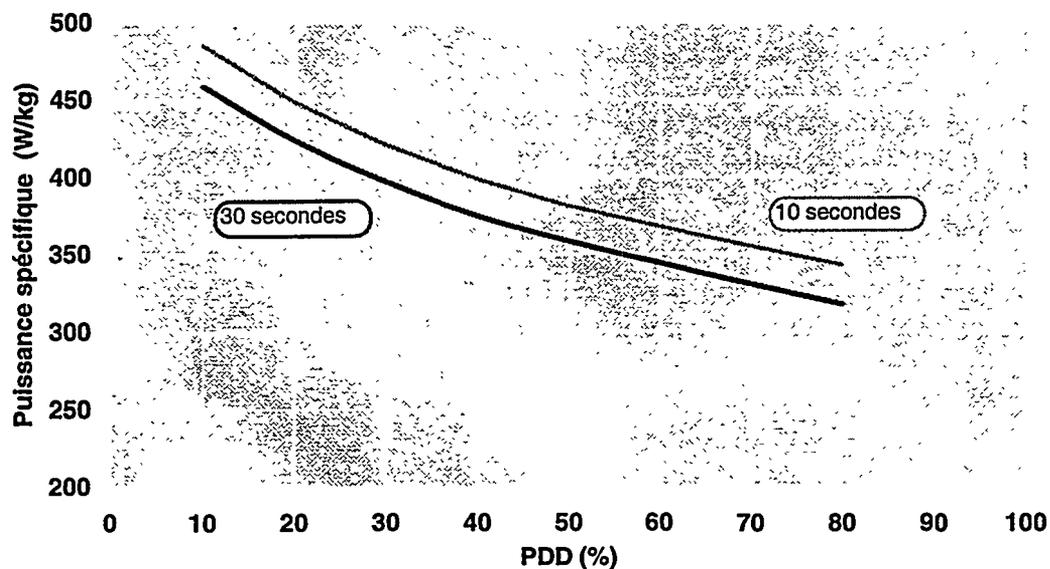


Figure 2 Puissance impulsionnelle en fonction de la profondeur de décharge (PDD) d'une cellule Lithium Polymère (V2O5/Electrolyte Polymère/Li) de 68 Ah à 90°C

Des essais de puissance impulsionnelle ont été réalisés avec des appels de courant durant 30 secondes. La figure 2 rapporte l'évolution de la puissance impulsionnelle en fonction de la profondeur de décharge. A 80% de PDD, la puissance impulsionnelle résiduelle au bout de 30 secondes est supérieure à 300 W/kg. Afin d'obtenir une puissance impulsionnelle sur module supérieure à 200 W/kg en fin de vie il faudrait que la puissance impulsionnelle sur cellule à l'état initial soit supérieure à 400 W/kg. Cet objectif peut être atteint en optimisant la connectique de la cellule et en réduisant l'épaisseur des films. La résistance interne de la cellule est actuellement de 1.4 milliohm et devrait être réduite à 1 milliohm prochainement.

Des essais de durée de vie ont été engagés sur des éléments unitaires de cellule. Plus de 200 cycles ont été obtenus, le cyclage continuant, suivant un profil DST, un temps de charge de 6 heures et une PDD de 80%.

Design du module d'énergie autonome

Le module d'énergie autonome Lithium Polymère a été conçu de telle sorte qu'il n'embarque pas de système de refroidissement. La haute tenue en température des matériaux et la conception de sécurités passives limitent l'incursion en température en cas de défaut interne. Ce module est constitué de 12 cellules de 75 Ah ainsi que d'un système comprenant le chauffage, l'isolation thermique, la régulation du niveau de charge des cellules et les automatismes de contrôle et de commande. Les caractéristiques projetées pour la première génération de module sont rapportées en tableau II.

Masse (kg):	23
Volume (l):	25.2
Capacité nominale (Ah)	75
Tension moyenne (V)	30.6
Energie nominale (kWh):	2.3
Dimension (cm)	18.5 x 34 x 40
Puissance impulsionnelle (30sec.) (kW)	5
Température interne	90°C
Température ambiante	-20°C à +60°C
Autonomie thermique	48 h Tamb.= -20 °C

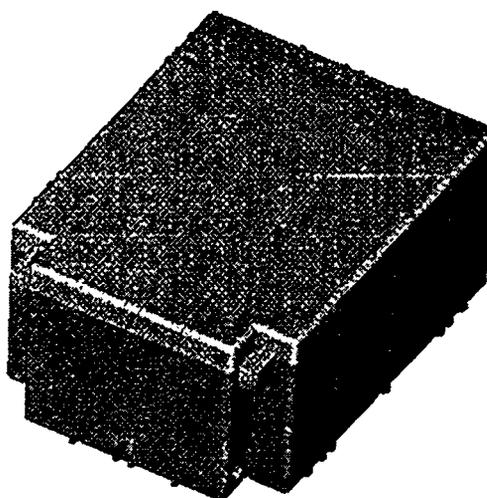


Tableau II : Caractéristiques de la première génération de modules Lithium Polymère

La figure 3 rapporte l'évolution de la tension du module au cours de la décharge. La tension varie entre 42 V (fin de charge) et 24 V (fin de décharge). La tension moyenne est de 30.6 V.

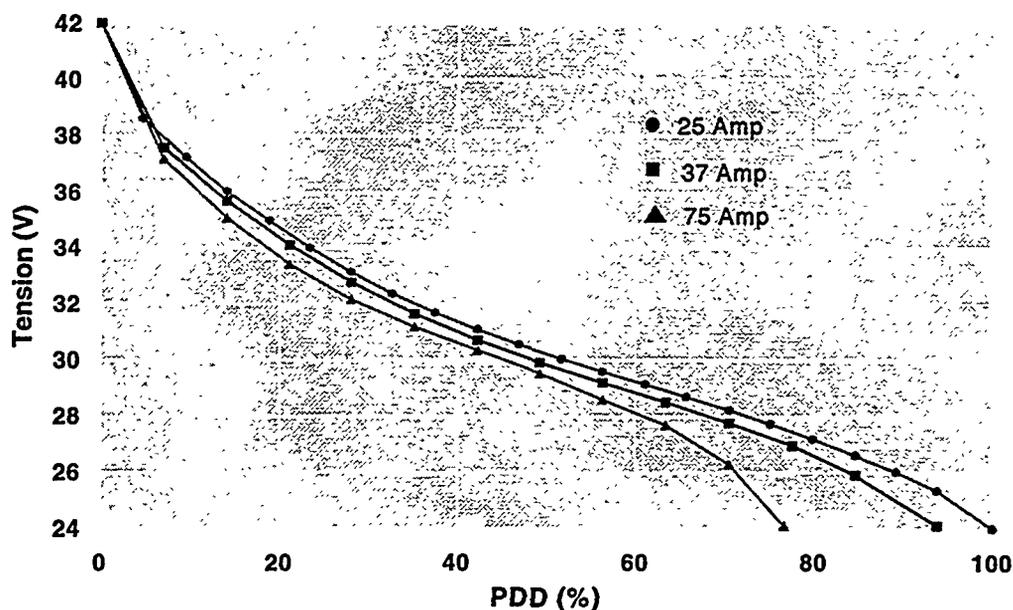


Figure 3 : Evolution de la tension d'un module Lithium Polymère en fonction de la profondeur et du régime de décharge.

III-Phase d'industrialisation

III-1 Objectifs

L'une des principales lignes de conduite du programme a été de prendre en compte dès le début du développement les aspects économiques et industriels. Ainsi, parallèlement au processus de développement, des études d'industrialisation ont été réalisées avec les objectifs suivants :

- Réduire le coût du kWh et atteindre l'objectif de 200 Euros /kWh
- Intégrer dès la conception le recyclage de l'accumulateur

III-2 Avancement de l'industrialisation

Développement du procédé

L'un des facteurs clef de succès pour atteindre les objectifs énoncés est d'optimiser le procédé de fabrication de la manière suivante :

- Le procédé a été automatisé à différents niveaux, en particulier la ligne d'approvisionnement en matière première, la ligne d'assemblage des films. Ces automatisations ont donc permis de réduire, voire d'éliminer, toute intervention humaine pour la manipulation des matières premières.
- Les performances électrochimiques sont directement reliées à certains paramètres de production comme le taux d'humidité lors de la production et l'assemblage des films. De nombreux paramètres susceptibles d'influencer les performances des cellules sont suivis et enregistrés afin de pouvoir établir en cas de défaillance les causes issues du procédé
- Les aspects environnementaux et sécurité sont considérés. L'un des avantages du procédé d'extrusion est de fabriquer des films sans solvant ce qui implique :
 - une optimisation plus rapide des paramètres d'extrusion ;
 - une modification rapide des équipements ;
 - des conditions de fabrication sécuritaires ;
 - un investissement financier réduit.

L'étude et l'ingénierie de l'usine pilote ont été en grande partie réalisées (c.f. figure 4). Celle-ci sera mise en service pendant l'année 2001.

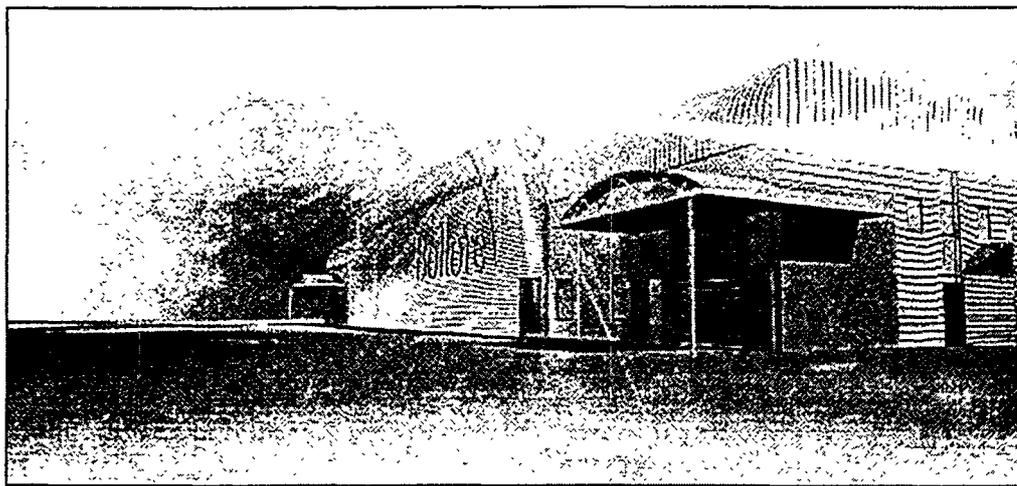


Figure 4 : Vue en image de synthèse de l'usine pilote de fabrication d'accumulateur Lithium Polymère

Développement produit

L'un des facteurs clefs de réalisation des objectifs économiques est de réduire le coût des matériaux qui représentent 50 % du coût total de l'accumulateur. Ainsi les matériaux et composants utilisés dans le module ont été choisis suivants les principes suivants :

- Utiliser la quantité adaptée de matériaux afin d'obtenir les niveaux de performance et de sécurité désirés.

- Utiliser des matériaux commerciaux et recyclables. Ainsi, le choix de l'oxyde de vanadium, utilisé dans l'industrie de la peinture, aura un effet favorable à l'échelle industrielle.
- Mettre en place un procédé de recyclage de l'accumulateur et des rebuts de production des films. Cette démarche entraîne une réduction des coûts d'élimination des déchets et leur valorisation.

IV-Conclusion

Bolloré, EDF et Schneider mènent un projet de développement d'accumulateurs Lithium Polymère qui se traduira en 2001 par la réalisation de plusieurs prototypes de modules autonomes et par la mise en service d'une usine pilote. Pendant les trois années de développement, les progrès réalisés sur le procédé et le produit ont confirmé le haut potentiel de cette technologie pour atteindre les objectifs affichés par l'industrie automobile.

L'approche conjointe produit et procédé a contribué fortement à réaliser les sauts technologiques qui permettront de mettre sur le marché un accumulateur qui créera des ruptures techniques et économiques dans le domaine des véhicules électriques et des applications stationnaires.

La technologie Plastique à ions lithium :
Un outil adapté à la caractérisation In Situ
(Cas de LiCoO_2 par micro-diffraction)

M. Morcrette, Y. Chabre⁺, G. Vaughan^{*}

Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens

⁺Laboratoire de Spectrométrie Physique, UJF Grenoble, B.P.87, 38402 Saint Martin d'Hères

^{}ESRF, 156 Avenue des Martyrs, 38043 Grenoble*

LiCoO_2 est un des matériaux d'électrode positive les plus utilisés dans les batteries commerciales. Or, la désintercalation du lithium induit des changements de phase néfastes à la cyclabilité du matériau au delà de 4,2V en oxydation et il reste à comprendre les changements structuraux qui apparaissent successivement dans la courbe de charge du matériau. Nous avons suivi ces évolutions par diffraction in situ (Fig.1) sur des batteries LiCoO_2/Li plastiques de type Bellcore car cette technologie a montré qu'elle était bien adaptée pour les mesures in situ (diffraction, EXAFS, Mossbauer). Le lithium métallique a aussi l'avantage de pouvoir être utilisé à la fois comme contre-électrode et électrode de référence (contrairement au carbone) ce qui déterminera précisément les potentiels d'apparition des différents phénomènes. De plus, nous avons utilisé la ligne de microdiffraction ID11 de l'ESRF qui possède une taille de faisceau de 0,2mmx0,2mm qui permet d'étudier l'évolution du matériau en l'observant par transmission dans les trous de la grille collectrice de courant; ceci minimise le nombre de constituants participant au diagramme de diffraction. Par ailleurs, le détecteur "image plate" associé à cette ligne permet d'obtenir des diagrammes avec une très grande statistique en des temps de l'ordre de la seconde.

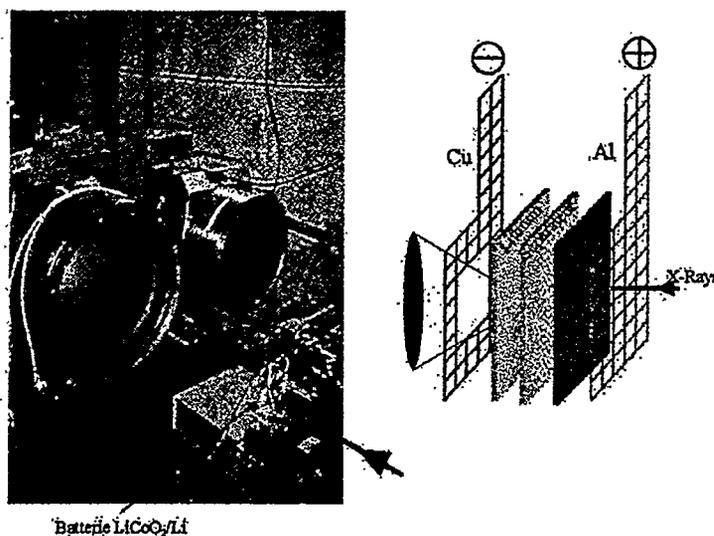


Fig. 1 : Ligne ID11 de l'ESRF, schéma de la configuration de la batterie

Les batteries ont été cyclées en mode potentiostatique intermittent en courant accéléré, ce qui a l'avantage de pouvoir suivre la cinétique des phénomènes tout en conservant une vitesse de cyclage rapide ici correspondant à un régime galvanostatique de C/20. Ces conditions ont permis d'obtenir la courbe chronoampérométrique suivante (Fig. 2).

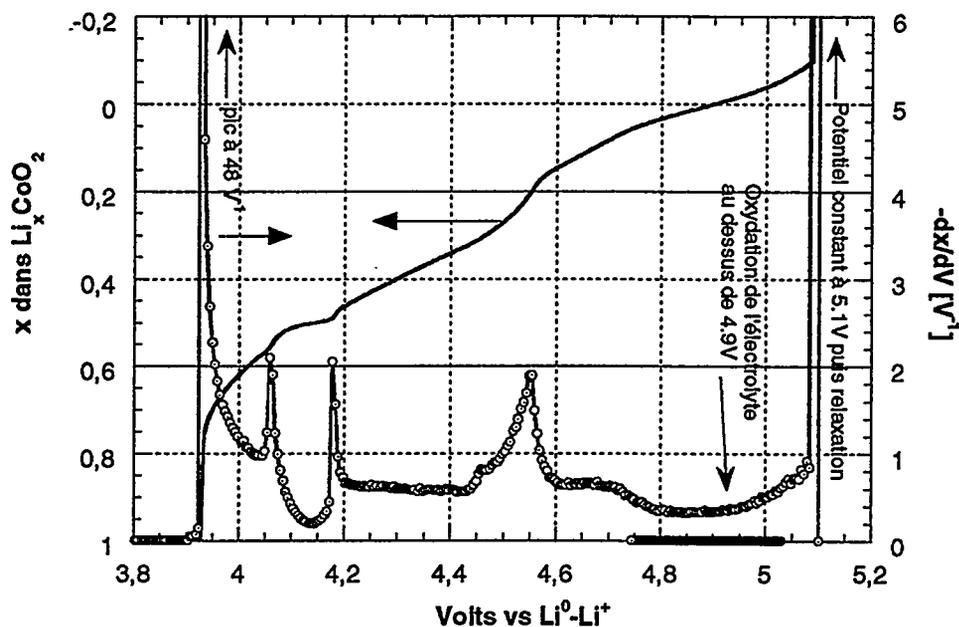


Fig.2 : Désintercalation du lithium de LiCoO_2 en mode potentiostatique intermittent avec un courant de coupure équivalent à C/20

Dans cette courbe de cyclage, nous pouvons distinguer différents processus de désinsertion du lithium (pic de capacité incrémentale à 3,92 V, 4,05 V, 4,18 V et 4,55 V, par exemple). Les diagrammes de diffraction associés à ce cyclage nous ont permis de déterminer la structure des différentes phases ainsi que la nature des transitions de phase. Le nombre de diagrammes de diffraction acquis mais surtout la qualité de ces diagrammes comme l'illustre la figure 3 nous ont permis d'obtenir des affinements Rietvelt de ces différentes phases.

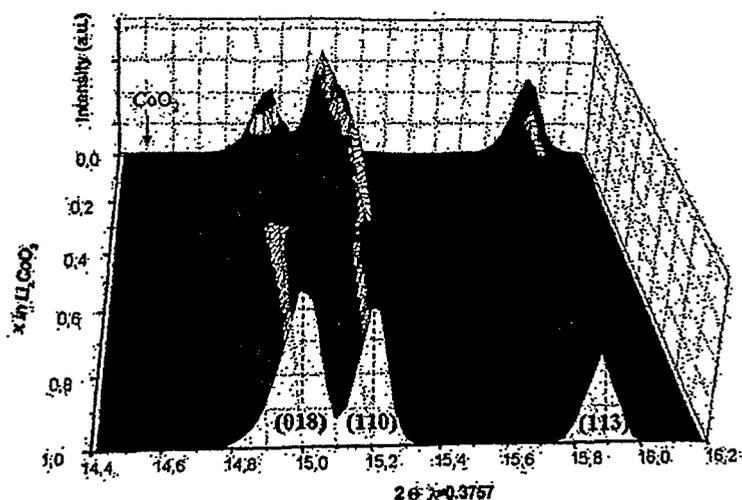
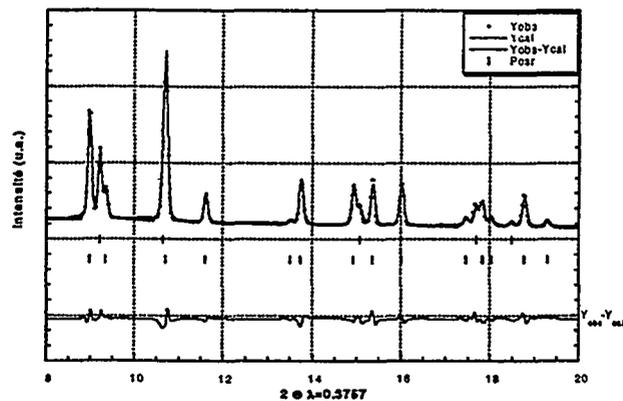
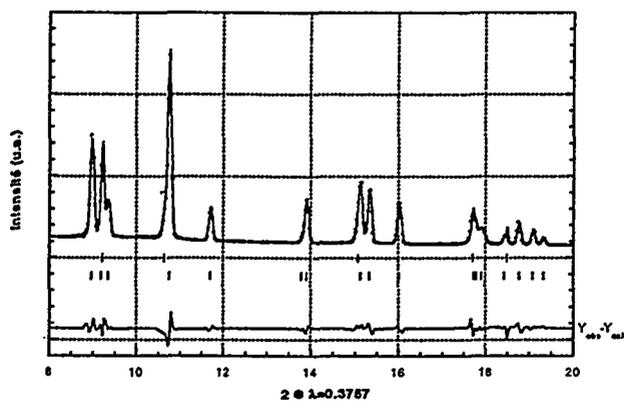


Fig. 3 : Diagrammes de diffraction autour de 15° correspondant à la raie (104) de LiCoO₂

Pour x (dans Li_{1-x}CoO₂) compris entre 1 et 0,64 coexistent les phases R1 et R2 dont l'affinement est présenté sur les Fig 4a et b. A partir de x=0,64 jusqu'à x=0,55 le lithium est desinséré de la phase R2.



	At.	Site	x	y	z	Biso(Å ²)
R-3 m	Li	3a	0	0	0	2,0 (8)
a = 2,815 (1) Å	Co	3b	0	0	0,5	0,5 (1)
c = 14,072 (6) Å	O	3c	0	0	0,238(5)	0,9 (2)

R_{Bragg} 2,83, Rp: 4,48, Rwp: 5,93

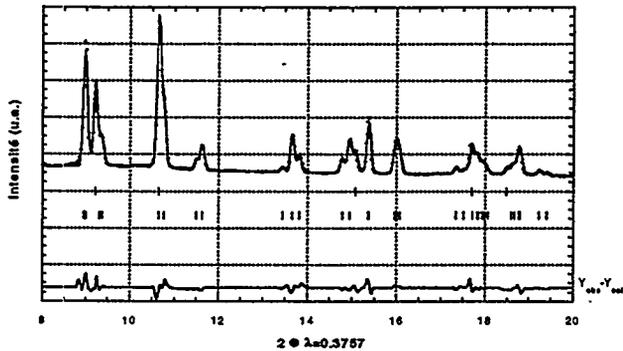
	At.	Site	x	y	z	Biso(Å ²)
R-3 m	Li	3a	0	0	0	1,6
a = 2,810(1) Å	Co	3b	0	0	0,5	0,4 (2)
c = 14,37 (1) Å	O	3c	0	0	0,234(1)	1,2 (5)

R_{Bragg} 6,66, Rp: 8,66, Rwp: 11,15

Fig 4a : Affinement et paramètres structuraux de la phase R1 Fig 4b : Affinement et paramètres structuraux de la phase R2

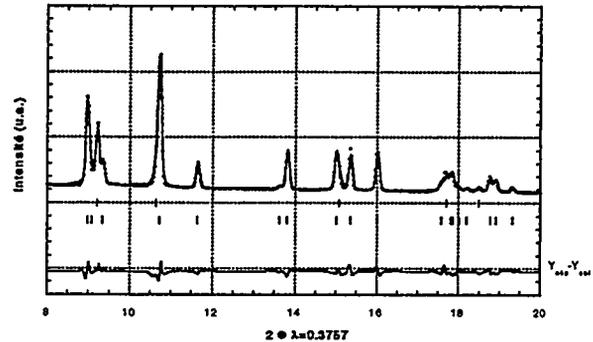
Le pic de capacité incrémentale observé à 4,05V caractérise la transformation du *premier* ordre-entre la phase R2 et une phase monoclinique appelée M1 et dont l'affinement et les paramètres structuraux sont résumés sur la figure 5a. On entre ensuite dans un domaine monophasé jusqu'à 4,18V (x=0,5) au delà duquel le matériau subit une deuxième transformation de phase vers une phase (Fig. 5b) isotype à R2

(nommé R'2). Il est très important de noter que cette transformation de phase correspond non seulement à la limite où le matériau perd complètement ses propriétés de cyclabilité mais aussi au maximum de l'espace inter lamellaire et du volume de maille (Fig.6).



C 2/m	At.	Site	x	y	z	Biso(Å ²)
a=4,866(3) Å	Li	2d	0	0,5	0,5	1,6
b=2,809(2) Å	Co	2a	0	0	0	0,4 (2)
c=5,057(4) Å	O	4i	0,248(4)	1/4	0,248(4)	0,9(3)
β=14,37 (1)						

R_{Bragg} 3,65, Rp: 9,34, Rwp: 10,2



R-3 m	At.	Site	x	y	z	Biso(Å ²)
a=2,8111(1) Å	Li	3a	0	0	0	1,6
	Co	3b	0	0	0,5	0,6 (1)
c=14,24(1) Å	O	3c	0	0	0,2337(6)	0,9(3)

R_{Bragg} 2,83, Rp: 4,48, Rwp: 5,93

Fig 5a : Affinement et paramètres structuraux de la phase M1

Fig 5b : Affinement et paramètres structuraux de la phase R'2

Sur la courbe de capacité incrémentale, on voit que le domaine d'existence de la phase R'2 s'étend jusqu'à 4,6V (x=0,2). Au delà de ce potentiel, une autre phase apparaît dont la structure est difficile à déterminer. Il est en effet possible d'affiner les diagrammes de diffraction pour x soit dans une structure monoclinique C 2/m de paramètre de maille a=4,89 Å, b=2,82 Å, c=9,15 Å β=99,86 soit dans une surstructure rhomboédrique R-3m (a=2,82 Å c=27,01 Å) de paramètre maille de c double de la phase R'2. Sachant que la dernière phase CoO₂ (nommé T1) est elle aussi de structure rhomboédrique (P-3m1) mais d'empilement d'oxygène ABABAB (contrairement à la phase LiCoO₂), il est probable que cette phase intermédiaire soit une intercroissance des phases R'2 et T1. Il reste que ces deux affinements sont de mauvaises qualités et nécessitent un travail complémentaire soit sur la détermination de la phase soit dans la qualité des diagrammes de diffraction enregistrés.

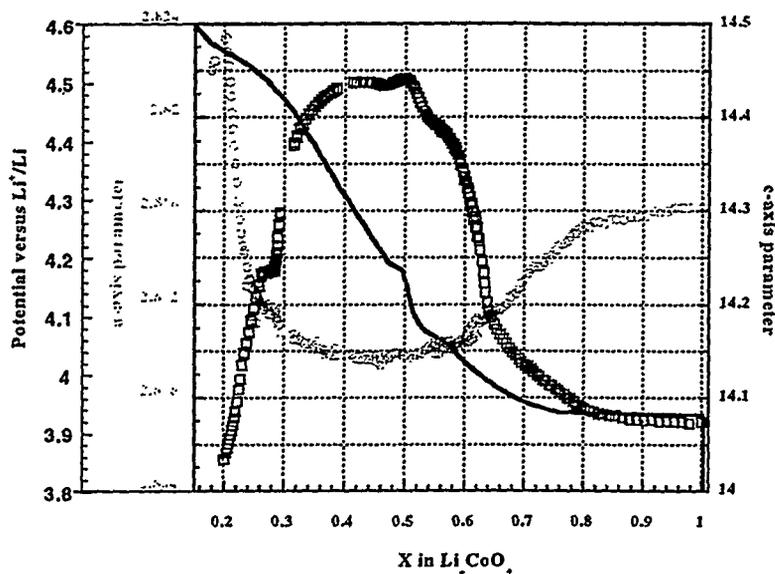
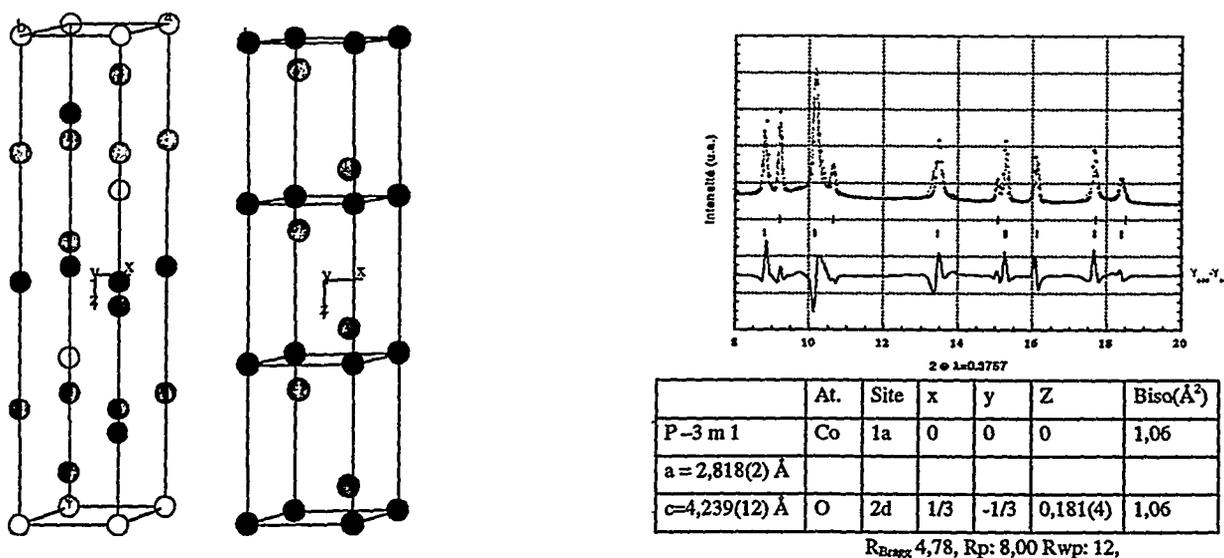


Fig.6 : Variations des paramètres de maille en fonction du taux de désinsertion

Enfin, la phase finale CoO_2 a été affinée dans une structure de type CdI_2 avec des paramètres de maille proche de ceux trouvés par Amatucci et al.¹(Fig.7). Il est important de noter que les pics de type (101) sont très mal décrits. Ils traduisent certainement la présence de défauts d'empilement dû à la transformation de l'empilement compact d'oxygène. L'affinement avec deux phases différentes de type CdI_2 ² ne permet d'améliorer le résultat.



R1 (bleu=Co, jaune=Li, rouge=O) T1 Fig. 7 : Affinement Rietvelt et paramètres structuraux de la phase T1

¹ G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein J. Electrochem. Soc. 139, 2091 (1992)

² J.M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel, G. Amatucci J. Solid State Chem. 147, 410-420 (1999)

Réseaux de polyméthacrylonitrile plastifiés, pour batterie lithium-ion polymère.

F. Alloin, J. Saunier, J-P Bélières, M. Marechal et J-Y Sanchez

LEPMI, Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, UMR 5631 CNRS-INPG, associée à l'UJF, BP.75. 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex.

Abstract :

Une nouvelle famille d'électrolytes polymères "plastifiés" à base de polyméthacrylonitrile est proposée. Les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de ces électrolytes, destinés à des applications "basse température", ont été évaluées en présence d'électrolytes organiques liquides. Les conductivités et nombres de transport ont été déterminées, la stabilité électrochimique a fait l'objet d'une étude approfondie par voltampérométrie. Afin d'apprécier la qualité des interactions sel/polymère des complexes polymère/sel sans solvant ont été préparés. Une étude par spectroscopie IR de complexes polymère/sel a permis de mettre en évidence la solvation du cation lithium par les groupes nitriles.

Introduction

Depuis une dizaine d'années, les études sur de nouveaux générateurs rechargeables sont en pleine expansion. Ces systèmes doivent présenter de hautes énergie et puissance spécifiques, ainsi qu'une durée de vie importante, ce qui impose une recherche de pointe sur de nouveaux matériaux tant pour l'électrolyte que pour les électrodes.

L'électrolyte utilisé comporte toujours un polymère qui assure une fonction de séparateur entre les électrodes. Celui-ci peut être microporeux et électrochimiquement passif tant au niveau de la conduction que de la réaction électrochimique. Mais le polymère peut exercer des fonctions de solvation vis à vis des sels de lithium utilisés; dans ce dernier cas nous préférons parler d'électrolyte polymère "plastifié" ou gélifié plutôt que d'électrolyte hybride.

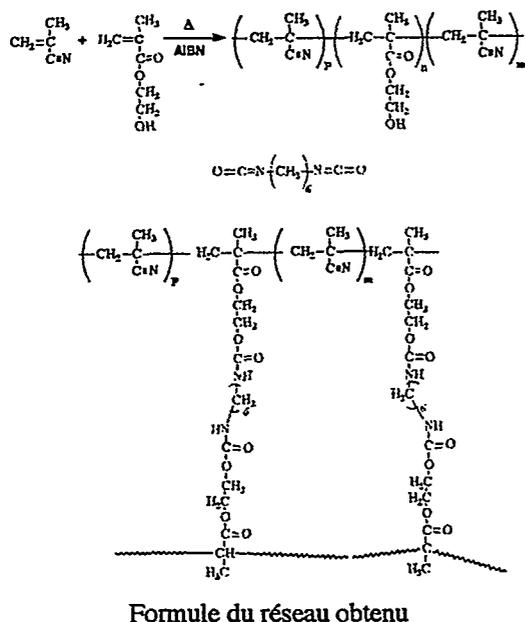
Nous avons mis au point un nouvel électrolyte polymère "plastifié", à base de polyméthacrylonitrile, PMAN. La séquence polyméthacrylonitrile présente comme avantage le fort moment dipolaire, conféré par sa fonction nitrile, qui lui permet de bonnes interactions avec le sel de lithium et les solvants organiques utilisés. Contrairement au polyacrylonitrile qui donne lors de sa décomposition un dégagement de HCN, le PMAN se dégrade par dépolymérisation, en restituant le monomère. Le polyméthacrylonitrile ayant de fortes interactions

avec les solvants peut facilement être mise en forme sous forme d'un film par dissolution dans l'acétone. Malheureusement, le polyméthacrylonitrile, même de haute masse, est soluble dans les solvants usuellement utilisés dans les batteries. Il ne peut donc pas être utilisé tel quel et nous avons de ce fait synthétisé des copolymères à base de polyméthacrylonitrile comprenant une fonction permettant une post-réticulation.

Obtention des copolymères

Nous avons associé au méthacrylonitrile -MAN- des comonomères à fonction méthacrylique, de réactivité proche de celle du MAN, afin d'obtenir des copolymères à tendance statistique. Différents comonomères ayant une fonction réticulable ont été testés comme l'hydroxyéthylméthacrylate, HEMA, ainsi que le glycidyl méthacrylate. Nous ne présenterons ici que les résultats obtenus pour les copolymères méthacrylonitrile /hydroxyméthacrylate. La réaction de polymérisation radicalaire a lieu en masse à 70°C en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN). Nous obtenons des rendements compris entre 20 et 30%. Ces derniers pourraient être améliorés en réalisant des polymérisations en émulsion. La composition des différents copolymères a été déterminée par RMN du proton. Cette étude montre

une meilleure incorporation de l'HEMA. La réticulation de ces membranes se fait par polycondensation entre les fonctions alcool et un diisocyanate sous atmosphère d'argon.



Caractérisations physico-chimiques

Calorimétrie différentielle à balayage

Les différents matériaux élaborés sont amorphes, l'ajout de motifs HEMA provoquant une plastification interne. La température de transition vitreuse (Tg) chute de 40°C lorsque 7 % d'HEMA sont incorporés. Pour un taux d'HEMA plus important (17%), nous observons une remontée du Tg, ceci pourrait s'expliquer par la formation de liaisons hydrogène intermoléculaire dues aux OH des motifs HEMA. Contrairement à toute attente, la réticulation entraîne elle aussi une diminution du Tg. Cette baisse est probablement due à l'effet d'extenseur du composé diisocyanate sur deux chaînes polymères. La décroissance est très importante car voisine de 50°C, avec des réseaux dont les Tg sont voisins de 45°C contre 120°C pour l'homopolymère PMAN.

Gonflement dans l'électrolyte liquide

La valeur de gonflement est étroitement liée au pourcentage d'HEMA qui conditionne la densité de réticulation. Plus le nombre de nœud de réticulation sera important plus faible sera la quantité de solvant incorporée par gonflement. Des proportions de 3% en mole d'HEMA nous permettent d'obtenir

des réseaux présentant de bonnes propriétés mécaniques avec un gonflement de 635%, ce qui correspond à une concentration de 84% en poids d'électrolyte liquide et 16% en poids de membrane polymère.

Etude électrochimique

Mesure de conductivité

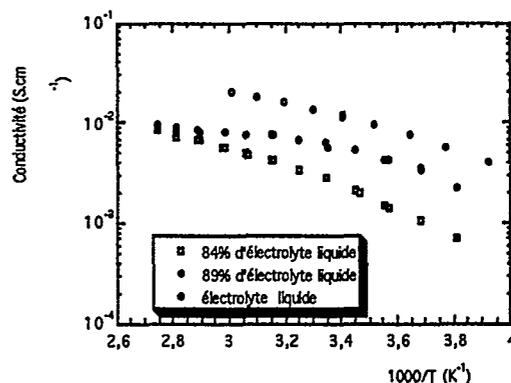


Figure 1 : Conductivité de l'électrolyte plastifié : membrane polymère MAN/HEMA(3%), électrolyte liquide EC/DMC/DEC (2/2/1) + LiPF₆

Sur la figure 1, sont comparées les conductivités de l'électrolyte plastifié avec celles de l'électrolyte liquide. Les conductivités de l'électrolyte plastifié contenant 84% en poids d'électrolyte liquide peuvent être améliorées en portant cette proportion à 89%. Nous obtenons avec cette composition des électrolytes stables dans le temps dont les propriétés mécaniques sont compatibles avec l'application en film mince. Le fait de passer de 84% d'électrolyte liquide à 89% augmente d'un facteur deux les conductivités à basse température. Un facteur 1,8/2,3, seulement, répare les conductivités de électrolyte plastifié (89% en poids d'électrolyte liquide) à celles de l'électrolyte liquide dans toute la gamme de température. Notons que l'électrolyte polymère supporte sans altération des températures de 90°C, comme en attestent les conductivités identiques obtenues sur des cycles de température croissante/décroissante.

Nombre de transport

Nous avons utilisé pour cela, la méthode mise au point par Bruce et al [1] associant spectroscopie d'impédance et chronoampérométrie, nous avons pu obtenir un nombre de transport de $t_p=0,32 \pm 0,05$. Cette valeur peut sans doute s'expliquer par les interactions matrice polymère / ion lithium.

Voltammétrie cyclique

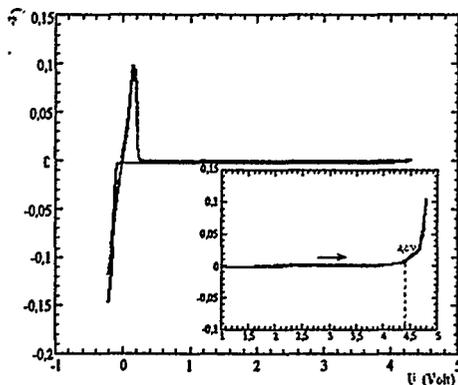


Figure 2 : Voltampérogramme de l'électrolyte plastifié. Vitesse de balayage : 7mV/min. Electrode de travail : Acier inox. Electrode de référence et contre-électrode : Lithium

La figure 2 représente le voltampérogramme d'un électrolyte plastifié MAN/HEMA+89% électrolyte liquide EC/DMC/DEC LiPF₆ 1M/L. Le rendement en courant de l'oxydation sur la réduction est de 75% sur les trois premiers cycles. Notre membrane semble donc être stable en réduction, un mur d'oxydation débute au potentiel 4,4 V vs Li/Li⁺ avec un très faible courant. Ce mur peut être imputable à la matrice polymère, l'électrolyte liquide étant stable à ce potentiel.

Des voltampérogrammes ont également été réalisés en utilisant comme électrode de travail une électrode en graphite et une électrode positive à base de LiCoO₂. Les voltampérogrammes sont présentés ci-dessous.

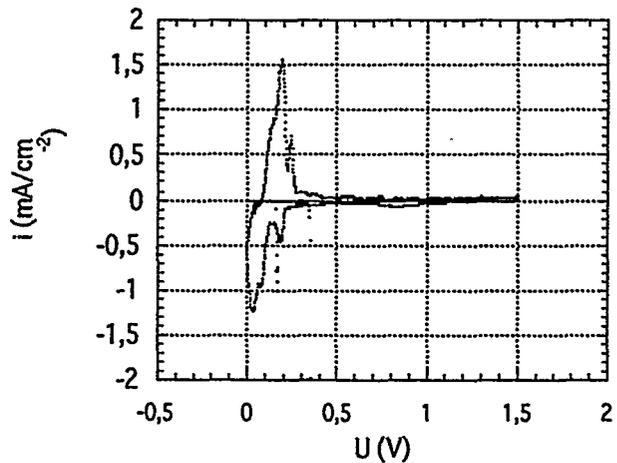


Figure 3 : Voltampérométrie sur graphite à 40mV/heure. Référence Li/Li⁺.

La capacité réversible est de 3.18 mAh.cm⁻² soit 326 mAh.g⁻¹ et la capacité irréversible de 0.15 mA.cm⁻² soit 15,4 mAh.g⁻¹ au premier cycle, ce qui fait 4.5% de la capacité totale.

La voltamétrie cyclique sur une électrode positive d'oxyde de cobalt fournie par la SAFT est représentée sur la figure 5. Une capacité réversible de 197 mAh.g⁻¹ est obtenue lors du premier cycle, proche de la théorique qui donne environ 200 mAh.g⁻¹. La capacité irréversible lors du premier cycle représente 7% de la capacité totale.

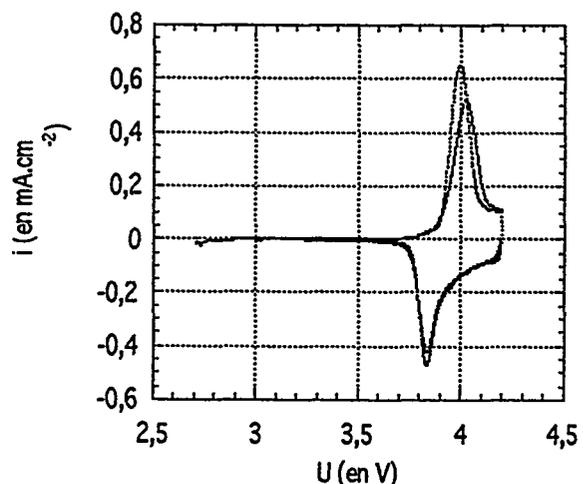


Figure 4 : Voltampérométrie sur LiCoO₂ à 20mV/heure. Référence Li/Li⁺.

Nous avons également réalisé des études de stabilité électrochimique sur molécule modèle (Figure 5) afin de

mettre en évidence la différence de stabilité entre le PMAN et le polyacrylonitrile (PAN). Le PMAN est mimé par le triméthylacétonitrile (tBuCN), le PAN par l'isobutyronitrile (iBuCN). Cette étude montre une instabilité flagrante de iBuCN en réduction par rapport à tBuCN.

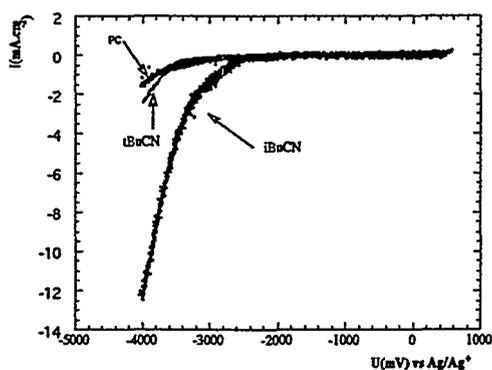


Figure 5: Comparaison des voltampérométries obtenues à température ambiante, sur électrode de travail en platine (vitesse de balayage 5mV/s) entre les solutions d'AmClO₄ (perchlorate d'ammonium) dans le PC, tBuCN et iBuCN.

Etude des interactions

polyméthacrylonitrile/sel de lithium

Afin de mettre en évidence les interactions polymère/sel, deux types d'études ont été réalisées.

Conductivité

Des mesures de conductivité ont été réalisées à l'état sec, c'est à dire sans ajout de solvant.

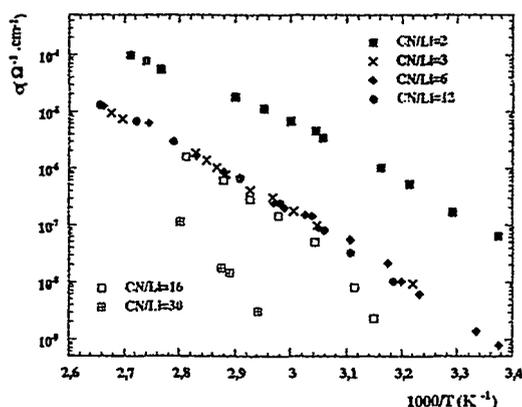


Figure 7: Conductivité des complexes PMAN/LiTFSI, pour différentes concentrations en sel.

L'homopolymère PMAN est capable de dissoudre une forte proportion de sel de lithium. Contrairement au phénomène observé pour les polyéthers, les meilleures conductivités sont obtenues pour de très fortes teneurs en sel (Figure 6) [2], ce comportement ayant également été observé pour le PAN [3-6].

Spectroscopie Infra-rouge

La spectroscopie est un outil de choix pour étudier les interactions sel/polymère. Afin d'appréhender la capacité de solvation de la fonction nitrile du PMAN, nous avons réalisé une étude comparative sur l'homopolymère PMAN et des copolymères à bloc de PMAN/POE/PMAN [3]. Cette étude montre qu'une grande quantité de sel peut être incorporée dans le PMAN sans précipitation. Pour l'homopolymère PMAN, la bande caractéristique de nitrile associé à l'ion lithium est visible dès les faibles concentrations en sel (Li/CN=100) et croît avec la concentration en sel. Par contre pour le copolymère PMAN/POE/PMAN, la bande des nitriles reste inchangée pour les très faibles concentrations en sel ((O + CN) / Li=50). La solvation du lithium par les nitriles devient effective pour une concentration ((O + CN) / Li =20). Cette comparaison montre la solvation préférentiel du lithium par les oxygènes du POE. Par contre pour de fortes concentrations en sel ((O + CN) / Li = 3), la solvation devient équivalente pour les fonctions éther et nitrile.

Conclusion

Nous avons mis au point une nouvelle famille de polymères « plastifiés ». Si une grande variété de copolymères et de réseaux peut être obtenue, une seule famille de copolymères a fait, à ce jour, l'objet d'une étude approfondie. Cette nouvelle matrice polymère présente de bonnes interactions avec les solvants organiques et les sels de lithium usuellement utilisés dans les batteries, ce qui confère à l'électrolyte polymère plastifié une bonne stabilité dans le temps (pas d'expulsion de solvant, une facilité de mise en œuvre). De fortes conductivités ont pu être obtenues. Une stabilité accrue en réduction par rapport

au PAN a été mise en évidence. Ce matériau doit cependant faire encore ces preuves lors de tests de cyclage.

Référence

- [1] J. Evans, C.A. Vincent et P.G. Bruce, *Polymer*, 28, (1987), 2324
- [2] J. Saunier, F. Alloin et J-Y Sanchez, *Electrochimic Acta*, 45, (2000), 1255
- [3] M. Forsyth, J. Sun et D.R. MacFarlane, *Solid State Ionics*, 112, (1998), 161
- [4] M. Forsyth, D.R. MacFarlane et A.J. Hill, *Electrochimica Acta*, 45, (2000), 1243
- [5] A. Ferry, L. Edman, M. Forsyth, D.R. MacFarlane et J. Sun, *Electrochimica Acta*, 45, (2000), 1237
- [6] Z. Wand, B. Huang, S. Wang, R. Xue, X. Huang and L. Chen, *The Eleventh International Conference on solid State Ionics*, Honolulu, USA, November 16-21, (1997)

SYSTÈMES
LITHIUM-ION

Dernières tendances de la technologie et des applications des batteries Li Ion

M.Brousseley*, J.M.Bodet*, J.P. Cittanova**,

*SAFT / SBG, BP 1039 86060 Poitiers

** SAFT / ATD, 111 bd A.Daney, 33300 Bordeaux

Introduction

Les batteries Li Ion ont été introduites il y a tout juste dix ans, après de nombreuses années de recherches et développements dédiés aux accumulateurs au lithium métal. Ces derniers n'avaient pas permis d'atteindre une réversibilité supérieure à environ 250 cycles dans la plupart des cas. Par ailleurs, le niveau de sécurité obtenu dans des situations abusives était considéré comme insuffisant pour de nombreuses applications. C'est la réduction de ces deux inconvénients à un niveau satisfaisant par l'utilisation d'une anode à insertion, au prix d'une baisse modérée de la densité d'énergie, qui a permis au concept de la batterie Li Ion de se répandre dans le domaine des petits accumulateurs portables, créant ainsi une véritable révolution. Après quelques années d'optimisation des définitions et de mise en place d'outils de production industrielle performants au prix d'investissements très importants, les quantités produites ont ainsi atteint en peu de temps un niveau considérable, représentant une partie importante de la croissance exceptionnelle de la demande liée à l'utilisation des téléphones mobiles et ordinateurs portables. De quelques centaines de milliers en 1995, la production a atteint 400 millions d'éléments en 1999 et 500 millions prévus pour 2000, à comparer à 1000M de NiMH et 1400M de NiCd. Le chiffre d'affaires représente 50% de la totalité de ces produits. La rapidité de mise en place de ces moyens au Japon a pris de court les fabricants potentiels Américains et Européens, de telle sorte que la production actuelle est à plus de 95% japonaise. La situation a tendance à évoluer avec la mise en place de moyens de production en Corée et en Chine, et certains analystes prévoient à court terme une capacité de production allant au-delà de la demande du marché, réduisant une rentabilité déjà réduite du fait de l'importance des investissements consentis et d'un prix de marché sans cesse décroissant.

Les performances requises pour ces applications portables courantes sont parfaitement atteintes avec les produits actuels, démontrant par exemple un minimum de 500 cycles dans des conditions normales, et une durée de vie réelle de 3 à 5 ans.

Afin de satisfaire des utilisations spécifiques plus exigeantes, certaines améliorations doivent être apportées, permettant ainsi d'élargir le marché. Deux voies sont ainsi proposées, en jouant sur la taille des produits (capacité de l'élément de base), et leurs propriétés électrochimiques "spécialisées": forte puissance, fonctionnement au froid, tenue à température élevée, durée de vie calendaire, etc.....

La particularité de la technologie Li Ion est d'être relativement simple, même si certains procédés comme la fabrication des électrodes a demandé de gros efforts de mise au point. Elle peut par conséquent être déclinée dans une large gamme de produits, de quelques dixièmes à plus de cent ampères-heures de capacité pour l'élément de base. S'ouvre ainsi une large gamme d'utilisation, faisant de ce couple électrochimique un système potentiellement universel, comme peut l'être par exemple le Ni/Cd.

Les accumulateurs Li Ion portables

La quasi-totalité des batteries actuellement sur le marché "grand public" utilise une positive de LiCoO_2 , et une négative majoritairement constituée de graphites de textures variables (paillettes, granules....). Les électrolytes sont exclusivement constitués de solutions de LiPF_6 dans des mélanges de carbonates organiques, cycliques et linéaires, dont l'un des constituants est le carbonate d'éthylène, apparemment nécessaire pour obtenir une couche passivante satisfaisante sur l'électrode négative.

L'introduction de la matière positive spinelle $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ de coût plus faible est restée très limitée jusqu'ici compte tenu d'une plus faible densité d'énergie, et d'une insuffisante stabilité des performances dans le temps, notamment à température élevée, malgré les progrès obtenus ces dernières années grâce à une activité de recherche intense au plan mondial. Les positives à base d'oxyde de nickel "dopé" n'ont toujours pas non plus fait une apparition significative dans le créneau des petits accumulateurs, malgré le développement de leur synthèse jusqu'à un stade réellement industriel, et l'annonce périodique par certains fabricants japonais de leur introduction sur le marché. Bien que potentiellement plus intéressant au niveau du rapport coût/énergie, la différence de coût par rapport au prix actuel relativement "raisonnable" du cobalt n'est sans doute pas suffisante pour justifier des modifications de fabrications de masse bien établies. Ceci peut évoluer dans l'avenir face à une pression de plus en plus forte sur les prix.

La technologie de construction est quasi exclusivement spiralee, même pour les éléments de forme parallélépipédique, qui comportent un bobineau plat. Ce choix technologique facilite grandement la fabrication industrielle par rapport à des électrodes planes empilées. Les formes prismatiques ont pris de plus en plus d'importance, pour atteindre actuellement 50% des quantités fabriquées.

La demande d'accumulateurs de plus en plus minces a conduit à la mise au point d'accumulateurs Li Ion "polymères". La limite à leur développement se manifeste par une demande concomitante d'énergie accrue pour satisfaire à des fonctions des équipements de plus en plus sophistiquées. La particularité de ces derniers est de stabiliser l'électrolyte liquide classique par un polymère gélifiant jouant également parfois le rôle de séparateur. Leur propriété essentielle est

d'avoir ainsi une liaison physique entre les deux électrodes, qui "s'auto-supportent", et peuvent se contenter d'un conteneur de résistance mécanique faible, donc de faible épaisseur. Les électrodes sont essentiellement identiques à celles de la technologie classique. Le conteneur est en général constitué d'une enveloppe multicouche de plastique et d'aluminium. Leur densité d'énergie est très voisine de celle des Li Ion de technologie classique. Le coût/wh est jusqu'ici plus élevé, mais devrait dans l'avenir, avec l'augmentation des volumes devenir un peu inférieur à celui des technologies de dimensions voisines utilisant des conteneurs métalliques. Leur application reste pour l'heure limitée à des accumulateurs d'épaisseur inférieure à environ 4mm, ce pourquoi ils présentent de l'intérêt. La mise en fabrication industrielle est récente (moins d'un an) et les quantités produites restent encore faibles.

Produits améliorés

La figure 1 montre la répartition des dimensions les plus usitées dans la gamme des accumulateurs "portables". Afin de répondre au mieux à des applications nécessitant une énergie accrue, SAFT a choisi de produire des éléments prismatiques de tailles supérieures, dont la capacité récemment améliorée varie de 2,3 à environ 6Ah, et dont la densité d'énergie a été optimisée (jusqu'à 145 Wh/kg), sans diminution de la sécurité d'utilisation¹ (voir tableau 1). Le système électrochimique utilise l'oxyde de cobalt LiCoO_2 pour la positive, et un mélange de graphites pour l'électrode négative. Certaines applications envisagées (par exemple la radio - communication militaire) nécessitent un fonctionnement à très basse température. Afin de répondre à cette demande, un électrolyte spécifique² a été mis au point, qui étend considérablement le domaine de fonctionnement. La figure 2 décrit les performances jusqu'à -40°C des éléments MP 176065. L'utilisation des batteries Li Ion comme source d'énergie de secours sur de très longues périodes, à des températures souvent élevées nécessitent également que des améliorations soient apportées au système électrochimique. La figure 3 montre ainsi l'évolution de capacité d'éléments MP 144350 de la précédente génération, mesurée chaque mois à un régime de C/2 pendant un floating depuis plus de deux ans à 40°C sous une tension constante de 4,1V, c'est à dire à l'état de charge maximum. Après une perte de l'ordre de 10% lors de six premiers mois allant s'atténuant, la capacité demeure ensuite remarquablement constante. Cette stabilité exceptionnelle est obtenue notamment grâce à un additif à l'électrolyte mis au point par SAFT, le carbonate de vinylène^{3,4}. Ce dernier exerce une action stabilisante de la couche de passivation de l'électrode négative. L'oxydation du lithium contenu dans le carbone par l'électrolyte est en effet la cause première de la perte de capacité s'exprimant lors des premiers mois. Cette réaction étant auto-inhibitrice, la vitesse devient progressivement nulle⁵.

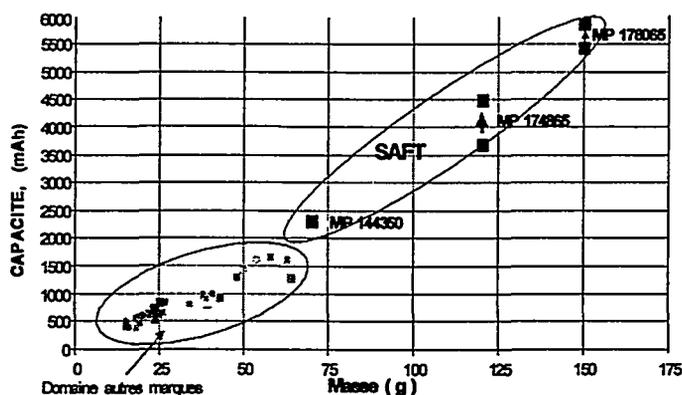


Figure 1: Comparaison des différentes masses et capacité d'accumulateurs portables Li Ion.

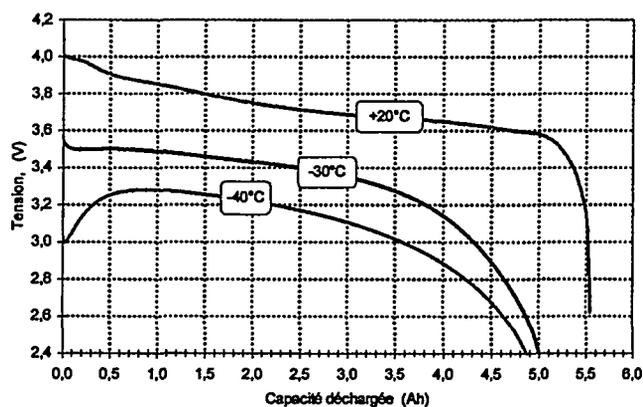


Figure 2: Courbes de décharge à basse température d'accumulateurs Li Ion MP176065, au régime de C/5 continu. (décharge à C/2)

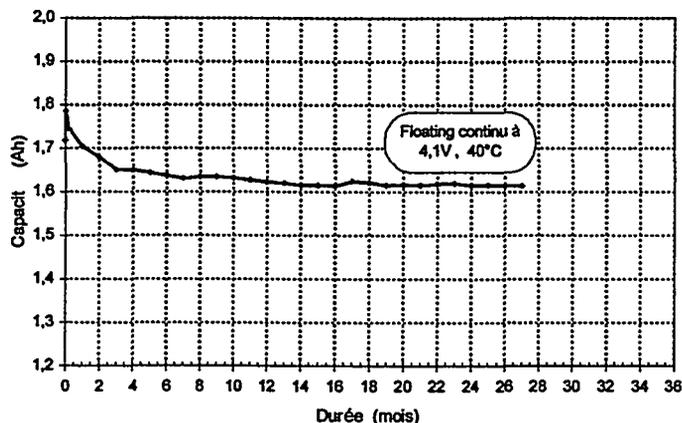


Figure 3 : Evolution de la capacité d'accumulateurs Li ion MP 144350, pendant un floating à 40°C sous 4,1V.

Type	MP176065	MP 174865	MP144350
Capacité moyenne	6 Ah	4,5Ah	2,3Ah
Tension moyenne	3,6V	3,6V	3,6V
Epaisseur	18mm	18mm	13,8mm
Hauteur	64,5	64,5	49,5
Largeur	59,6	47,6	42,4
Masse	150g	120g	70g

Tableau 1: Gamme des accumulateurs portables prismatiques SAFT (nouvelle génération).

Grâce à ces propriétés remarquables, les accumulateurs Li ion portables voient ainsi leur domaine d'application s'élargir vers des utilisations existantes ou en projet, plus restreintes en terme de volumes que la téléphonie mobile ou les ordinateurs portables, mais plus exigeantes en terme de performances. On peut citer par exemple, outre les applications militaires, les équipements d'instrumentation médicale, l'informatique spécialisée professionnelle, les livres électroniques, la vidéo professionnelle, l'aéromodélisme.....

Batteries au Li Ion "Industrielles"

Sous le vocable "industriel" sont classés les accumulateurs de forte énergie constitués par des éléments dont la capacité varie de la dizaine à la centaine d'ampères heures, utilisés comme source d'énergie stationnaire ou pour le transport.

L'application automobile

L'énergie spécifique et la densité d'énergie élevées des accumulateurs Li Ion ont très tôt (SAFT en a commencé l'étude en 1992) constitué une motivation très importante pour leur utilisation dans les véhicules "tout électrique", dont elles augmentent l'autonomie de façon spectaculaire, jusqu'à 200 à 300 km. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de programmes importants d'aide au développement tant en France et en Europe, qu'au Japon ou aux Etats unis, impliquant les principaux fabricants de batteries au lithium, en partenariat avec les constructeurs automobiles du monde entier. SAFT a ainsi développé des éléments d'une capacité de l'ordre de 40Ah, dont l'association en modules d'environ 1Kwh permet de constituer des batteries de plusieurs dizaines de kWh. A ce jour, une vingtaine de véhicules prototypes est ainsi équipée de batteries SAFT par des constructeurs européens. Les tests sont très satisfaisants et une croissance des flottes de démonstration devrait s'engager au cours des deux années à venir. Ces batteries sont produites sur un équipement industriel piloté automatisé, d'une capacité de production annuelle d'environ 3 MWh, représentant en moyenne 150 batteries. Cette capacité peut être étendue sur le même site à environ 600 batteries, moyennant un complément d'équipement.

Il faut cependant admettre que la croissance de la demande, en quelque pays que ce soit, n'a pas de commune mesure avec celle que connaissent les équipements utilisant les batteries portables. Son développement reste encore grandement lié à l'évolution des réglementations, comme par exemple la décision finale qui sera prise par les autorités californiennes sur l'obligation d'un taux minimum de voitures "zéro émissions".

Le développement de plus en plus clair des véhicules hybrides a amené rapidement les fabricants à étudier l'aptitude des accumulateurs lithium Ion à délivrer une puissance élevée, ce qui a pu être démontré. Si les premiers véhicules comme la Prius de Toyota utilisent des accumulateurs alcalins NiMH, les accumulateurs Li Ion se posent en compétiteurs très sérieux, par leurs excellentes performances tant en termes de densité d'énergie et de puissance, qu'en longévité. Une flotte de véhicules Nissan équipés de batteries au Li Ion fabriquées par Shin Kobe / Hitachi est actuellement en cours de construction. Un développement beaucoup plus large que le véhicule tout électrique est donc prévisible dans un proche avenir. Pour l'heure, les projets très diversifiés des constructeurs ne permettent pas de discerner une convergence claire vers un système hybride standard, depuis la simple assistance d'une batterie puissante de 42V dans le concept d'alternodémarrreur jusqu'au véhicule doté d'une autonomie de quelques dizaines de km en tout électrique "émission zéro", avec des batteries de 300V. Enfin, pour rester dans le domaine de l'automobile, la tendance au remplacement de batteries de 12V par des batteries de l'ordre de 42V pour faire face aux demandes croissantes en énergie et puissance est également un domaine dans lequel le Li Ion manifeste une supériorité technique incontestée. Plus encore que dans les exemples précédents, l'objectif d'atteindre les faibles coûts de production requis pour cette utilisation est l'enjeu le plus important.

Description de la technologie et tendances

Les éléments unitaires sont maintenant très majoritairement de conception spiralée, et de format cylindrique. C'est en particulier le choix de SAFT. La capacité maximum unitaire est variable, de moins de 50 Ah (SAFT) à environ 100Ah. Un faible coût de production est un critère essentiel pour le succès commercial de ces batteries. L'utilisation de matériau à base de cobalt étant proscrite pour cette raison, le choix actuel se détermine entre les matériaux à base de manganèse ou ceux à base de nickel. Compte tenu des difficultés de stabilité dans le temps des performances du spinelle LiMn_2O_4 , le choix de SAFT s'est porté dès le début vers les matériaux à base de nickel. La réalisation de structures cristallines "dopées" par d'autres ions métalliques, $\text{LiNi}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ a permis d'améliorer la stabilité thermique à l'état délithié, et d'apporter une réversibilité exceptionnelle en cyclage. La capacité spécifique est supérieure à celle de l'oxyde de cobalt, et un excédent de charge au premier cycle permet de constituer une réserve de lithium très utile pour la durée de vie⁵. Ces matériaux sont maintenant produits à l'échelle industrielle. Les autres constituants sont très proches de ceux utilisés dans les batteries portables, ainsi que les procédés de fabrication, notamment celui des électrodes. C'est une des particularités de cette technologie que de garder cette relative unicité de conception, l'accroissement de la capacité se faisant "simplement" par une augmentation d'échelle. L'absence de phénomènes secondaires complexes comme l'électrolyse ou la recombinaison de l'eau dans les accumulateurs aqueux en est l'une des principales raisons.

De la même façon, l'obtention de fortes puissances se fait par une diminution de l'épaisseur des électrodes, et un mode de connexion adapté aux courants élevés. Les formes et tailles des éléments doivent prendre en compte également la nécessité de l'échange thermique des calories générées par les fortes densités de courant imposées. Comme dans toute technologie de batterie, cette augmentation de la surface des électrodes se fait bien entendu au détriment de l'énergie, mais la forte densité d'énergie du Li Ion permet de conserver des valeurs élevées (voir tableau 2).

Sur le plan technique, toute une gamme d'accumulateurs élémentaires de rapports puissance / énergie peut ainsi être très facilement déclinée. La limite réside toutefois dans le coût de production associé, d'autant plus faible que les produits peuvent être standardisés et que les équipements spécifiques sont amortis sur des quantités produites importantes.

Type*	Dimensions D./h (mm)	Masse, kg	Capacité (C/3) Ah	Energie Wh/kg (C/3)	Energie Wh/dm3 (C/3)	Puissance max W/Kg	Puissance max (W/dm3)
HP6	47/104	0,38	8	75	158	1400	2850
HP12	47/178	0,68	16	85	186	1400	2900
MR26	54/159	0,79	27	122	265	750	1620
MR35	54/220	1,05	40	130	280	840	1930
HE44	54/220	1,05	43	140	300	420	880

Tableau 2: Gamme de produits SAFT Li Ion de forte capacité proposée actuellement

*: ces dénominations sont provisoires

Les performances actuelles:

Après six à sept années d'études et développement, la faisabilité de ces batteries et leur aptitude à remplir les performances requises par l'application automobile est démontrée, notamment en termes de cyclabilité, puissance, durée de vie. A titre d'exemple, la figure 4 montre l'évolution de la capacité en cyclage des éléments de la dernière génération dite "industrielle", c'est à dire fabriqués sur l'outil de production décrit plus haut. Réalisés dans des conditions plus dures que dans la réalité (cyclage en continu, sans périodes de repos, et à 100% de profondeur de décharge), ces tests montrent une remarquable stabilité. Le vieillissement calendaire est étudié par ailleurs en stockant les éléments chargés à une température supérieure à l'ambiante afin d'accélérer le vieillissement. La figure 5 montre par exemple l'évolution de la capacité résiduelle lors d'un stockage en floating à 40°C sous une tension constante de 3,9V. On observe une remarquable stabilité de la capacité résiduelle mesurée périodiquement, aucune perte sensible n'étant enregistrée après plus d'un an. Ces résultats confirment les bonnes performances obtenues avec les accumulateurs portables décrits dans le chapitre précédent. On n'observe pas cependant la perte de capacité originelle liée à la corrosion du lithium, qui prouve une exceptionnelle stabilité de la couche de passivation dans cette définition.

Ces résultats permettent d'être optimiste sur la prévision de durée de vie des batteries, et sont très importants pour ouvrir la voie vers d'autres applications où la longévité à température élevée est primordiale.

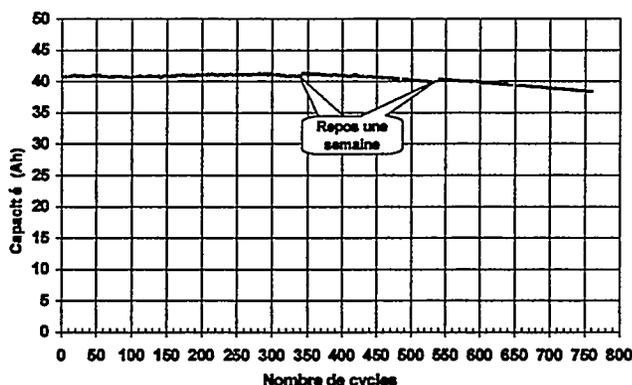


Figure 4; Cyclage à 100% DOD, élément HE44. Charge C/5, décharge C/2, température ambiante.

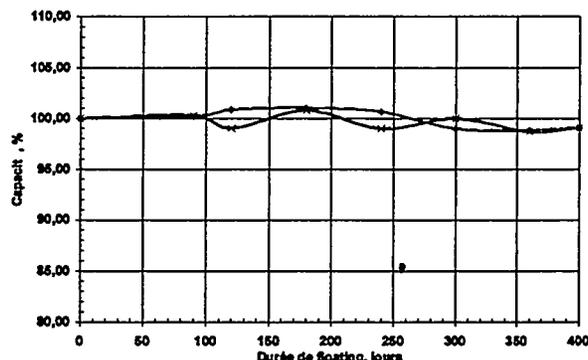


Figure 5: Evolution de la capacité (C/8) d'éléments HE44 pendant un floating à 40°C sous 3.9V

Les améliorations à apporter:

Le développement commercial de ces gros accumulateurs, encore plus que pour les accumulateurs portables, est directement lié au niveau de coût qui pourra être atteint en régime de fabrication de masse établi. C'est actuellement un axe majeur d'optimisation de la conception. Les matières premières interviennent pour la plus grande part dans le prix de revient total et les fournisseurs s'attachent depuis plusieurs années à en réduire le coût, en optimisant leurs conditions de production ou en proposant des produits de remplacement de qualité égale ou supérieure. On a ainsi vu le prix de l'électrolyte ou des séparateurs diminuer considérablement, et apparaître de nouveaux carbones performants de faible prix. Le coût de fabrication des accumulateurs Li Ion portables a déjà été divisé environ par 4,5 en moins de 5 ans,⁶ et le prix de vente atteint 0,4 \$ / Wh pour des éléments de 6 Wh, cette valeur étant appelée à baisser encore avec l'arrivée des produits coréens et chinois. Compte tenu de cette évolution on peut raisonnablement penser qu'un prix de vente des gros éléments d'environ 300 \$ le kWh pourra être atteint dans les années à venir, à la faveur d'une augmentation importante des quantités produites. Un calcul montre que la quantité totale des petits accus portables produite en 2000 totalisera environ 1200 MWh, ce qui représente seulement 40.000 batteries de 30kWh pour véhicule électrique. L'impact attendu d'un développement de ce genre d'application sur les prix des matières premières est par conséquent tout à fait justifié.

Un point également important est l'étude d'amélioration de la sécurité en situation abusive lorsque l'accumulateur est à pleine charge. L'absence d'eau comme dans les batteries classiques, remplacée ici par des solvants organiques, constitue en effet un facteur augmentant le risque d'inflammation dans certaines conditions d'agressions graves électriques (surcharge) ou mécaniques (écrasement). Ceci d'autant plus que la densité d'énergie électrochimique emmagasinée est importante, quelles que soient les matières mises en œuvre. L'utilisation des polymères, qui se comportent également comme des comburants, surtout à partir du moment où la température atteinte est supérieure à leur point de fusion, ne constitue pas une garantie de sécurité. L'absence de lithium métal introduisant une combustion plus vive et plus difficilement maîtrisable est par contre un point extrêmement positif.

L'amélioration de la sécurité est obtenue par des organes de protection et dispositifs de contrôle associés à la mise en batterie, ainsi que par l'architecture de ces dernières. La découverte de composants adéquats pour améliorer la sécurité "intrinsèque" est un axe prioritaire de recherche. La limitation de l'énergie de l'accumulateur élémentaire à environ 40 Ah ou moins est ainsi un choix aidant à limiter les conséquences d'une combustion accidentelle d'un élément. Lorsque l'accumulateur est en état de charge inférieur à 100% les phénomènes exothermiques observés sont grandement atténués. Les accumulateurs conçus pour la puissance, de densité d'énergie plus faible, et fonctionnant généralement autour de 50% de charge dans l'application hybride, manifestent une sûreté d'utilisation plus grande.

Autres applications des batteries Li Ion "Industrielles"

Comme dans le cas des batteries portables, de nombreuses autres applications exigeant de hautes performances peuvent d'ores et déjà, bénéficier du développement des batteries pour l'automobile. Le premier développement, en réalité concomitant à celui du véhicule électrique, est l'utilisation comme source d'énergie à bord des satellites. Des informations détaillées peuvent être trouvées dans l'article suivant de ce même document. Le gain très important de masse, associé à une durée de vie prévisible excellente dans les conditions de cyclage demandées, sont les causes de cette orientation et le Li Ion deviendra à terme la source d'énergie de référence pour cette application, utilisant majoritairement le Ni / H₂ actuellement.

La bonne durée de vie calendaire qui peut être anticipée à partir des essais de vieillissement accélérés en cours permet de penser que ces batteries pourront répondre à la demande des sources d'énergie de secours stationnaires placées dans des zones climatiques sévères, et/ou lorsque la masse ou le volume occupés doivent être le plus faible possible. A titre d'exemple on peut citer les batteries de secours pour installations "télécoms" placées dans des cabinets extérieurs, pour lesquels les batteries au plomb "VRLA" rencontrent de grosses difficultés de fiabilité. Les stations "micro base" pour la téléphonie mobile demandent des batteries de secours de faible masse et de volume restreint, elles représentent un marché considérable.

La puissance massique élevée pouvant être obtenue ouvre la voie vers des sources d'énergie puissantes et aisément transportables. Le développement de véhicules électriques de loisirs et de sport, karts, planeurs, bateaux, scooters aquatiques, etc..., dépend énormément des performances, souvent exigeantes, pouvant être atteintes. Les batteries Li Ion offrent une possibilité inégalée en puissance et énergie, dans les volumes et masses requis. Ces applications constituent un marché non négligeable et peuvent contribuer à la montée en puissance de la production industrielle.

Conclusions:

En marge du vaste marché des accumulateurs portables pour applications de type téléphone mobile et ordinateur portable, des applications plus exigeantes peuvent être satisfaites par des produits Li Ion adaptés. Le développement des accumulateurs de forte énergie et de forte puissance pour les véhicules électriques a ouvert la voie vers de nombreuses applications imparfaitement satisfaites jusqu'ici par les couples traditionnels. La diminution du coût de fabrication et l'amélioration de la sécurité d'utilisation sont les deux critères qui, s'ils sont remplis, permettront au Li Ion de devenir un couple universel pour tous générateurs électrochimiques, dont il manifeste d'ores et déjà la capacité technique.

¹ Richard Doisneau, Revue Générale d'Electricité, n°8, Sept 1999.

² S.Herreyre et al. Abstract 282, International Meeting on Lithium Batteries, Come, Juin 2000. A paraître dans Journal of Power Sources.

³ B.Simon et J.P.Boeue, SAFT, Brevet Français Fr 94 04889, US pat. 5,626,981

⁴ P.Biensan, et al. Abstract 286, International Meeting on Lithium Batteries, Come, Juin 2000. A paraître dans Journal of Power Sources

⁵ M.Broussely et al., Abstract 3, International Meeting on Lithium Batteries, Come, Juin 2000. A paraître dans Journal of Power Sources

⁶ H.Takeshita, Proceedings 17th International Seminar on Primary and Secondary Batteries, Fort Lauderdale, FL, USA Mars 2000.

LES BATTERIES LITHIUM-ION: LA NOUVELLE GENERATION DE SOURCE D'ENERGIE POUR SATELLITES

Y.BORTHOMIEU, J.P. PLANCHAT, JP.SEMERIE, J.L. VANHEE

SAFT, Division Défense Espace
SAFT BP 1039, 86060 Poitiers, France

1. Contexte

Afin d'assurer la permanence de leur alimentation électrique, les satellites et sondes spatiales utilisent des systèmes de stockage d'énergie. Ces systèmes sont rechargés à partir des générateurs solaires et restituent leur énergie pendant la période d'ombre. Dans un premier temps, ces systèmes de stockage d'énergie étaient constitués par des accumulateurs Nickel/Cadmium (Ni/Cd) remplacés par la suite par des accumulateurs Nickel/hydrogène (Ni/H₂) dans le but de réduire la masse des batteries embarquées.

Trois familles de besoin peuvent être dégagées, il s'agit des satellites géostationnaires (GEO), principalement utilisés pour les télécommunications, des satellites orbite basse (LEO), utilisés pour l'observation de la terre et enfin des sondes spatiales destinées à l'exploration d'autres planètes. Pour ces trois familles la tendance pour la source d'énergie a été une augmentation de l'énergie et de durée de vie rendant plus cruciale la masse de la batterie embarquée.

De par son avantage en énergie massique et en cyclabilité le système lithium rechargeable a été considéré par SAFT comme candidat potentiel pour ces applications. Dès 1995 des essais de cyclages ont été débutés pour démontrer la viabilité de ce système. Ceux-ci ont été confortés par le développement de la batterie du satellite technologique STENTOR entrepris dès 1996 et dont la qualification a été acquise en 1999, et plus récemment par la qualification de l'accumulateur spatial industriel en mars 2000.

2. Li-Ion pour application spatiale

Aujourd'hui les deux principales sources d'énergie utilisées pour les applications spatiales sont les batteries Ni/Cd et Ni/H₂. L'augmentation des tailles de satellites et de leur puissance électrique rendent critique la définition de la batterie. Le système Li-Ion est considéré comme la future technologie spatiale du fait de ses nombreux avantages dont quelques-uns sont listés dans le tableau ci après.

	Ni/Cd	NiH ₂	Li-Ion	Impact sur le système
Energie massique (Wh/Kg)	30	60	125	Gain de masse
Rendement énergétique (%)	72	70	96	Réduction de la taille des panneaux solaires
Dissipation thermique (échelle 1-10)	8	10	3	Réduction des radiateurs
Autodécharge (%/jour)	1	10	0.3	Pas de maintien en charge sur le pas de tir
Température de fonctionnement (°C)	0 à 40	-20 à 30	10 à 30	Fonctionnement à température ambiante
Effet mémoire	OUI	OUI	NON	Pas de reconditionnement
Jauge d'énergie	NON	Pression	Tension	Meilleure connaissance de l'état de charge
Management de charge	I Cte	I Cte	I Cte+U Cte	Management plus complexe
Modularité (mise en //)	NON	NON	Equilibrage OUI	Utilisation d'un élément unique

Tableau 1 : Comparaison des performances des batteries Ni/Cd, Ni/H₂ et Li-Ion pour satellites.

L'avantage majeur de la technologie Li-Ion est le gain de masse, comme l'indique le tableau ci dessus, ce gain provient de deux niveaux différents :

- Au niveau de la batterie du fait de la meilleure énergie spécifique du Li-Ion et malgré le fait qu'une nouvelle technologie requiert en première utilisation une marge de sécurité supérieure, le gain de masse peut être estimé à 35% ce qui pour un satellite GEO de 15 KW représente un gain de masse supérieur à 200Kg.
- Au niveau du satellite du fait du meilleur rendement énergétique de la batterie qui permet de gagner sur la taille des panneaux solaires et aussi de diminuer la taille des radiateurs devant évacuer l'énergie thermique dissipée par la batterie.

Les autres points ont moins d'impact sur le système cependant, la faible autodécharge du Li-Ion permet d'éviter la recharge de la batterie sur le pas de tir et l'absence d'effet mémoire simplifie la gestion de la batterie sur le satellite et évite en particulier les périodes où la batterie doit être complètement déchargée.

3. Le projet STENTOR

Dès 1995 SAFT a entrepris des essais de cyclage type espace sur des éléments prototype dont les résultats ont apportés au CNES les arguments permettant de choisir cette technologie pour le satellite technologique STENTOR.

STENTOR est un satellite technologique Français de maîtrise d'œuvre CNES réalisé par ASPI(Alcatel SPace Industries) et ASTRIUM. Sa mission est de qualifier en vol les nouvelles technologies spatiales afin d'améliorer la compétitivité des compagnies nationales dans le domaine des télécommunications spatiales. La batterie Li-Ion a été considérée comme une technologie stratégique et l'objectif est de qualifier et de faire voler une batterie complète. Au début du projet il était prévu d'installer à bord du satellite deux batteries :

- La batterie Li-Ion comme source nominale
- Une batterie NiH₂ comme batterie de secours en cas de défaillance de la source principale, le but étant de fiabiliser la mission.

Les résultats obtenus (incluant les analyses de sécurité et fiabilité) pendant la qualification de l'élément Li-Ion ont conduit l'équipe projet à abandonner la solution de secours NiH₂ et à considérer le Li-Ion comme seule source de puissance à bord. Les deux batteries nécessaires à bord sont donc de technologie Li-Ion. Compte tenu des performances obtenues avec la version industrielle de l'accumulateur spatial, la décision d'installer à bord de STENTOR une des deux batteries avec ce type d'élément a été prise en juin 2000, ceci permet d'avoir le retour d'expérience en vol de cette dernière génération

En complément à la qualification de l'élément le projet STENTOR a permis de qualifier une batterie modulaire incluant l'électronique de gestion de la batterie.. Les deux batteries sont à ce jour réalisées et installées sur le satellite, qui poursuit sa mise au point, et dont le lancement sera assuré en 2001 . Ceci permettra à SAFT d'être le premier à avoir une batterie Li-Ion à bord d'un satellite de télécommunication.



fig1 :Batterie STENTOR

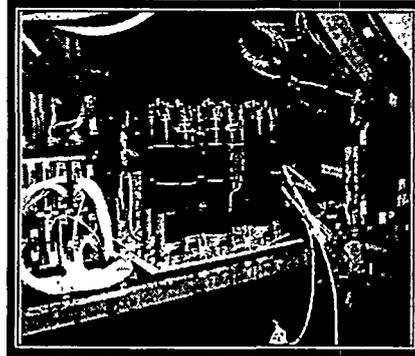


fig2 :Batterie STENTOR intégrée

4. Le développement de l'élément

4.1. Définition

Commencé en 1993 pour le besoin véhicule électrique le développement d'un élément Li-Ion de grande capacité a suivi différentes étapes au cours desquelles sa définition a évolué pour aboutir à la définition industrielle du produit. ces modifications ont été de trois types :

- Modifications mécaniques
- Modification de capacité
- Modifications électrochimiques

4.1.1. Modifications mécaniques

Constitué d'un empilement de plaques planes au début du développement, l'accumulateur Li-Ion a évolué en 1996 vers un faisceau spiralé pour des raisons industrielles, (diminution du temps main d'œuvre), et de fiabilité, (diminution de l'occurrence de court-circuit interne par la diminution de la longueur des bords d'électrodes) . A la même date la forme prismatique a évoluée vers une forme cylindrique rendue possible par l'adoption d'un faisceau spiralé. Cette configuration permet d'avoir un accumulateur autosuffisant pour son maintien mécanique en fonctionnement. La matière de la structure a, elle aussi, été modifiée passant de l'acier inoxydable vers l'aluminium pour des raisons de masse. Enfin, cette structure d'élément, qui était à un potentiel libre, a été connectée à la polarité positive de l'accumulateur, ceci pour éliminer les conséquences de la corrosion de cette structure résultant d'un possible défaut d'isolation électrique des éléments dans la batterie.



fig3 :élément 100 Ah

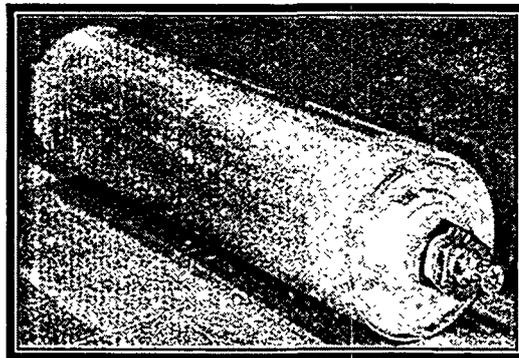
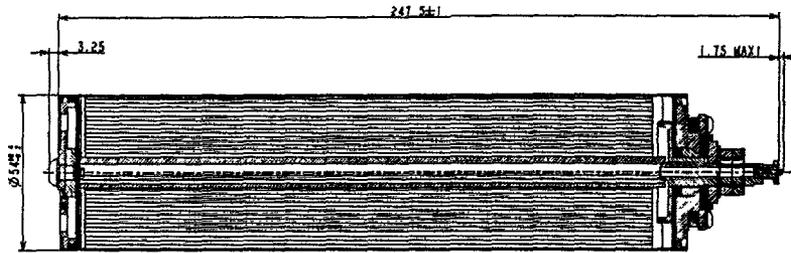


Fig. 4 : élément 40 Ah

Enfin la définition de l'élément type véhicule électrique a été adapté au besoin spatial par la modification du système d'étanchéité de la borne négative permettant ainsi d'obtenir une étanchéité parfaite, (fuite hélium inférieure à 10^{-8} atm*cm³/s). Une vue de ces deux types d'éléments est donnée ci contre, une vue en coupe de l'élément espace est donnée ci après.



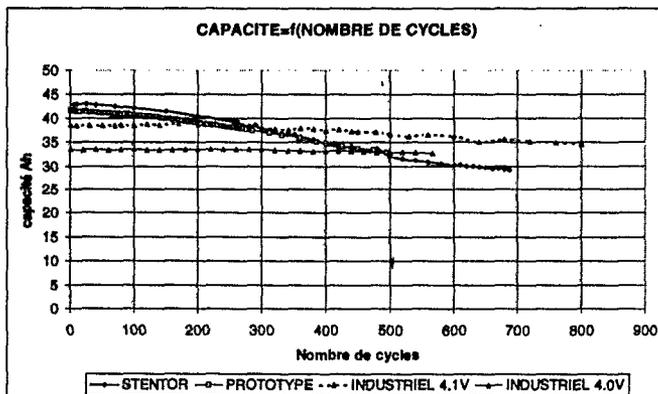
4.1.2. Modification de capacité

La prise en compte d'un plus large éventail de spécifications de besoin, le souhait de SAFT de ne développer qu'un seul type d'élément de grande capacité et la possibilité offerte par le Li-Ion d'assembler aisément des accumulateurs en parallèle ont conduit à diminuer la capacité de l'élément de 100 Ah à 40 Ah. Cette modification a été conduite en même temps que les modifications mécaniques.

4.1.3. Modifications électrochimiques

La prise en compte des résultats de recherche ont conduit à des modifications de définition électrochimique qui ont été faites tout au long du développement. Pour des raisons de planning ces différentes versions électrochimiques ont été réalisées et testées simultanément. Le tableau ci dessous résume et compare ces définitions.

	PROTOTYPE	STENTOR	INDUSTRIEL
ELECTROLYTE	PC,EC,DMC,VC,LiPF ₆	PC,EC,DMC,VC,LiPF ₆	PC,EC,DMC,VC,LiPF ₆
SEPARATEUR	PP/PE/PP	PP/PE/PP	PP/PE/PP
ELECTRODE NEGATIVE MATIERE ACTIVE	Mélange de graphite 1	Mélange de graphite 1	Mélange de graphite 2 (Process)
LIANT	A+B	A+C (Process,Coût)	A+C (Process,Coût)
COLLECTEUR	Cu	Cu	Cu
ELECTRODE POSITIVE MATIERE ACTIVE	LiNiO ₂	Alliage 1 (Sécurité, Cyclage)	Alliage 2 (Sécurité, Cyclage)
LIANT	PVDF	PVDF	PVDF
COLLECTEUR	Al	Al	Al
GRAMMAGE ELECTRODE	1	1	0.75 (Cyclage)



En terme de comparaison de fonctionnement le graphique ci contre donne les performances en cyclage a 100% de DOD (décharge jusqu'à 2.7V) pour les 3 définitions électrochimiques.

4.2. Qualification élément

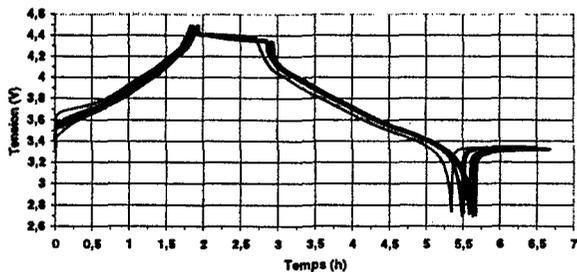
Pour des contraintes de planning de développement la qualification de l'élément a été conduite en deux temps, une première qualification a été faite sur la base de la définition électrochimique STENTOR. Celle ci a été obtenue en mai 1999 et a démontré que ceux ci étaient apte a remplir la mission STENTOR. Une deuxième qualification a été menée sur la base de la définition électrochimique industrielle. Cette dernière, constituée d'une « qualification début de vie » basée sur les tests mécaniques, électriques et thermiques de 15 éléments et d'une « qualification cyclage » basée sur le test de 43 éléments (répartis en 23 éléments en test LEO et 20 éléments en test GEO), la répartition des éléments ainsi que leur état de cyclage est donné dans le paragraphe 4.2.1., et de 72 éléments en stockage (la répartition des éléments par type de test est donnée dans le paragraphe 4.2.2).

4.2.1. Qualification début de vie

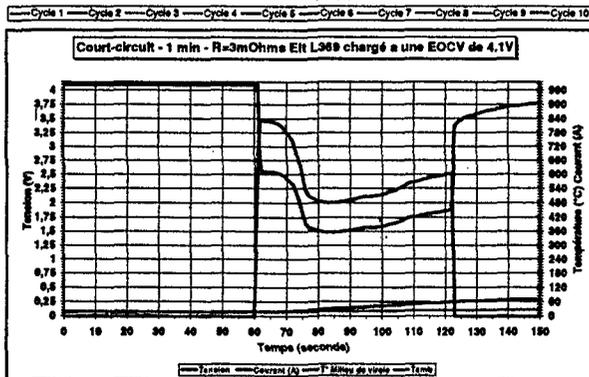
Cette qualification a comporté des essais de caractérisation en fonction de la tension de fin de charge entre 3.75 et 4.10Volts, du courant de décharge entre 4 et 60 Ampères, de la puissance de décharge entre 15 et 200 Watts et de la température de l'élément entre 10 et 40°C. La grille d'essais est donnée ci-après. Les résultats obtenus ont permis d'une part, de modéliser les performances de l'élément, et d'autre part de connaître le comportement de l'élément en conditions anormales de température, de courant de décharge ou de tension de fin de charge et enfin de valider la tenue mécanique en environnement de l'élément. Cette qualification a été obtenue en mars 2000.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15
Contrôle initial	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7	1,3,7	1,3,7	1,3	1,3	1,3
Autodécharge	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	4	4	4	4	4,6	4,6			
Caractérisation U fin de charge	3	3	3	3	3	3									
Caractérisation I décharge	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2	2			
Caractérisation P décharge	5	5	5												
Caractérisation température				5	5	5	3	3	3	3					
Autodécharge 60 jours					6	6	5	5	5	5					
Autodécharge 90 jours	6	6					6	6	6	6					
Intensité de défaut			6	6											
Test mécanique											5	5	2	2	2
Surcharge 25 Amp					9										
Surcharge 15 Amp						9									
Sur décharge 60 Amp			9												
Sur décharge 20 Amp				9											
Court-circuit		9													
Surchauffe	9														
Expertise							8	8			8	8	4	4	4

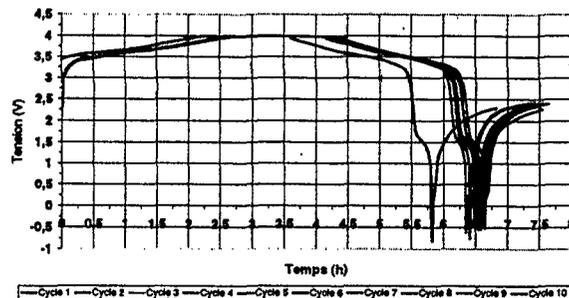
SURCHARGE EN L109 10 CYCLES Ch 25A Ufc 4.5V Dch 17.5A jusqu'à 2.7V



La courbe donnant les résultats de surcharge jusqu'à 4.5 Volts (10 cycles) est donnée ci-contre, celles donnant les résultats de court-circuit sur une résistance de 3 mOhms pendant 1 min avec un élément chargé à 4.1Volts et de sur décharge jusqu'à -0.8Volts (10 cycles) sont données ci dessous



SURDECHARGE ELEMENT VESL L107 (20A,-0.8V) 10 CYCLES



4.2.2. Qualification cyclage (test)

Du fait de la différence d'utilisation de la batterie en satellite LEO et GEO, il est nécessaire de tester les éléments suivants les deux types d'utilisation.

Pour mémoire, l'utilisation de la batterie en satellite GEO est répartie sur deux périodes (appelées saisons) de 45 jours pour une année, centrées sur les équinoxes de printemps et d'automne, à raison d'un cycle par jour. Pendant cette période d'utilisation, la puissance de décharge de la batterie est constante mais la durée de la décharge atteint son maximum (72 min) au 23^{ème} jour. C'est celle ci qui est prise en compte pour le dimensionnement de la batterie. La durée de vie d'un satellite GEO étant de 15 ans environ la batterie subit 1350 cycles à forte profondeur de décharge auquel il convient de rajouter les sollicitations de faibles profondeurs de décharge liées à la propulsion ionique destinée à maintenir le satellite sur son orbite. Pour l'application LEO la batterie est chargée pendant 65 min et est ensuite déchargée sur une durée de 35 min, la durée de vie d'un tel satellite est de 8 ans ce qui correspond à 42000 cycles pour la batterie.

Les différences majeures résident donc dans le nombre de cycles à effectuer et dans le ratio temps de décharge/temps de charge. Les essais en cours incluent donc ces deux types de cyclage et intègrent les deux variables que sont la capacité cyclée ou profondeur de décharge et l'état de charge de l'élément donné par la tension de fin de charge. Le tableau ci après donne le nombre d'éléments en test, le chiffre indiqué entre parenthèses donne l'état d'avancement en nombre de cycles pour l'utilisation LEO et en terme de nombre de saisons pour l'application GEO, ce pour l'accumulateur spatial industriel.

Type de cyclage	Profondeur de décharge	Tension de fin de charge					
		3.80V	3.85V	3.90V	4.00V	4.05V	4.08V
LEO	10		3 (8600)				
	20	3 (8800)	9 (11050)	3 (8800)			
	30		3 (6300)				
	40			2 (1500)			
GEO	60			2 (12)	2 (15)		
	70				2 (15)		
	80						6 (30)
	85						6 (15)

L'analyse des résultats antérieurs permet d'établir une loi de cyclage du type :

$$N = 1.5 * 10^6 * \text{Exp}(-0.0846 * \text{DOD})$$

Avec N : nombre de cycles réalisables par l'élément

DOD : profondeur de décharge à laquelle l'élément est cyclé

Cette loi est basée sur la décroissance de tension en décharge observée pendant les cyclages et prend en compte une fin de vie de l'élément lorsque celui ci atteint une tension de 3.1V (ce qui correspond a une marge de capacité de 7% par rapport a une tension de fin de décharge de 2.7V)

Cette relation qui permet de bien représenter les résultats des cyclages LEO donne par contre des valeurs plus pessimistes que la réalité pour les cyclages de types GEO qui sont en cours (les résultats expérimentaux donnent une perte inférieure a 4% pour les 30 saisons). Cet écart entre les résultats LEO et GEO est certainement lié à l'impact des courants de charge qui influencent les valeurs de pertes d'énergie.

4.2.3. Qualification cyclage (stockage)

Du fait des différences de tensions de fin de charge pour les applications LEO et GEO les stockages d'éléments ont été faits dans une gamme de tension allant de 3.70 à 4.10V, la température de stockage est explorée de 0 à 60°C

Le tableau ci dessous donne les conditions d'essais en cours, le nombre d'éléments testé dans ces conditions ainsi que la durée du test en jour à cette date, chiffre indiqué entre parenthèses

Température	4.10V	4.00V	3.90V	3.80V	3.70V
0°C		2 ocv			
10°C	2 ocv 2 float (30)	2 ocv 2 float (400)			
30°C	2 ocv 2 float (30)	2 ocv 2 float (400)			
40°C		2 ocv	2 ocv	2 ocv	
50°C	2 ocv 2 float (30)	2 ocv 2 float (30)	2 ocv 2 float (30)	2 ocv 2 float (30)	2 ocv 2 float (30)
60°C			2 ocv	2 ocv	

Les résultats de recherche des causes de vieillissement ont montrés jusqu'ici que celles ci étaient principalement dues à une corrosion du lithium inséré dans le carbone par l'électrolyte (pour une température allant de 0 à 40°C). Pour l'élément STENTOR cette corrosion peut être modélisée par la loi ci dessous :

$$T = X2 * \text{Exp}(6680/T - 20.24) + X * \text{Exp}(6989/T - 20.59)$$

Avec :

T : température de stockage en degré Kelvin

t : durée du stockage en jours

X : % de lithium corrodé

Les pertes de capacités mesurées sur les accumulateurs industriels en cours de test sont inférieurs a celle mesurées sur celui de définition STENTOR

Du fait de l'utilisation d'une matière positive a base de nickel, la réversibilité du premier cycle n'est pas complète sur cette électrode et conduit à avoir un excès de lithium présent dans l'électrode négative en début de vie de l'élément (12%), l'effet de la corrosion de celui ci ne sera visible a température ambiante qu'une fois cet excès consommé. De ce fait la perte de capacité par effet calendaire ne sera pas mesurable en début de stockage à température ambiante.

4.3. Conclusions

Les résultats acquis ont permis de prononcer la qualification pour une utilisation spatiale de cet élément et de proposer son utilisation pour des satellites commerciaux. Les possibilités de cet élément permettent à SAFT d'aborder les trois grands marchés cités, soit les applications LEO, GEO et inter planétaires. SAFT explore ainsi les pistes des petits satellites et des sondes martiennes (véhicules d'exploration, stations sol, orbiteurs,...) en collaboration avec le CNES.

Nous remercions les agences CNES et ESA, ainsi que les deux maîtres d'œuvre ASTRIUM et ASPI pour l'aide apportée au cours du développement et qualification de la batterie STENTOR et de l'accumulateur spatial industriel.