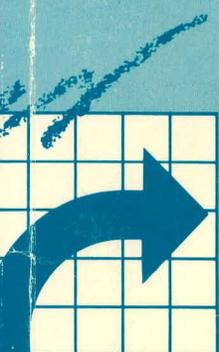
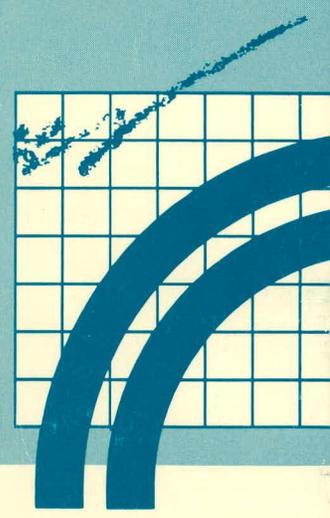


ÉTUDES ET
RECHERCHES
EN TRANSPORTS



DÉVELOPPEMENT D'UN ACCUMULATEUR
POUR LA TRACTION ÉLECTRIQUE

INSTITUT DE RECHERCHE
D'HYDRO-QUÉBEC



TECHNOLOGIE
ET INSTRUMENTATION

CANQ
TR
PR
RI
108

REÇU
CENTRE DE DOCUMENTATION
MAI 10 1993
TRANSPORTS QUÉBEC

Québec  Canada 

290545

MINISTÈRE DES TRANSPORTS
CENTRE DE DOCUMENTATION
700, BOUL. RENÉ-LÉVESQUE EST.
22^e ÉTAGE
QUÉBEC (QUÉBEC) - CANADA
G1R 5H1

DÉVELOPPEMENT D'UN ACCUMULATEUR POUR LA TRACTION ÉLECTRIQUE

Der-Cou-Mon

CAWQ

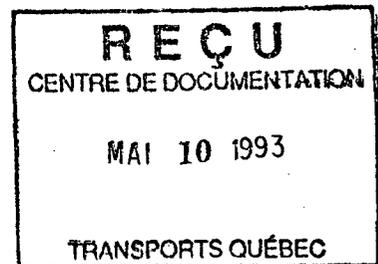
TK

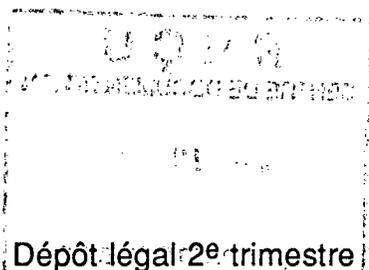
PR

R1

108

Août 1992





Dépôt légal 2^e trimestre 1993
Bibliothèque nationale du Québec
ISBN 2-550-27607-8



FICHE ANALYTIQUE
DE RAPPORT

Titre et sous-titre du rapport Développement d'un accumulateur pour la traction électrique	N° du rapport Transports Québec RTQ-93-01			
	Rapport d'étape	<input type="checkbox"/>	An	Mois
	Rapport final	<input checked="" type="checkbox"/>	9 2	1 2
Auteur(s) du rapport André Bélanger, Michel Robitaille, Denise Lessard-Déziel, Yves Choquette, Bruno Kapfer, Michel Duval, Michel Gauthier, Ginette Lessard, Paul-Étienne Harvey		N° du contrat		
		Date du début d'étude	Date de fin d'étude	
		9 0 0 1	9 2 1 2	
		Coût de l'étude contributions gouvernementales 400 000 \$		

Étude ou recherche réalisée par (nom et adresse de l'organisme) Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ) 1800, Montée Sainte-Julie VARENNES (Québec) J3X 1S1	Étude ou recherche financée par (nom et adresse de l'organisme) Ministère des Transports du Québec (Service recherche et transfert technologique) Transports Canada (Centre de développement des transports) Hydro-Québec
---	---

But de l'étude, recherche et renseignements supplémentaires

Améliorer les matériaux et la configuration de l'accumulateur ACEP d'Hydro-Québec pour en faire un accumulateur de traction dans le domaine du transport. Ce projet a été en partie financé dans le cadre du volet R&D de l'entente auxiliaire Canada-Québec sur le développement des transports.

Résumé du rapport

Depuis 1980, l'IREQ a concentré ses efforts sur le développement d'un accumulateur à polymères, connu sous l'acronyme ACEP. Ces accumulateurs se caractérisent par l'usage de films souples, à géométrie variée et dont l'épaisseur est inférieure à 0,1 mm. Ils peuvent être rechargeables (durée de vie de 1000 cycles profonds). Ils peuvent fonctionner de -10°C à 100°C et sont produits à partir de procédés économiques et rapides dérivés de ceux employés pour les rubans magnétiques, la photographie et les condensateurs plastiques.

Le rapport présente l'adaptation de l'accumulateur ACEP à des applications de traction sous l'angle en particulier des matériaux, des configurations, de l'assemblage des piles, des techniques électrochimiques d'évaluation (cyclage, puissance, impédance, cyclage en série, gestion thermique), de la conception de modules de 40 kWh et des procédés d'élaboration et d'assemblage.

L'accumulateur de traction développé trouverait ses premières applications dans les fauteuils roulants électriques. Par ailleurs, les résultats obtenus sont très prometteurs pour un assemblage de 40 kWh utilisable dans des voitures électriques au chapitre notamment de l'autonomie et du poids.

Nbre de pages	Nbre de photos	Nbre de figures	Nbre de tableaux	Nbre de références bibliographiques	Langue du document	Autre (spécifier)
112	-	51	7	4	<input checked="" type="checkbox"/> Français <input type="checkbox"/> Anglais	

Mots-clés ACEP - cyclage - piles - accumulateurs de traction - polymères - entente auxiliaire Canada-Québec - véhicules électriques.	Autorisation de diffusion
	<input checked="" type="checkbox"/> Diffusion autorisée <input type="checkbox"/> Diffusion interdite
	Signature du directeur général <i>Jean Lemus</i> 9 3 0 2 0 4
	Date

1. Transport Canada Publication No. TP 11638F		2. Project No. 7420		3. Recipient's Catalogue No.	
4. Title and Subtitle Development of an Electric Traction Battery				5. Publication Date 92/12	
				6. Performing Organization Document No.	
7. Author(s) André Bélanger, Michel Robitaille, Denise Lessard-Déziel, Yves Choquette, Bruno Kapfer, Michel Duval, Michel Gauthier, Ginette Lessard, Paul-Etienne Harvey				8. Transport Canada File No. ZCD1465-568	
9. Performing Organization Name and Address Hydro-Quebec Research Institute (IREQ) 1800 Montée St-Julie Varenes, Quebec J3X 1S1				10. DSS File No. N/A	
				11. DSS or Transport Canada Contract No. N/A	
12. Sponsoring Agency Name and Address Quebec Department of Transportation (Research and Technology Transfer) Hydro Quebec Transport Canada (Transportation Development Centre)				13. Type of Publication and Period Covered Final Report	
				14. Project Officer J. Morgan/N.R. Gore	
15. Supplementary Notes (Funding programs, titles of related publications, etc.) To improve the materials and configuration of the Hydro Quebec ACEP battery to make it suitable for use as a traction battery in transportation. This project was partly financed under the R&D component of the Canada-Quebec Subsidiary Agreement on Transportation Development.					
16. Abstract <p>Since 1980, IREQ has been concentrating its efforts on developing a polymer battery, known by the acronym ACEP. These batteries are characterized by their use of elastic films less than 0.1 mm thick of with various geometries. They can be recharged (lifetime of 1000 full cycles). They function from -10°C to 100°C and are produced by economical, rapid processes derived from those used for magnetic tapes, photography and plastic capacitors.</p> <p>This report discusses the adaptation of the ACEP battery to traction applications, with particular regard to materials, configurations, cell assembly, electrochemical testing techniques (cycle, voltage, impedance, cycles in series, heat management), design of 40 kWh modules, and development and assembly processes.</p> <p>The newly developed traction battery will first be applied in electric wheelchairs. Results to date, especially with regard to independence and weight, are also very promising for a 40 kWh assembly that can be used in electric cars.</p>					
17. Key Words ACEP, cycle, cell, traction batteries, polymers, Canada-Quebec Subsidiary Agreement, electric vehicles.			18. Distribution Statement Limited number of copies available from the «Ministère des Transports du Québec»		
19. Security Classification (of this publication) Unclassified		20. Security Classification (of this page) Unclassified		21. Declassification (date) --	22. No. of Pages 112
					23. Price --

1. N° de la publication de Transports Canada	2. N° de l'étude	3. N° de catalogue du destinataire		
4. Titre et sous-titre		5. Date de la publication		
		6. N° du document de l'organisme exécutant		
7. Auteur(s)		8. N° de dossier — Transports Canada		
9. Nom et adresse de l'organisme exécutant		10. N° de dossier — ASC		
		11. N° de contrat — ASC ou Transports Canada		
12. Nom et adresse de l'organisme parrain		13. Genre de publication et période visée		
		14. Agent de projet		
15. Remarques additionnelles (Programmes de financement, titres de publications connexes, etc.)				
16. Résumé				
17. Mots clés		18. Diffusion		
19. Classification de sécurité (de cette publication)	20. Classification de sécurité (de cette page)	21. Déclassification (date)	22. Nombre de pages	23. Prix

Table des matières

1	Introduction	1
2	Partie expérimentale	
2.1	Sélection des matériaux	5
2.2	Élaboration des constituants de piles	6
2.3	Caractérisation des matériaux	6
2.4	Assemblage des piles	7
3	Résultats et discussions	
3.1	Cyclage	9
3.1.1	Nature du matériau d'électrode	10
3.1.2	Capacité de l'électrode positive	12
3.1.3	Taux de noir	12
3.1.4	Composition volumique de l'électrode positive	14
3.1.5	Concentration de sel	14
3.1.6	Épaisseur de l'électrolyte	17
3.1.7	La température	18
3.1.8	Les décharges partielles (limite inférieure relevée)	19
3.1.9	Effet de la porosité	21
3.1.10	Pente de décroissance	22
3.2	Comportement en puissance	27
3.2.1	Puissance soutenue	27
3.2.2	Paramètres expérimentaux affectant la puissance	30
3.2.3	Autres matériaux	35
3.2.4	Effet de l'épaisseur de l'électrolyte sur la puissance	35
3.2.5	Puissance de pointe	36
3.3	Mesures par spectroscopie d'impédance complexe	42
3.4	Cyclage série	45

3.5	Cyclage sous profils	48
3.6	Gestion thermique	52
3.6.1	Introduction	52
3.6.2	Cadre de l'étude	52
3.6.3	Configurations de la batterie	53
3.6.4	Détermination des principales grandeurs thermiques	53
3.6.5	Modèle mathématique	56
3.6.6	Étude du cas cylindrique	56
3.6.7	Remarques générales sur les configurations de batterie	62
3.6.8	Considérations sur l'auto-entretien	63
3.7	Configuration et design	64
3.7.1	Optimisation pour les objectifs de traction	64
3.7.2	Module élémentaire	72
3.7.3	Assemblage de 40 kWh	72
4	Aspect technologique des accumulateurs ACEP	
4.1	Principes généraux	81
4.2	Atelier de polymérisation	81
4.3	Atelier de préparation des pâtes	84
4.3.1	Mise en solution des polymères	84
4.3.2	Empâtage des positives	84
4.4	Atelier d'enduction	84
4.4.1	Supports	84
4.4.2	Four de séchage	85
4.5	Atelier de récupération des événements	85
4.5.1	Bases de l'étude	85
4.6	Ventilation des bâtiments à maintenir sous atmosphère sèche	86
4.7	Ateliers de lithium et de laminage à chaud	87
4.7.1	Atelier de lithium	87
4.8	Ateliers de bobinage et de montage	88
4.8.1	Atelier de bobinage	88
4.9	Investissements et coûts pour 100 MWh/An	89
5	Conclusions	91
A	Synthèse de polymère	A-1
B	Caractérisation et Post-Mortem	B-1

Liste des Figures

2.1	Schéma d'assemblage des piles ACEP.	8
3.1	Courbes de décharge des trois matériaux d'électrodes positives: VO_x , MnO_2 et TiS_2	11
3.2	Évolution au cyclages des piles contenant VO_x , MnO_2 et TiS_2	13
3.3	Comparaison entre VO_x et V_6O_{13} sur Ni et Al.	15
3.4	Influence de la fraction volumique sur le cyclage.	15
3.5	Effet de la concentration de sel en recharge.	16
3.6	Effet de l'épaisseur de l'électrolyte.	18
3.7	Effet de la température.	20
3.8	Effet des décharges partielles (limite inférieure relevée).	20
3.9	Pente vs la capacité de l'électrode positive.	26
3.10	Pente vs le nombre de jours de cyclage.	26
3.11	Pente vs O/Li.	28
3.12	Évolution de la pile TR528-1A sur 800 cycles.	28
3.13	Courbes de Ragone versions laboratoire et optimisée.	31
3.14	Courbes de Ragone pour les 3 électrodes positives.	31
3.15	Évolution du Ragone de la TR528-5P.	33
3.16	Ragone des piles de capacités 5-6 C.	33
3.17	Évolution de la pile 536-1K.	34
3.18	Ragone de la pile TR638-2A.	34
3.19	Ragone de TiS_2 à 60°C	36
3.20	Tracé de la puissance de pointe vs l'intensité du courant.	40
3.21	Évolution de la puissance de pointe avec le cyclage.	40
3.22	Diagramme d'impédance à 25 et à 60 C.	43
3.23	Évolution du cercle d'interface avec le cyclage.	44
3.24	Évolution de la capacité au cours du cyclage (série 50V).	47
3.25	Variation de la température pour 2 cm d'isolant.	58
3.26	Rôle de l'épaisseur d'isolant pour le modèle #1.	59

3.27	Chauffage d'un accumulateur (140 W).	61
3.28	Variation de T quand T = -20 C; S = 3000 et q = 40 W. . .	62
3.29	Influence de l'épaisseur d'électrolyte sur le contenu éner- gique et le prix de la pile ACEP.	68
3.30	Influence de l'épaisseur du Li sur le contenu énergetique et le prix de la pile ACEP.	69
3.31	Influence de la capacite de l'electrode positive sur le contenu energetique et le prix de la pile ACEP.	70
3.32	Parametre de pile.	71
3.33	Coupe de la cellule cylindrique d'environ 100 Wh.	74
3.34	Agencement des cellules pour une batterie de 40 kWh.	74
3.35	Optimisation de l'espace volumique par enroulement plat. . .	75
3.36	Coupe verticale de la batterie de 40 kWh.	75
4.1	Schéma général de fabrication des batteries ACEP.	82
4.2	Ateliers de production - Schéma général.	82
4.3	Ateliers de polymérisation.	83
4.4	Atelier de production du lithium	86
4.5	Enduction du lithium fondu.	87
4.6	Bobinot ACEP 100 wh.	88
4.7	Batterie ACEP par montage en série/parallèle de bobinots. .	89
B.1	Déformation sous contrainte des films d'électrolytes.	B-2
B.2	Transition vitreuse dans les électrolytes ACEP.	B-3
B.3	Conductivité des électrolytes polymères.	B-3
B.4	Micrographies d'électrodes composites.	B-5
B.5	Profilométrie de surface du lithium.	B-6
B.6	Calorimétrie de piles neuves et vieilles.	B-7

Liste des Tableaux

1.1	Principales caractéristiques des piles ACEP	2
3.1	Pentes de décroissances de l'utilisation en cours de cyclage. .	24
3.2a	Poids et épaisseurs des constituantes de piles.	29
3.2b	Calculs des contenus énergétiques et de puissance	30
3.3	Résultats des essais en puissance de points.	38
3.4	Relation entre la puissance de pointe maximale et la résistance interne de la pile.	42

Chapitre 1

Introduction

L'Institut de recherche d'Hydro-Québec a effectué des travaux de recherche dans le domaine des accumulateurs à haute densité d'énergie depuis sa création en 1968, notamment en ce qui concerne les accumulateurs sodium-soufre (Na-S) et les accumulateurs à sels fondus de type lithium-aluminium/sulfure de fer (LiAl-FeS) fonctionnant à 450°C.

À Hydro-Québec, le véhicule électrique est perçu à moyen terme comme un marché très important de ventes d'électricité. Dans le bilan énergétique global, c'est le seul moyen pour Hydro-Québec d'occuper une place dans les énergies destinées au transport et qui sont toutes actuellement d'origine pétrochimique. L'autre application importante des accumulateurs à Hydro-Québec concerne la gestion de la demande par le nivellement de la demande de pointe.

Depuis 1980, l'IREQ a concentré toutes ses énergies sur une filière nouvelle, celle des accumulateurs à polymères connus maintenant sous l'acronyme ACEP. Depuis ce temps, plus de 40 brevets ont été obtenus couvrant la majorité des aspects de cette technologie.

Le concept des accumulateurs ACEP repose essentiellement sur l'usage de films minces, flexibles, faits de matière plastique et qui peuvent être élaborés en grande surface en faisant appel à des procédés économiques et rapides bien connus dans les domaines des rubans magnétiques, de la photographie ou des condensateurs plastiques. Ces accumulateurs "tout-solide" possèdent plusieurs caractéristiques dont les principales sont résumées au tableau 1.1.

Les accumulateurs ACEP fonctionnent sur une plage étendue de température (-10 à +100°C) mais, pour les usages exigeant des puissances élevées comme la traction automobile, les températures se situent au voisinage de

60°C. Les principales caractéristiques des accumulateurs ACEP pour la traction ont été résumés dans un rapport intitulé "Design Concept for the Use of Polymer Battery Technology in DOE-EHP IDSEP Van" publié en 1988 [1]. Durant la période 1986-1989, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour bien caractériser le fonctionnement des accumulateurs ACEP aux basses températures (-10, +30°C) et ces activités ont permis à Hydro-Québec de conclure une entente de collaboration avec la société japonaise YUASA. Au cours de cette période, les activités hautes températures ont été maintenues quelque peu en veille technologique.

Tableau 1.1: Principales caractéristiques des piles ACEP

CARACTÉRISTIQUES		
PHYSIQUE	ÉLECTRIQUE	TECHNOLOGIQUE
MINCEUR < 0,1 mm	ÉNERGIE x 3 vs NiCd x 5 vs Pb-acide	PROCÉDÉS FILMS MINCES (ruban magnétique)
TOUT SOLIDE	TENSION ADAPTÉE 1.5, 2.0, 2.5 V	AUTOMATISATION (rapidité, économie)
SOUPLESSE	GAMME DE TEMPÉRATURE -10°C à 100°C	APPLICATIONS VARIÉES
GÉOMÉTRIES VARIÉES		Micro-électronique (milli-Wh)
SÉCURITÉ		Véhicule électrique (kilo-Wh)
NON-TOXIQUE	VIE > 1000 cycles profonds	carte de crédit = 250 mWh
PRIMAIRE OU RECHARGEABLE	AUTO-DÉCHARGE NEGLIGEABLE	

Les recherches dans le domaine de la traction ont été relancées il y a un peu plus de 2 ans sous deux volets: Un aspect technologique: le projet ACEP 2 kWh ("développement de techniques et de procédés d'assemblages") et un volet recherche intitulé ACEP-TRACTION dont l'objectif était de revoir les matériaux et les configurations pour les usages traction. Depuis le début de ce projet co-financé par les Ministères des Transports québécois et canadien, l'intérêt pour le domaine de la traction n'a cessé de croître avec

comme apogée l'imminente implication d'Hydro-Québec dans le consortium américain "USABC" (United States Advance Battery Consortium) pour le développement de modules d'accumulateurs ACEP de 40 kWh d'ici 1996.

Le projet ACEP-TRACTION a abordé plusieurs facettes des piles de traction qui feront l'objet des chapitres qui suivent: Entre autres il sera question de:

- Sélection des matériaux entrant dans la fabrication des piles
- Établissement des configurations préliminaires
- Techniques d'assemblages des piles de laboratoire
- Techniques électrochimiques d'évaluation:
 - * Cyclage: limites, courants, séries, post-mortem...
 - * Puissance: soutenue, de pointe, profils SAE...
 - * Spectroscopie d'impédance: conductivité, polarisation
- Gestion thermique
- Conception et design de modules 40 kWh
- Technologie: procédés d'élaboration et d'assemblage.

Chapitre 2

Partie expérimentale

2.1 Sélection des matériaux

Les matériaux ont été sélectionnés à partir des diverses observations expérimentales accumulées au cours des dix dernières années et sur d'autres considérations concernant par exemple la disponibilité et le coût du matériau. Du côté de l'électrode positive, seuls des matériaux d'insertion ont été retenus: VO_x , TiS_2 , MnO_2 . Nous avons retenu les polyéthers synthétisés localement et pour lesquels Hydro-Québec (annexe A) avait acquis une longue expérience quant à leurs propriétés électrochimiques, chimiques et thermiques. L'électrolyte est obtenu par complexation de ce polymère avec un sel de lithium appelé LiTFSI (breveté par Hydro-Québec et vendu par la Société 3M) reconnu comme étant très stable chimiquement jusqu'à des températures supérieures à 150°C . Du côté lithium également, Hydro-Québec disposait d'un savoir-faire imposant (10 brevets) sur la technologie d'élaboration du lithium mince et de ses alliages, ainsi que sur la chimie de surface nécessaire à l'obtention d'une excellente réversibilité en piles. Ce savoir-faire se traduit par l'obtention de FOM (figure of merit) exceptionnellement élevées (> 130) pour des épaisseurs de lithium de l'ordre de $12 \mu\text{m}$. Les sources d'approvisionnement des divers matériaux ont été les suivantes:

Lithium: Cyprus-Foote, Lithcoa, Péchiney.

VO_x : Alfa, lots reproductibles, (couleurs, impuretés);

MnO_2 : provenances diverses.

TiS_2 : Degussa.

Polymère: synthèse IREQ.

Sel de lithium: Société 3M

2.2 Élaboration des constituants de piles

Les films d'électrolyte et d'électrodes positives sont obtenus par l'épandage de solutions ou de suspensions sur des supports appropriés en utilisant la technique de gabarit (doctor blade) qui permet de contrôler l'épaisseur du film liquide. Une pellicule solide est obtenue après l'évaporation à 40°C. Ce film solide est mis à sécher dans une étuve sous vide pour éliminer toute trace de solvant résiduel. Les films d'électrodes positives ont des épaisseurs variant de 20 à 60 μ mètres et reposent sur un collecteur métallique mince, habituellement d'aluminium. L'épaisseur de l'électrolyte varie entre 15 et 40 μ mètres. Le lithium peut être utilisé libre ou supporté sur un feuillard métallique de cuivre, de fer ou de nickel. Une fois séchés, les films sont manipulés en boîte à gants (sous hélium ou argon) où les possibilités de contamination sont réduites au minimum (les concentrations d'oxygène et d'humidité y sont inférieures à 5 ppm).

2.3 Caractérisation des matériaux

Tout au long de la sélection des matériaux, de l'élaboration des films et de l'assemblage des piles, une batterie de tests sont effectués afin de bien connaître les divers constituants des piles de manière à faciliter l'interprétation des résultats électrochimiques subséquents. Ainsi, les analyses suivantes sont effectuées sur une base routinière:

- Matériaux d'électrodes positives:
 - distribution granulométrique
 - analyse d'impuretés
 - diffraction des rayons-X
 - micrographies à balayage
 - fluorescence des rayons-X
- Films d'électrodes positives:
 - microscopie à balayage

- profilométrie de la surface
- test d'adhérence de la composite sur son support
- Polymère:
 - distribution des masses
 - viscosité des solutions
 - solubilité et homogénéité
- Films d'électrolyte:
 - test d'adhérence au support pelable
 - homogénéité et absence de défaut
 - qualité du séchage (résidu d'eau et de solvant)
 - test d'élasticité et de résistance mécanique
- Lithium:
 - homogénéité de la surface
 - profilométrie de la surface
 - test d'impédance standard

L'analyse de toutes ces données est particulièrement utile pour comprendre et intégrer tous les paramètres qui sont responsables de l'évolution des propriétés de la pile soumise à un cyclage intensif. (Voir aussi l'annexe B: Caractérisation et Post-Mortem).

2.4 Assemblage des piles

L'assemblage des divers constituants de piles est effectué également en boîte à gants à l'aide d'une presse chauffante pour assurer un bon accolement des films les uns sur les autres et l'établissement d'interfaces électrochimiques stables. Un masque en polypropylène mince sert à délimiter la zone des surfaces actives. La figure 2.1 décrit le schéma d'assemblage d'une pile de 4 cm^2 . Ce format de pile est couramment utilisé pour évaluer les nouveaux matériaux ou de nouvelles configurations de piles. Une variation d'assemblage appelée bi-face est obtenue par l'assemblage de deux électrodes positives de part et d'autre d'un feuillard de lithium central.

Une fois assemblée, on vérifie d'abord que la tension en circuit-ouvert de la pile est normale, toute déviation pouvant indiquer des problèmes au niveau des matériaux ou de l'assemblage, i.e.: court-circuit partiel. Toujours en boîte à gants, la pile est ensuite placée dans un sachet métal-plastique étanche muni d'aménages de courant et mise dans un four à température contrôlée pour les essais de cyclage et de caractérisation électrochimique.

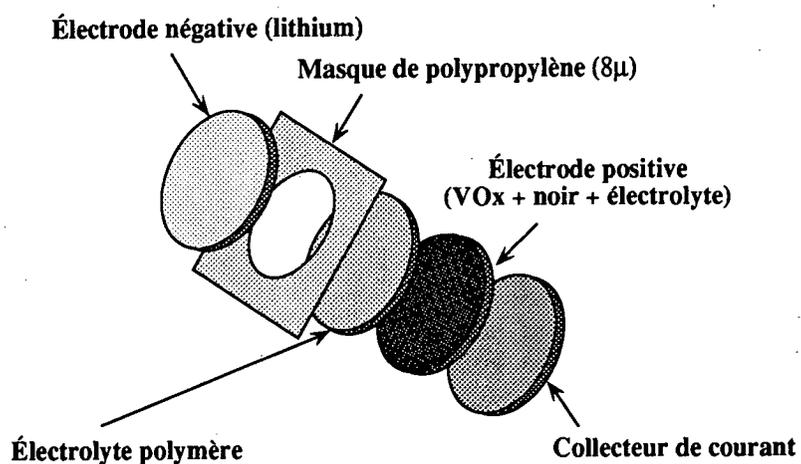


Figure 2.1: Schéma d'assemblage des piles ACEP.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Sous ce chapitre ont été rassemblés tous les essais qui ont servi à caractériser le comportement des piles en cyclage afin d'identifier l'importance de plusieurs paramètres expérimentaux. La synthèse de l'ensemble de ces résultats a permis de dégager la configuration "traction" qui rencontrait le mieux les exigences d'énergie, de puissance et de durée de vie utile. Ces essais ont été regroupés sous les thèmes suivants:

- Cyclage
- Puissance soutenue, puissance de pointe
- Spectroscopie d'impédance
- Assemblages série
- Cyclage sous profils
- Gestion thermique
- Configuration et design

3.1 Cyclage

Les conditions standards de cyclage sont les suivantes: décharge et recharge à courant constant entre deux limites de voltage sans interruption. Les limites de voltage dépendent du matériau utilisé à l'électrode positive: VO_x : (1.5-3.3 V), MnO_2 (1.5-3.4 V) et TiS_2 (1.4-3.1 V).

Pour les courants, des régimes de $C/8$ en décharge et de $C/16$ en recharge ont été adoptés, ce qui permet de réaliser à peu près un cycle complet par jour. (La variable “ C ” représente la capacité pratique de l’électrode positive). La figure 3.1 décrit les courbes de cyclage des trois principaux matériaux d’électrode positive qui ont été évalués au cours de la présente étude. Le voltage moyen des trois matériaux est: VO_x : (2.5 V), MnO_2 (2.8 V) et TiS_2 (2.3 V). On notera dès le départ que les courbes de décharge décrivent des plateaux inclinés qui sont typiques des matériaux d’insertion, par opposition aux accumulateurs classiques tel le plomb-acide qui produisent des plateaux à voltage constant tout au long de la décharge. Cette caractéristique des matériaux d’insertion permet de connaître en tout temps l’état de charge de l’accumulateur par un simple suivi de la tension de la pile.

Seule, la tension d’une pile n’est pas suffisante pour apprécier la valeur d’un matériau pour des usages “traction”. Il importe de comparer surtout les contenus énergétiques qui eux, traduisent fidèlement l’influence du poids du matériau, de sa densité et du taux d’utilisation de la matière active. Pour des positives contenant 40% du matériau actif d’électrode, ce contenu énergétique maximum est de 282 Wh/kg (TiS_2) 341 Wh/kg (VO_x) et 359 Wh/kg (MnO_2). Ces valeurs ne tiennent pas en compte les pénalités dues à l’électrolyte, au lithium et aux amenées de courant. L’influence des principaux paramètres affectant le contenu énergétique des piles sera étudié en détail à la rubrique 3.7 intitulée: Configuration et design.

Examinons maintenant quelques facteurs expérimentaux qui ont une influence importante sur le comportement en cyclage des piles.

3.1.1 Nature du matériau d’électrode

La nature de l’électrode positive constitue un paramètre important des accumulateurs ACEP. Pour plusieurs raisons, les oxydes de vanadium se sont avérés représenter le meilleur compromis à plusieurs égards: réversibilité, comportement en puissance, contenu énergétique, vieillissement et coût.

À cause de cela, la majorité des essais répertoriés dans le présent travail ont été réalisés avec ce type de composites. Toutefois, d’autres matériaux d’électrodes positives ont été évalués expérimentalement afin d’identifier ceux qui pourraient constituer des alternatives aux oxydes de vanadium. Deux de ces produits sont l’oxyde de manganèse et le sulfure de titane.

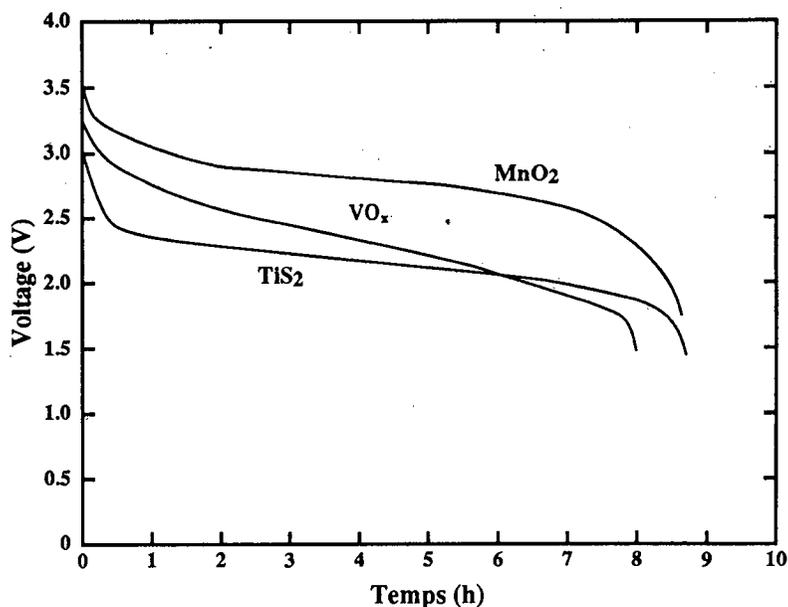


Figure 3.1: Courbes de décharge des trois matériaux d'électrodes positives: VO_x, MnO₂ et TiS₂.

Le premier, d'abord utilisé dans les piles primaires alcalines a vu accroître sa popularité par la découverte que certaines variétés morphologiques pouvant s'avérer réversibles (i.e.: rechargeables) particulièrement dans le contexte tout solide des piles à polymères. Le sulfure de titane TiS₂ a pour sa part démontré une excellente réversibilité dans les applications aux basses températures (ambiante jusqu'à -10°C), ainsi qu'un faible taux de vieillissement en cours de cyclage. Ses principaux désavantages tiennent à son faible contenu énergétique et à son coût.

La stabilité du réseau cristallographique et la réversibilité électrochimique vis-à-vis de l'insertion et la dé-insertion du lithium sont des facteurs qui améliorent la longévité d'une pile en cyclage. La figure 3.2 décrit l'évolution au cyclage de piles semblables faites de TiS₂, de MnO₂ et de VO_x dans un tracé du taux d'utilisation de l'électrode positive en fonction du nombre de cycles complets réalisés. Le taux d'utilisation pour l'électrode de VO_x est

d'environ 55% après 10 cycles (1.33 Li/V), alors qu'il est de 75% dans le cas de TiS_2 (1 Li/Ti) et d'environ 50% pour les composites à base de MnO_2 . Les fluctuations observées pour la pile TiS_2 sont dues à des modifications dans le courant de recharge qui passe successivement de $C/18$, $C/8$ et $C/4$. De la même manière, des études de puissance (courbes de Ragone) ont été réalisées au 60e cycle et au 160e cycle (voir la section suivante 3.2 traitant de la réponse en puissance). À noter, la pente de décroissance du taux d'utilisation en fonction du nombre de cycles. L'importance de cette décroissance dépend de plusieurs paramètres expérimentaux et fournit une indication sur l'espérance de vie de l'accumulateur (voir section 3.6).

3.1.2 Capacité de l'électrode positive

Idéalement, il serait souhaitable pour tout accumulateur d'augmenter le plus possible la capacité de l'électrode positive en gardant constante la contribution des autres constituants (électrolyte, collecteurs...): on augmente ainsi le contenu énergétique. Malheureusement, plus une électrode positive est capacitive, moins bonne en général sont ses performances en puissance. Inversement, en amincissant l'électrode positive, on diminue le contenu énergétique en favorisant la puissance.

La capacité optimale (en C/cm^2 ou en mAh/cm^2) se situe donc entre ces extrêmes. Cet optimum n'est pas nécessairement le même pour deux matériaux d'électrodes différents. Dans le cas des oxydes de vanadium, la capacité idéale se situe entre 5 et 7 C/cm^2 et est conditionnée surtout par les exigences de puissance. Il a été observé également que plus la capacité de la positive est élevée plus la chance est grande de rencontrer à plus ou moins long terme des problèmes de croissance dendritique. Les composites de TiS_2 se sont avérées particulièrement sensibles à ce dernier phénomène. La courbe suivante compare le cyclage de deux électrodes positives de VO_x assemblées et cyclées dans des conditions comparables. La pente de décroissance du taux d'utilisation a tendance à être légèrement plus élevée quand la capacité est forte quoique, des inversions à cette règle ont été à maintes reprises observées (tableau 3.1).

3.1.3 Taux de noir

Les matériaux d'électrodes en poudre, oxydes comme sulfures sont souvent de mauvais conducteurs électriques ou au mieux des semi-conducteurs. Pour palier à cette lacune, différents additifs comme le noir de carbone doivent

être rajoutés aux matériaux d'électrodes positives pour en augmenter la conductivité électrique et réduire ainsi la résistance interne globale de l'accumulateur. Le taux optimum est dicté par l'expérience et peut varier d'un matériau d'électrode à un autre. Ce taux dépend aussi de la granulométrie des poudres.

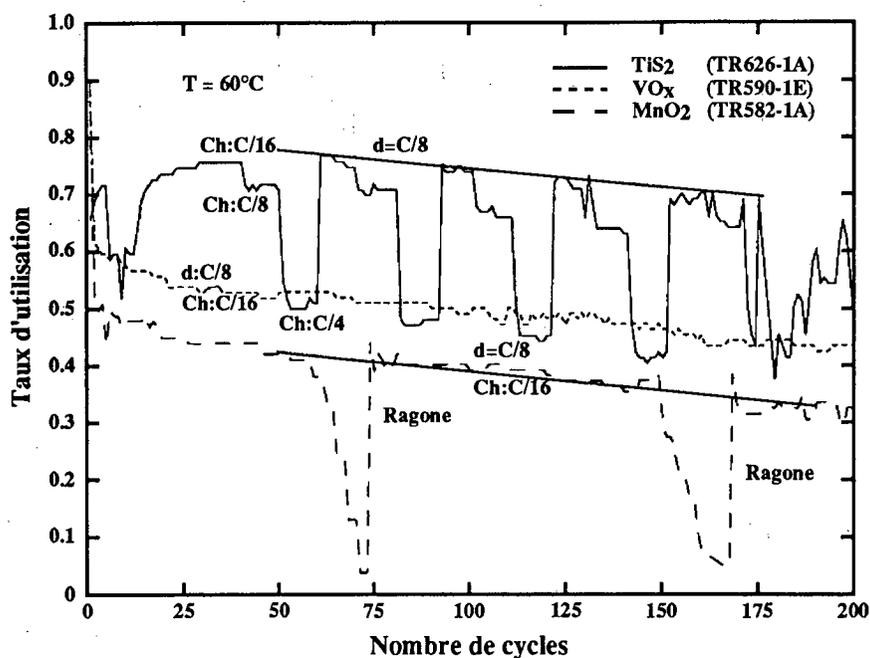


Figure 3.2: Évolution au cyclages des piles contenant VO_x , MnO_2 et TiS_2 .

Dans le but d'optimiser la composition des électrodes positives, nous avons préparé des électrodes composites à base d'oxydes de vanadium de capacités équivalentes, mais dont les taux de noir varient. À l'évidence, il apparaît que le taux de 10% v/v soit le meilleur choix. De plus, il a été observé que les électrodes positives contenant des niveaux élevés de noir étaient en général beaucoup trop poreuses: 59% pour l'électrode contenant 10% de noir, 97% pour celle qui en contient 15% et 109% si le taux est de 20%. La nature du support d'électrode (collecteur) ne semble pas influencer d'une manière déterminante l'évolution en cyclage des cathodes faites d'oxydes de vanadium (Fig. 3.3).

3.1.4 Composition volumique de l'électrode positive

Dans le même ordre d'idée que pour le taux de noir, d'autres électrodes positives ont été élaborées et testées dans le but cette fois d'optimiser les fractions volumiques dans les électrodes: contenant 37.5, 40% et 50% du matériau actif. La comparaison de ces piles en cyclage est illustrée à la figure 3.4.

Au cours des 50 premiers cycles, la composition 40-10-50% s'est avérée donner les meilleurs taux d'utilisation. Plus tard, à la suite d'une courbe de Ragone réalisée entre le 60e et le 85e cycle, la pile 602-1f a subi une chute importante du taux d'utilisation qui est passé de 60% à 40% sans raisons apparentes. L'avantage principal des fortes charges en solide réside dans l'accroissement du contenu énergétique. Les principaux désavantages: des porosités plus élevées et une adhérence plus faible aux collecteurs.

3.1.5 Concentration de sel

L'effet de la concentration de sel dans l'électrolyte a rapidement été mis en évidence en cours d'étude.

Les premiers essais en piles ont été réalisés avec des concentrations en sels de $O/Li = 20$ ce qui correspond approximativement à une molécule de sel par 20 motifs de polymère CH_2-CH_2-O (44 g) et par la suite des essais d'enrichissement en sel ($O/Li = 10$) se sont avérés infructueux: taux de décroissance plus élevés et réponse en puissance déficiente. De plus, il a été observé que l'accroissement des courants de recharge était catastrophique à ces concentrations de sel (figures 3.5a et 3.5b) ce qui se traduit par des taux d'utilisation très faibles quand la recharge s'effectue à des régimes de $C/8$ ou encore pire à $C/4$. Ce comportement pourrait s'expliquer par l'établissement de gradients de concentrations importants quand on augmente le courant de recharge dans l'accumulateur. Comme la possibilité de recharger à courants élevés est un atout pour les accumulateurs en général, on a cherché à sélectionner la concentration qui permettait d'augmenter le plus possible le courant de charge sans dommages subséquents. L'utilisation de concentrations O/Li voisines de 30 a été retenue. Avec cette concentration de sel, plus de 300 cycles ont pu être réalisés à des régimes de recharge en $C/12$, $C/6$ ou même en $C/3$ tout en conservant un parallélisme entre les courbes de chaque courant, et qui savent très bien se comporter comme l'indique le parallélisme des droites à chaque courant (figure 3.5c).

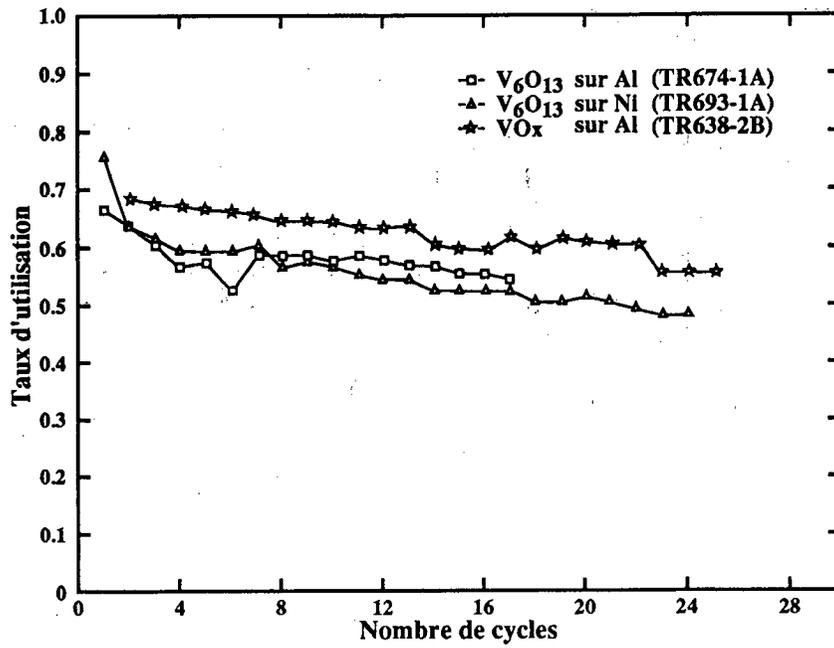


Figure 3.3: Comparaison entre VO_x et V_6O_{13} sur Ni et Al.

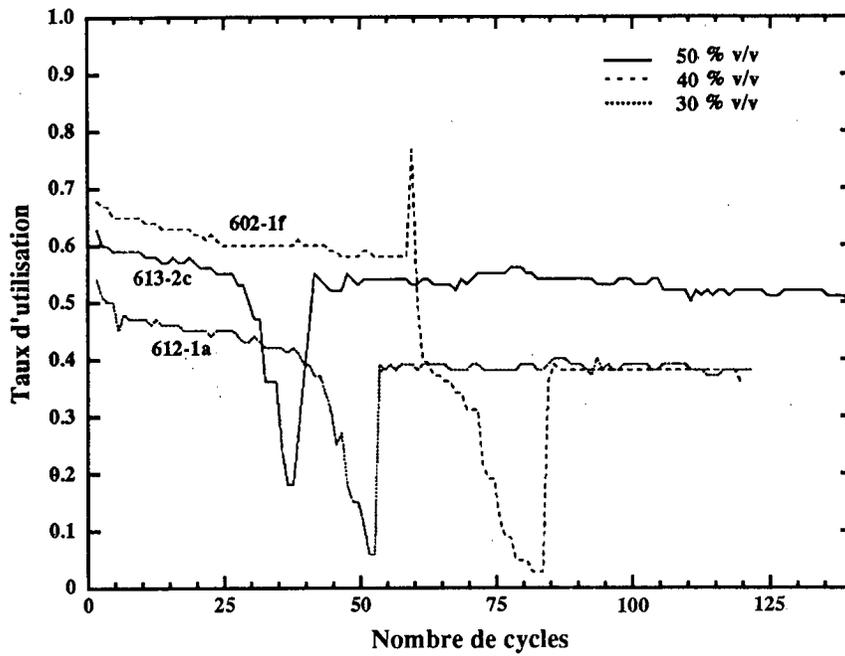


Figure 3.4: Influence de la fraction volumique sur le cyclage.

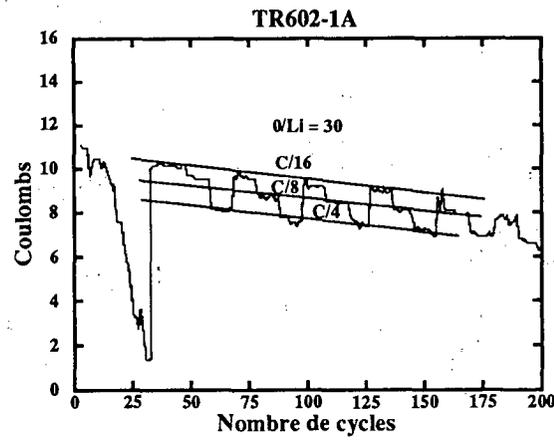
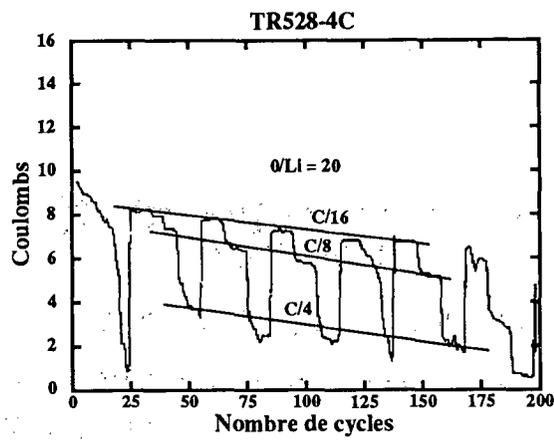
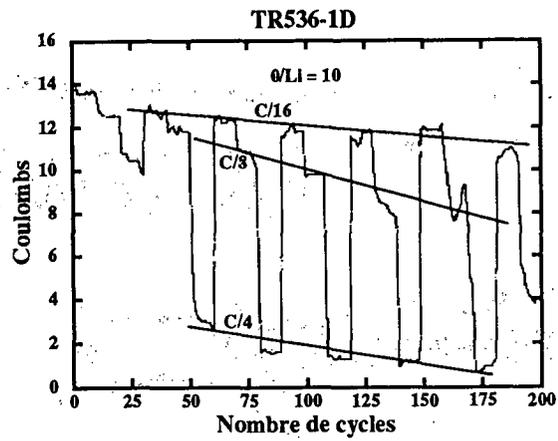


Figure 3.5: Effet de la concentration de sel au cours de la recharge.

- a. $O/Li = 10$
- b. $O/Li = 20$
- c. $O/Li = 30$

Les études de post-mortem (voir plus loin) ont d'autre part démontré que la présence d'excès de sel pouvait être responsable de certaines réactions de dégradation de l'électrolyte. Des analyses de surface sur des coupes transversales de piles sont à l'étude présentement et pourraient confirmer l'hypothèse de l'enrichissement en sel près des interfaces (les résultats n'étaient pas encore disponibles lors de la rédaction de ce rapport).

Selon cette hypothèse, les mêmes phénomènes devraient être observés également durant la décharge à la seule différence que l'enrichissement se produirait du côté de l'électrode de lithium plutôt que du côté de l'électrode positive. Ceci pourrait peut-être expliquer certains problèmes de cyclage (pente différente, dendrite...) qui apparaissent tout juste après des essais de puissance (Ragone). Les effets de concentration pourraient en être la cause. À ce titre, les essais en puissance de pointe seraient peut-être moins dommageables puisque les courants élevés ne sont imposés que pendant quelques 20 à 30 secondes. (Voir 3.2.5)

3.1.6 Épaisseur de l'électrolyte

La membrane d'électrolyte joue évidemment un rôle capital dans l'accumulateur. L'électrolyte est d'abord une barrière physique (séparateur) qui empêche le contact entre les électrodes positives et négatives. L'électrolyte est à la fois un isolant (pour la conduction électronique) et en même temps un conducteur (pour le transport d'espèces ioniques comme les ions lithium). Par opposition aux accumulateurs au plomb par exemple, l'électrolyte des accumulateurs ACEP n'est pas consommé, ni altéré, au cours des cycles de décharge et de recharge. Comme il ne participe pas aux réactions d'électrodes, idéalement, on aimerait que l'électrolyte soit le plus mince possible de manière à accroître au maximum le contenu énergétique des accumulateurs. La figure 3.6 montre le cyclage de deux piles semblables dont la seule différence est l'épaisseur de l'électrolyte. Tel que prévu, il n'y a que peu de différences apparentes lorsque ces piles sont cyclées dans les conditions "standards": décharge en $C/8$ et recharge en $C/16$.

Comme nous le verrons à la section traitant de "puissance", le bénéfice de l'amincissement de l'électrolyte est alors beaucoup plus évident en passant de 30 μ mètres à 18 ou 20 μ mètres. Le principal inconvénient relié à l'amincissement de l'électrolyte est l'impact sur la durée de vie ultime de l'accumulateur. En effet plus l'électrolyte est mince, plus fréquente sera la croissance dendritique qui est à l'origine de courts-circuits dans la pile. Le second impact est le resserrement de toutes les contraintes de production re-

liées à l'élaboration des films et aux conditions d'assemblage. En effet, plus l'électrolyte est mince, moins les tolérances sont grandes par rapport aux défauts de surface ou aux inhomogénéités d'épaisseur. Dans l'état actuel de la technologie, l'ensemble des résultats suggèrent une épaisseur minimum de 30 μ mètres pour l'électrolyte.

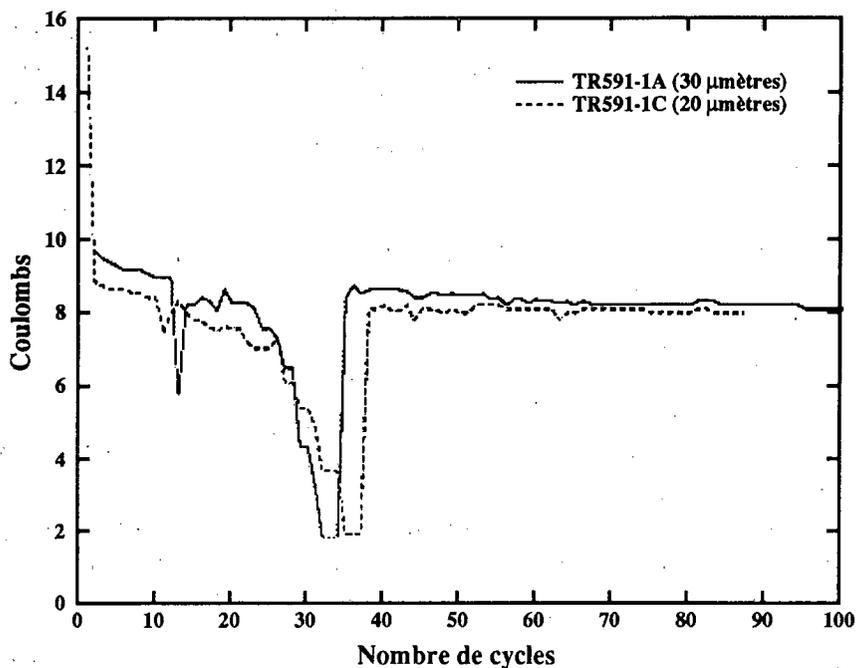


Figure 3.6: Effet de l'épaisseur de l'électrolyte.

3.1.7 La température

L'accumulateur ACEP "traction" fonctionne habituellement dans une fourchette de température située entre 60°C et 80°C. Le choix de cette gamme de température a été dicté par un certain nombre d'observations et de considérations pratiques concernant la conductivité des électrolytes, les exigences en puissance des véhicules électriques, les contraintes de gestion thermique, etc. Ici encore, tout est question de compromis: la température de fonctionnement doit être suffisamment élevée pour favoriser la cinétique aux électrodes

(puissances élevées...) mais suffisamment basse pour éviter une dégradation prématurée des matériaux entrant dans la fabrication de l'accumulateur. En effet, la vitesse de toutes les réactions secondaires indésirables est accélérée avec l'augmentation de la température: corrosion avec les collecteurs de courant, décomposition du polymère et/ou de l'électrolyte, film de passivation aux interfaces, pertes de contacts etc. Certains matériaux d'électrodes sont plus sensibles, chimiquement comme structurellement, aux élévations de température. La figure 3.7 compare l'évolution au cyclage de deux piles identiques, l'une à 60°C et l'autre à 80°C. À 80°C, le taux d'utilisation du matériau est plus élevé d'environ 10% et habituellement la pente de décroissance est légèrement plus élevée, ce qui écourte la vie utile de l'accumulateur.

3.1.8 Les décharges partielles (limite inférieure relevée)

Durant sa vie normale, il est rare qu'une pile de traction subisse des décharges complètes. Dans la plupart des cas, l'accumulateur de traction subira en pratique que des décharges partielles qu'il est facile de simuler en relevant la limite inférieure de cyclage jusqu'à ce que l'utilisation s'abaisse à 50%; cette limite correspond à 2.35 volts (vs 1.5 volts). La figure 3.8 compare l'évolution au cyclage de deux piles identiques, la pile TR536-1G qui a cyclé dans des conditions normales et la pile TR536-1E dont la limite inférieure a été relevée. Lorsqu'on exprime la pente de décroissance en termes de coulombs par cycles, nous obtenons respectivement: $6 \times 10^3 C/\text{cycle}$ (TR536-1G) et $1.5 \times 10^2 C/\text{cycle}$ (TR536-1E).

Ce résultat semble à priori favoriser la pile dont la limite a été relevée par un facteur supérieur à 2.5. Toutefois lorsque la comparaison est plus équitable par exemple sur une base de temps écoulé depuis la mise en cyclage, les résultats se différencient moins.

Ainsi, au bout de 210 jours de cyclage, les pentes deviennent respectivement: $9.5 \times 10^3 C/\text{jour}$ (TR536-1G) et $1.6 \times 10^2 C/\text{jour}$ (TR536-1E), une valeur de 50% inférieure pour la pile qui ne décharge que partiellement. Ce gain peut paraître faible à priori, mais qui se traduit à long terme par une différence appréciable dans la vie utile de l'accumulateur. Une analyse réalisée en post-mortem (calorimétrie) a d'ailleurs indiqué que l'électrolyte de la pile était moins dégradé (perte des propriétés élastiques) quand la pile n'a pas vu régulièrement des tensions aussi faibles que 1.5 volts. Ceci pourrait suggérer que la dégradation du polymère pourrait se réaliser par réduction et non pas seulement par oxydation comme on a tendance à le croire souvent.

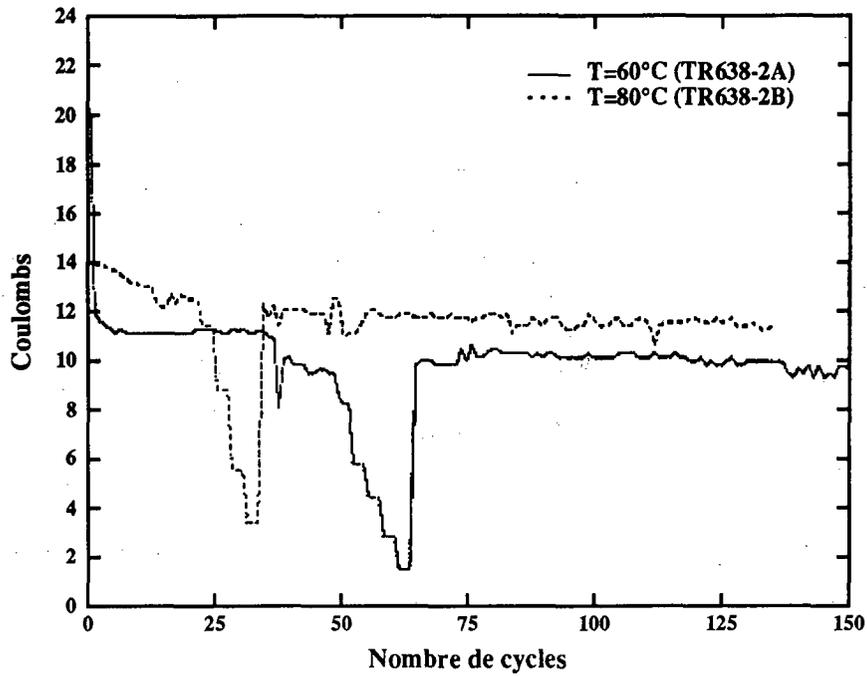


Figure 3.7: Effet de la température.

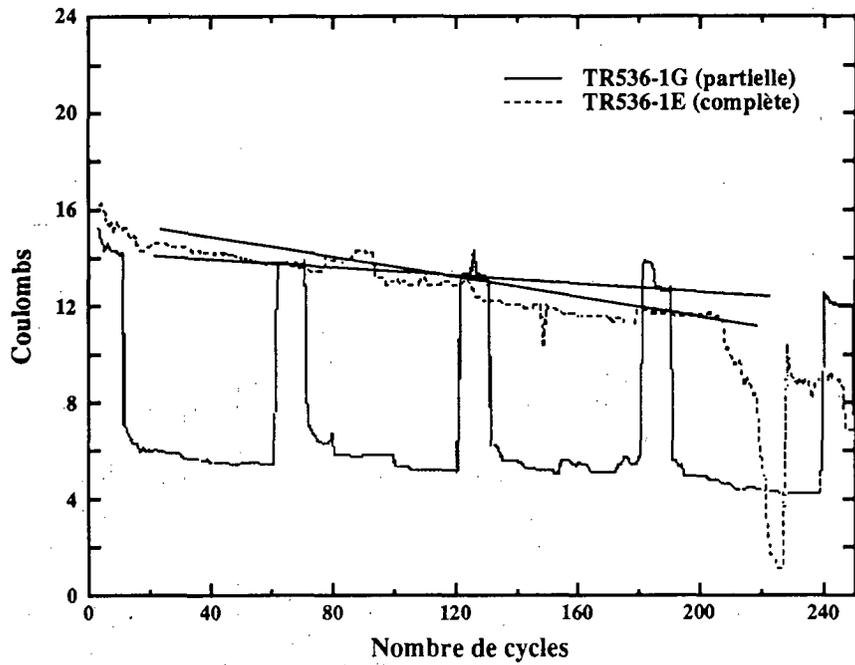


Figure 3.8: Effet des décharges partielles (limite inférieure relevée).

Des essais se poursuivent actuellement pour situer la valeur de tension optimale en décharge.

3.1.9 Effet de la porosité

La porosité des électrodes préparées par voie ex-solvant croît avec la capacité de l'électrode et la fraction volumique de matière solide dans l'électrode. Elle sera de quelques 5 à 10% pour une électrode positive de 5 C/cm^2 de composition 30% de VOx et atteindra entre 75 et 100% pour des électrodes de 8 C/cm^2 répondant à des compositions du type 50% de VOx. La porosité présente plusieurs aspects négatifs: elle augmente indûment le volume des électrodes; elle rend plus difficile le contact entre les particules et elle ralentit la cinétique aux électrodes en réduisant la vitesse de déplacement des espèces ioniques. Le seul bénéfique pourrait être relié au fait qu'en présence de porosité, l'électrode positive peut facilement absorber les changements volumiques qui surviennent lors des cycles de charge et de décharge. On aura donc tout avantage à réduire au minimum la porosité dès l'élaboration de la positive car la compaction post-élaboration s'est avérée très difficile à réaliser. La concentration des solutions d'épandage offre des possibilités. L'autre approche consiste à faire appel à une technique comme l'extrusion pour élaborer la composite soit en pâtes très visqueuses (minimum de solvant) ou en voie fondue. Parmi les quelques essais de compaction qui ont été réalisés sur des électrodes positives de la série P-528 (4 C/cm^2 - porosité: 43%) et P-532 (9 C/cm^2 - porosité: 57%). L'élimination quasi complète de la porosité a été effectuée par pressage à chaud du matériau entre deux plaques d'acier rectifiées.

Les cyclages comme les ragones semblent indiquer de très légers gains quand on réduit la porosité des électrodes positives avant assemblage, gains qui ne sont pas très significatifs.

Des tentatives ont été réalisées pour éliminer la porosité à la source au moment de l'épandage. Pour ce faire, il demeurerait quelques paramètres à modifier dont la vitesse d'épandage et la température d'évaporation des solvants. Ni l'abaissement de la vitesse, ni celle de la température n'ont permis de réduire la porosité des électrodes positives de manière significative. Il semble donc que la seule manière d'éviter la porosité serait d'utiliser le minimum de solvants au cours de l'épandage afin de réduire les changements volumiques entre la phase liquide et la phase évaporée.

3.1.10 Pente de décroissance

La pente de décroissance traduit l'importance de l'ensemble des phénomènes qui agissent sur le vieillissement des accumulateurs. Sa valeur cumule tous les effets adverses que subit une pile ACEP en cyclage. D'abord le taux de décroissance dépend du matériau de positive: dans le cas des oxydes, il se situe entre 10^{-3} et 10^{-2} C/cycle, alors que pour TiS_2 , il est souvent inférieur à 10^{-3} C/cycle. Ce taux dépeint aussi la dégradation de l'électrolyte tant du côté de l'électrode positive que de l'électrode négative; ces dégradations se traduisant par des résistivités plus grandes (baisse de la conductivité) et par l'accumulation de produits également résistifs aux interfaces. Par rapport à la dégradation de l'électrode positive, on peut envisager une foule de mécanismes pour expliquer la perte de capacité des électrodes tels:

1. modification cristallographique de la structure
2. blocage de sites actifs en cours de cyclage
3. pertes de contacts mécaniques et/ou électrique

D'autres phénomènes viennent souvent compliquer l'interprétation:

1. la nature du polymère utilisé: stabilité...
2. le sel de lithium et sa concentration
3. le séchage des composantes de piles
4. la qualité d'assemblage
5. les conditions de cyclage

Il y a plusieurs façons d'exprimer le vieillissement des piles en termes d'une diminution des performances: on peut utiliser la pente de décroissance de la capacité ou du taux d'utilisation en fonction du cyclage ou du temps: coulomb/cycle, taux d'utilisation/cycle, coulomb/jour et taux d'utilisation/jour.

Le tableau 3.1 rassemble toutes les données concernant les piles pour lesquelles une pente de décroissance a été évaluée. On y retrouve en première colonne le nom des piles, suivi de la date de mise en cyclage et de la date au cycle #N entre lesquelles la pente a été évaluée. La capacité des électrodes positives a été évaluée à partir de la pesée. Dans le cas des

oxydes de vanadium, la coutume veut que la capacité soit calculée comme si le matériau pouvait insérer 1.33 Li/atome de vanadium soit l'équivalent de l'insertion dans V_6O_{13} qui correspond à la formule $Li_8V_6O_{13}$. La première colonne donne la capacité à 1.33 Li/V et la seconde à 1 Li/V. On a ensuite le nombre de cycles écoulés et l'expression du taux d'utilisation au cycle #0 et au cycle #N. Puis finalement le calcul des pentes selon quatre types de représentations en capacité ou en taux d'utilisation.

La figure 3.9 met en évidence la complexité de ces représentations. Ce tracé de la figure 3.9 indique que le taux de décroissance croît en première approximation avec la capacité de l'électrode positive. Toutefois, une représentation normalisée de la capacité en termes de taux d'utilisation fait disparaître cette tendance. La figure 3.10 présente l'évolution de la pente de décroissance normalisée (taux d'utilisation/cycle) en fonction du nombre de jour de cyclage. Sur cette figure, nous avons affiché à l'aide d'une série de droites parallèles le nombre de cycles réalisés au moment où la capacité de l'électrode positive a chuté à 50% de sa valeur initiale. On remarquera que toutes les piles se situent entre des vies utiles projetées de 400 à 1000 cycles avec certaines (sous la droite 1000) pouvant atteindre 1500 et même 2000 cycles. Même les bi-faces à 72 C respectent le même pattern. Les seules piles qui se démarquent des autres sont la 532-1e (seulement 50 cycles) et les piles 536-3d et 536-3a cyclées à 80°C.

La figure 3.11 montre un tracé de la pente de décroissance vs la concentration en sel de chacune des piles cyclées. Bien qu'on puisse déceler une faible tendance favorisant les O/Li voisins de 30, il faut en référer beaucoup plus au comportement en puissance pour choisir sans hésitation des O/Li de 30 tellement l'effet sur les performances est important. Il faut également tenir compte d'une réalité qui peut introduire un artéfact dans l'analyse: en effet, seules les piles dont le comportement est au moins satisfaisant sont maintenues en cyclage sur de longues périodes de temps alors que les autres sont arrêtées. Ce processus d'arrêt privilégié donne un faux avantage aux piles qui ont cyclés longtemps puisqu'elles ont déjà été pré-sélectionnées. Il est donc difficile d'analyser globalement tous les paramètres affectant le vieillissement. Il est préférable d'évaluer les paramètres un à la fois...

Nom de pile	Date au départ	Date au cycle #N	# jours en cyclage	Capacité totale		Capacité cycle #0	Capacité cycle #N	Cycle N (#)	Taux d'utilis. au #0		Taux d'utilis. au #N		Pente de décroissance			
				1.33 Li/at.	1 Li/at.				1.33 Li/at.	1 Li/at.	Cap/cyc	%d'U/cyc	Cap/jour	%d'U/jour		
p528-4f	04/10/90	08/05/91	216	14.9	11.18	8.5	7.7	100	0.57	0.76	0.52	0.69	8.00E-03	7.16E-04	3.70E-03	3.31E-04
p528-3g	11/05/90	03/07/90	53	14.78	11.09	8.8	8.2	60	0.60	0.79	0.55	0.74	1.00E-02	9.02E-04	1.13E-02	1.02E-03
p528-3m	25/05/90	11/07/90	47	14.78	11.09	9.5	8.7	50	0.64	0.86	0.59	0.78	1.60E-02	1.44E-03	1.70E-02	1.54E-03
p528-5g	25/05/90	11/07/90	47	14.78	11.09	9	8	76	0.61	0.81	0.54	0.72	1.32E-02	1.19E-03	2.13E-02	1.92E-03
p537-1g	26/07/90	03/10/90	69	13.15	9.86	7.4	6.8	80	0.56	0.75	0.52	0.69	7.50E-03	7.60E-04	8.70E-03	8.82E-04
p528-4b	11/04/90	11/07/90	91	14.73	11.05	9.4	8.5	85	0.64	0.85	0.58	0.77	1.06E-02	9.58E-04	9.89E-03	8.95E-04
p528-3c	03/05/90	11/07/90	69	14.78	11.09	9.4	8.8	60	0.64	0.85	0.60	0.79	1.00E-02	9.02E-04	8.70E-03	7.84E-04
p528-5d	25/05/90	11/07/90	47	14.78	11.09	9.75	9.2	34	0.66	0.88	0.62	0.83	1.62E-02	1.46E-03	1.17E-02	1.06E-03
p528-4c	18/01/91	02/10/91	257	14.9	11.18	8.2	4.5	510	0.55	0.73	0.30	0.40	7.25E-03	6.49E-04	1.44E-02	1.29E-03
p528-4d	18/01/91	08/05/91	110	15.2	11.40	9.8	7.4	110	0.64	0.86	0.49	0.65	2.18E-02	1.91E-03	2.18E-02	1.91E-03
p591-1a	29/01/91	08/05/91	99	16.1	12.08	9.3	8	110	0.58	0.77	0.50	0.66	1.18E-02	9.79E-04	1.31E-02	1.09E-03
p591-1c	15/02/91	13/09/91	210	14.87	11.15	8.6	6.6	250	0.58	0.77	0.44	0.59	8.00E-03	7.17E-04	9.52E-03	8.54E-04
p591-1d	30/01/91	13/09/91	226	16.71	12.53	9	6.2	200	0.54	0.72	0.37	0.49	1.40E-02	1.12E-03	1.24E-02	9.89E-04
p582-1a	30/11/90	13/09/91	287	16.84	16.84	7.6	4	475	0.45	0.45	0.24	0.24	7.58E-03	4.50E-04	1.25E-02	7.45E-04
p582-1b	20/01/91	13/09/91	236	16.9	16.90	8.2	5.2	400	0.49	0.49	0.31	0.31	7.50E-03	4.44E-04	1.27E-02	7.52E-04
p582-1e	28/08/91	23/09/91	26	18.6	18.60	9.5	8.5	40	0.51	0.51	0.46	0.46	2.50E-02	1.34E-03	3.85E-02	2.07E-03
p602-1a	21/03/91	23/09/91	186	18.24	13.68	10.5	7.2	400	0.58	0.77	0.39	0.53	8.25E-03	6.03E-04	1.77E-02	1.30E-03
p602-1b	28/03/91	23/09/91	179	19.14	14.36	11	9	240	0.57	0.77	0.47	0.63	8.33E-03	5.81E-04	1.12E-02	7.78E-04
p602-1c	28/03/91	23/09/91	179	18.91	14.18	13.6	11	250	0.72	0.96	0.58	0.78	1.04E-02	7.33E-04	1.45E-02	1.02E-03
p612-1a	10/05/91	05/08/91	87	18.8	14.10	8.2	7	120	0.44	0.58	0.37	0.50	1.00E-02	7.09E-04	1.38E-02	9.78E-04
p612-1c	05/08/91	15/08/91	10	18.54	13.91	10	9.9	10	0.54	0.72	0.53	0.71	1.00E-02	7.19E-04	1.00E-02	7.19E-04
p590-1a	15/02/91	28/09/91	225	20.65	15.49	10.7	8.7	350	0.52	0.69	0.42	0.56	5.71E-03	3.69E-04	8.89E-03	5.74E-04
p590-1b	15/02/91	13/09/91	210	20.81	15.61	11	10	290	0.53	0.70	0.48	0.64	3.45E-03	2.21E-04	4.76E-03	3.05E-04
p590-1c	22/08/91	23/09/91	32	22.31	16.73	13.2	12.2	30	0.59	0.79	0.55	0.73	3.33E-02	1.99E-03	3.13E-02	1.87E-03
p613-2c	10/05/91	23/09/91	136	18.6	13.95	10.1	8.5	200	0.54	0.72	0.46	0.61	8.00E-03	5.73E-04	1.18E-02	8.43E-04
série 602(5)	09/05/91	17/09/91	131	18.68	14.01	11	9	120	0.59	0.79	0.48	0.64	1.67E-02	1.19E-03	1.53E-02	1.09E-03
série 602(15)	28/06/91	02/11/91	127	19.41	14.56	11.8	8.7	140	0.61	0.81	0.45	0.60	2.21E-02	1.52E-03	2.44E-02	1.68E-03
p638-2a	05/08/91	04/10/91	60	20.38	15.29	11	10	80	0.54	0.72	0.49	0.65	1.25E-02	8.18E-04	1.67E-02	1.09E-03
p536-1h	26/07/90	16/11/90	113	24.91	18.68	14.8	12.4	110	0.59	0.79	0.50	0.66	2.18E-02	1.17E-03	2.12E-02	1.14E-03
p536-1i	26/07/90	25/01/91	183	24.91	18.68	15.2	7.9	300	0.61	0.81	0.32	0.42	2.43E-02	1.30E-03	3.99E-02	2.14E-03
p536-1g	26/07/90	22/02/91	211	24.91	18.68	14	12	400	0.56	0.75	0.48	0.64	5.00E-03	2.68E-04	9.48E-03	5.07E-04
p536-1f	26/07/90	22/02/91	211	24.91	18.68	14	6.5	300	0.56	0.75	0.26	0.35	2.50E-02	1.34E-03	3.55E-02	1.90E-03
p536-1d	26/07/90	25/01/91	183	24.91	18.68	13.8	8.5	350	0.55	0.74	0.34	0.45	1.51E-02	8.11E-04	2.90E-02	1.55E-03
p536-1e	26/07/90	20/02/91	209	24.91	18.68	14.8	11.5	210	0.59	0.79	0.46	0.62	1.57E-02	8.41E-04	1.58E-02	8.45E-04
p536-1k	26/07/90	23/09/91	424	24.91	18.68	13.5	8	500	0.54	0.72	0.32	0.43	1.10E-02	5.89E-04	1.30E-02	6.94E-04
bn-14	28/03/91	13/09/91	169	24.91	18.68	14.1	10.5	200	0.57	0.75	0.42	0.56	1.80E-02	9.63E-04	2.13E-02	1.14E-03

Tableau 3.1: Pentés de décroissances de l'utilisation en cours de cyclage.

Nom de pile	Date au départ	Date au cycle #N	# jours en cyclage	Capacité totale		Capacité cycle #0	Capacité cycle #N	Cycle N (#)	% d'U. cyc. 0		Taux d'utilis. au #N		Pente de décroissance			
				1.33 Li/at.	1 Li/at.				1.33 Li/at.	1 Li/at.	Cap/cyc	%d'U/cyc	Cap/jour	%d'U/jour		
p574-1b	30/11/90	30/09/91	304	23.67	17.75	13.5	7.7	420	0.57	0.76	0.33	0.43	1.38E-02	7.78E-04	1.91E-02	1.07E-03
p574-1c	19/12/90	30/09/91	285	27.55	20.66	15.6	13	240	0.57	0.75	0.47	0.63	1.08E-02	5.24E-04	9.12E-03	4.42E-04
p574-1d	19/12/90	30/09/91	285	27.77	20.83	16	10.5	200	0.58	0.77	0.38	0.50	2.75E-02	1.32E-03	1.93E-02	9.27E-04
p574-1a	04/12/90	15/02/91	73	25.67	19.25	17	14.6	75	0.66	0.88	0.57	0.76	3.20E-02	1.66E-03	3.29E-02	1.71E-03
p532-1m	24/07/90	25/01/91	185	35.87	26.90	23	18.5	150	0.64	0.85	0.52	0.69	3.00E-02	1.12E-03	2.43E-02	9.04E-04
p532-1f	25/05/90	11/07/90	47	36.14	27.11	21	20	50	0.58	0.77	0.55	0.74	2.00E-02	7.38E-04	2.13E-02	7.85E-04
p532-1e	25/05/90	11/07/90	47	36.14	27.11	22	18	50	0.61	0.81	0.50	0.66	8.00E-02	2.95E-03	8.51E-02	3.14E-03
p532-1p	26/07/90	26/01/91	184	35.87	26.90	18.6	13.3	200	0.52	0.69	0.37	0.49	2.65E-02	9.85E-04	2.88E-02	1.07E-03
p532-1a	03/05/90	11/07/90	69	36.84	27.63	21.5	20.5	50	0.58	0.78	0.56	0.74	2.00E-02	7.24E-04	1.45E-02	5.25E-04
p532-1n	24/07/90	16/11/90	115	35.87	26.90	20	16.6	200	0.56	0.74	0.46	0.62	1.70E-02	6.32E-04	2.96E-02	1.10E-03
p532-1q	26/07/90	25/01/91	183	35.87	26.90	18.8	12	200	0.52	0.70	0.33	0.45	3.40E-02	1.26E-03	3.72E-02	1.38E-03
p532-5b	25/05/90	11/07/90	47	36.84	27.63	11.8	10.8	50	0.32	0.43	0.29	0.39	2.00E-02	7.24E-04	2.13E-02	7.70E-04
p532-3c	21/11/90	15/02/91	86	36.14	27.11	21.2	18.5	75	0.59	0.78	0.51	0.68	3.60E-02	1.33E-03	3.14E-02	1.16E-03
bi-14	22/09/91	18/11/91	88	30.54	22.91	17	15.8	80	0.56	0.74	0.52	0.69	1.50E-02	6.55E-04	1.36E-02	5.85E-04
bi-13	15/03/91	11/09/91	180	42.6	31.95	24.5	21	130	0.58	0.77	0.49	0.66	2.69E-02	8.43E-04	1.94E-02	6.09E-04
bi-10	04/10/90	19/08/91	319	71.74	53.81	44	19	250	0.61	0.82	0.26	0.35	1.00E-01	1.86E-03	7.84E-02	1.46E-03
bi-11	04/10/90	17/06/91	256	71.74	53.81	35	0	400	0.49	0.65	0.00	0.00	8.75E-02	1.63E-03	1.37E-01	2.54E-03
bi-12	04/10/90	02/11/91	394	71.74	53.81	40	26	260	0.56	0.74	0.36	0.48	5.38E-02	1.00E-03	3.55E-02	6.60E-04
p528-5o	25/05/90	11/07/90	47	14.78	11.09	7.9	7.2	77	0.53	0.71	0.49	0.65	9.09E-03	8.20E-04	1.49E-02	1.34E-03
p536-3a	01/11/90	15/12/90	44	24.91	18.68	16.8	15.6	30	0.67	0.90	0.63	0.84	4.00E-02	2.14E-03	2.73E-02	1.46E-03
p536-3d	01/11/90	15/12/90	44	24.91	18.68	17.4	16	30	0.70	0.93	0.64	0.86	4.67E-02	2.50E-03	3.18E-02	1.70E-03
p536-3c	01/11/90	08/05/91	188	24.91	18.68	18	16	140	0.72	0.96	0.64	0.86	1.43E-02	7.65E-04	1.06E-02	5.69E-04
p532-1g	26/07/90	22/02/91	211	24.91	18.68	14	12	400	0.56	0.75	0.48	0.64	5.00E-03	2.68E-04	9.48E-03	5.07E-04
p638-2j	10/02/92	18/05/92	98	19.52	14.64	10.5	9.07	125	0.54	0.72	0.46	0.62	1.14E-02	7.81E-04	1.46E-02	9.97E-04
p683-1a	14/02/92	03/09/92	202	16.02	12.02	7.2	5.02	395	0.45	0.60	0.31	0.42	5.52E-03	4.59E-04	1.08E-02	8.98E-04
p550-1a	29/01/91	24/04/92	451	20.99	20.99	15	13	371	0.71	0.71	0.62	0.62	5.39E-03	2.57E-04	4.43E-03	2.11E-04
p626-1c	25/10/91	22/02/92	120	20.31	20.31	20.5	18	88	1.01	1.01	0.89	0.89	2.84E-02	1.40E-03	2.08E-02	1.03E-03
p638-2a	05/08/91	13/07/92	343	20.38	15.29	11.1	6.89	540	0.54	0.73	0.34	0.45	7.80E-03	5.10E-04	1.23E-02	8.03E-04

Tableau 3.1: Pentas de décroissances de l'utilisation en cours de cyclage.

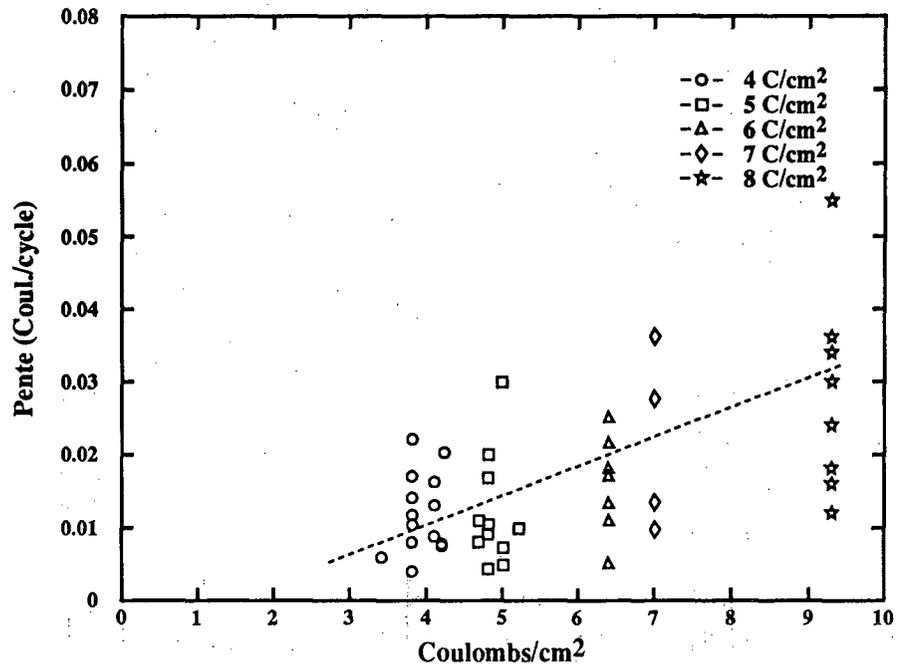


Figure 3.9: Pente vs la capacité de l'électrode positive.

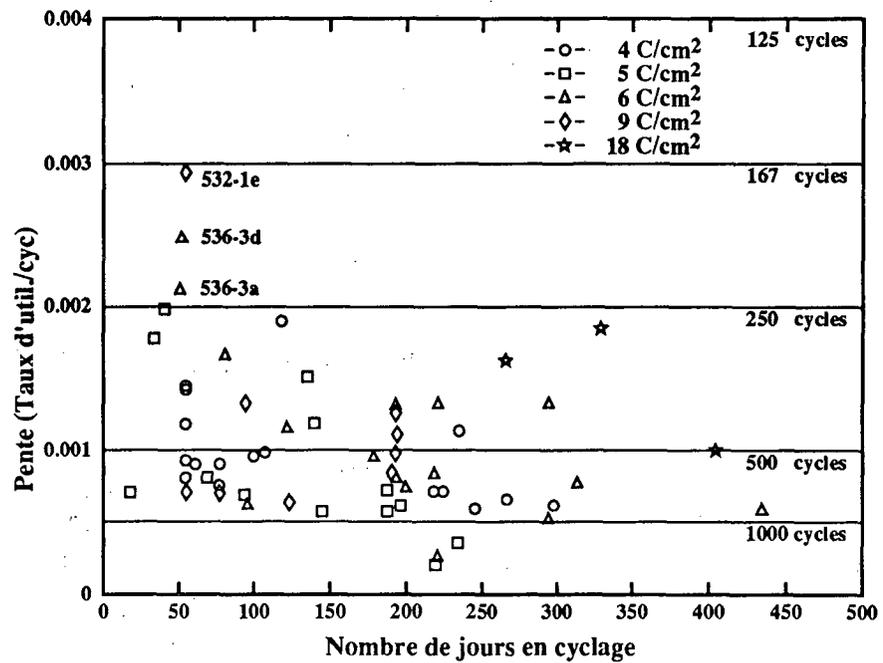


Figure 3.10: Pente vs le nombre de jours de cyclage.

La régularité des conditions de cyclage a un impact favorable quant à l'apparition de plusieurs défauts rencontrés en cours de cyclage: courts-circuits, dendrites, chute abrupte du taux d'utilisation (perte de contact) et augmentation prématurée de l'impédance de la pile. La figure 3.12 (pile TR528-1A) décrit le comportement très régulier d'une pile sur plus de 600 cycles avant que n'apparaissent des dendrites qui ont fait chuter l'utilisation.

3.2 Comportement en puissance

Le comportement en puissance des accumulateurs de traction constitue avec le thème vieillissement l'un des thèmes les plus importants en traction. En effet, la puissance d'un accumulateur traduit par définition la facilité avec laquelle l'accumulateur peut livrer son contenu énergétique. Tout est matière de compromis en ce domaine... On pourrait aisément par exemple, augmenter la teneur en matière active et l'épaisseur des électrodes positives pour augmenter le contenu énergétique à plus de 300 Wh/kg; peine perdue, les puissances de ce type d'accumulateurs seraient trop faibles. À l'opposé, on pourrait amincir l'électrode positive afin d'optimiser le comportement en puissance. Avec comme résultat de réduire considérablement le contenu énergétique (se rapprochant du Pb-acide) dû à l'importance démesurée de l'électrolyte et des accessoires comme les collecteurs de courant.

Il importe de distinguer deux types de comportement en puissances: la *puissance soutenue*, c'est-à-dire celle que pourra soutenir l'accumulateur sous régime permanent, *i.e.* pendant 8 heures, et la *puissance de pointe*, c'est-à-dire la puissance requise par les manoeuvres d'accélération d'un véhicule électrique. Ces appels de puissance normalement très exigeants ne durent généralement que quelques 20 à 30 secondes.

Le comportement en puissance est tributaire de plusieurs facteurs expérimentaux dont les principaux sont: la capacité et la composition de l'électrode positive, l'épaisseur de l'électrolyte, la température et le vieillissement de l'accumulateur.

3.2.1 Puissance soutenue

Les essais sur l'évolution des puissances ont été réalisés périodiquement (à tous les 100 cycles généralement) afin de déterminer quelles configurations de piles subissent le moins de détérioration avec le temps. Au cours de cette recherche, plusieurs types de comportement ont été répertoriés.

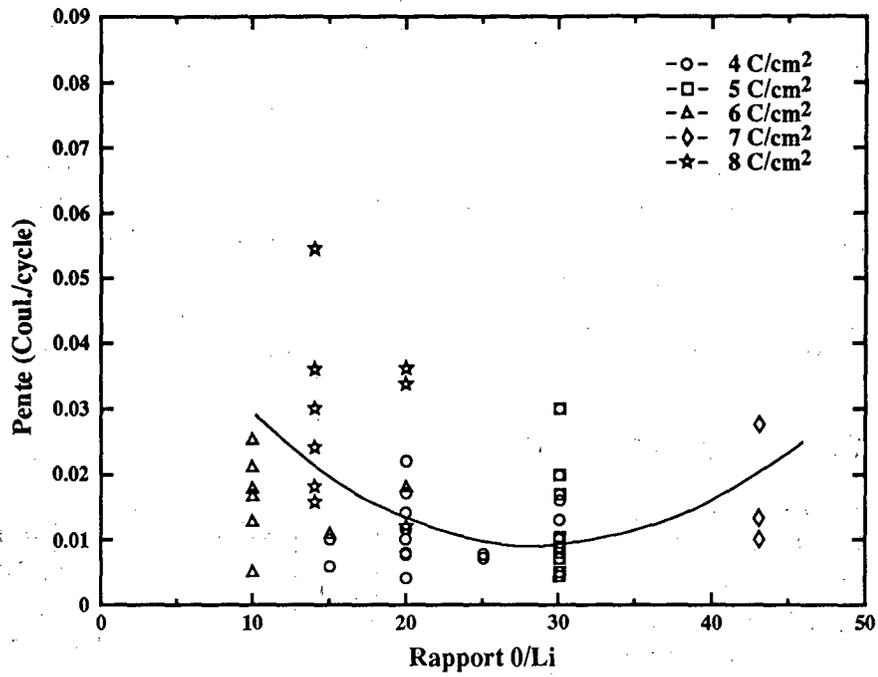


Figure 3.11: Pente vs O/Li.
Pile TR528-1A

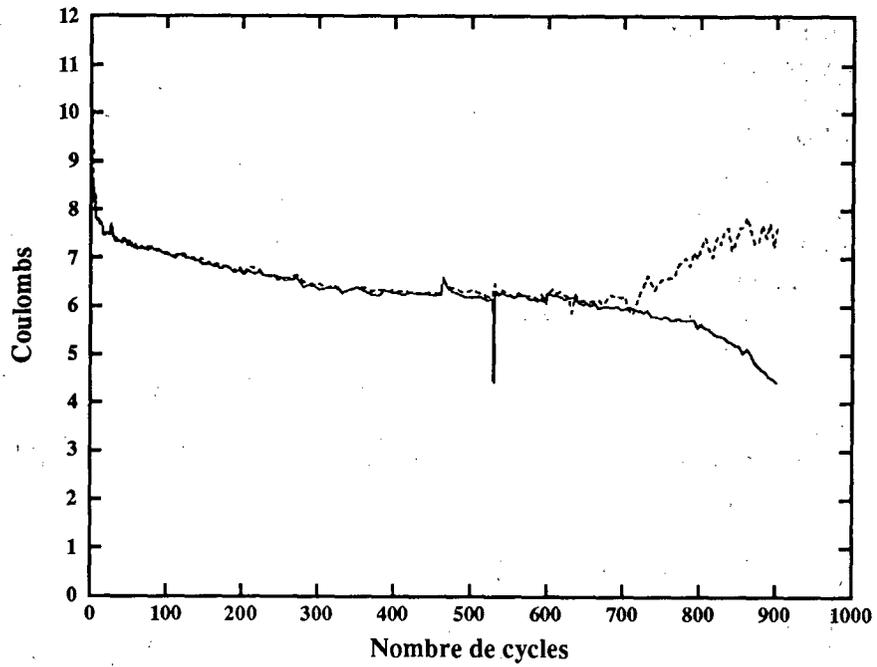


Figure 3.12: Évolution de la pile TR528-1A sur 800 cycles.

D'après une étude récente (1988) du DOE américain, pour une installation de 44 kWh, la puissance soutenue doit être celle qui permet à l'utilisateur de faire fonctionner son véhicule sur une période de 8 heures en régime permanent, soit une décharge en C/8 à une puissance moyenne de 5.5 kW. C'est à partir de cette valeur de référence que nous comparerons l'accumulateur ACEP. Ainsi sur un diagramme de Ragone où la puissance est normalisée par rapport au poids de l'accumulateur, le 5.5 kW se traduit en fait par 5.5 kW/272 kg de batteries, soit 20 W/kg. Cette valeur apparaît sur les diagrammes de Ragone comme une exigence minimum. Une deuxième exigence est dictée par le contenu énergétique minimum requis qui a été fixé dans cette étude du DOE à 50% du contenu énergétique initial. Ainsi, un accumulateur dont le contenu énergétique initial serait de 150 Wh/kg serait considéré comme épuisé lorsque l'utilisation des matériaux aura chuté à 50%, soit 75 Wh/kg.

Les diagrammes de Ragone:

Les diagrammes de Ragones décrivent le comportement en puissance des accumulateurs en fonction de leur contenu énergétique le tout normalisé par rapport au poids de l'accumulateur. Un logiciel développé par SNEA (Société Nationale ELF Aquitaine) il y a quelques années, a été adapté à l'IREQ pour calculer les diagrammes de Ragone pour les accumulateurs ACEP.

Tableau 3.2a: Poids et épaisseurs des constituantes de piles.

Type de film	Épaisseur (micron) (version labo)	Épaisseur (micron) version optimisée	Poids (g) (version labo)	Poids (g) version optimisée
Collecteur	8	0	.028	0
Nickel				
Film de lithium	38	38	.008	.008
Électrolyte	26	26	.013	.013
Électrode positive	70	49	.041	.041
Collecteur Al	28	4	.029	.004
TOTAL	170	117	.119	.066

Une fiche typique pour la pile TR532-1P est détaillée au tableau 3.2a et b versions laboratoire et optimisée. La surface de cette pile est de 3,89 cm². Ces valeurs permettent le calcul du contenu énergétique maximal de la pile: 119 Wh/kg, pour la version laboratoire et 214 Wh/kg pour la version optimisée.

Les valeurs de puissance sont obtenues par le produit du courant débité par la tension moyenne de la pile en volts. On obtient alors le tableau suivant:

Tableau 3.2b: Calculs des contenus énergétiques et de puissance

Courant (mA)	% d'utilisation (Li/V)	Énergie (lab) (Wh/kg)	Puissance (lab) (W/kg)	Énergie (opt) (Wh/kg)	Puissance (opt) (W/kg)
.6	91	109	12	196	21
.8	86	103	16	185	28
1	78	93	19	167	35
1.5	55	65	30	117	53
2.25	28	34	44	61	80
3	15	18	59	32	106
5	9	10	99	18	177
7.5	5	69	147	11	266

Sous forme graphique, la courbe de Ragone est obtenue à partir de ces résultats: figure 3.13.

3.2.2 Paramètres expérimentaux affectant la puissance

Nature de la positive:

D'abord l'influence de la nature de la positive est décrite à la figure 3.14 où l'on compare les diagrammes de Ragone pour trois types de positives de compositions semblables, en TiS₂ (P626), VO_x (P-602) et MnO₂ (P582) à 60°C. Les différences de comportement peut être résumées de la façon suivante: pour des électrodes positives de capacités équivalentes, le contenu énergétique favorise très légèrement les oxydes de vanadium, suivi de l'oxyde de manganèse (MnO₂) et ensuite du sulfure de titane (TiS₂).

TR532-1P (9 C/cm², El 10/1)
T=60°C

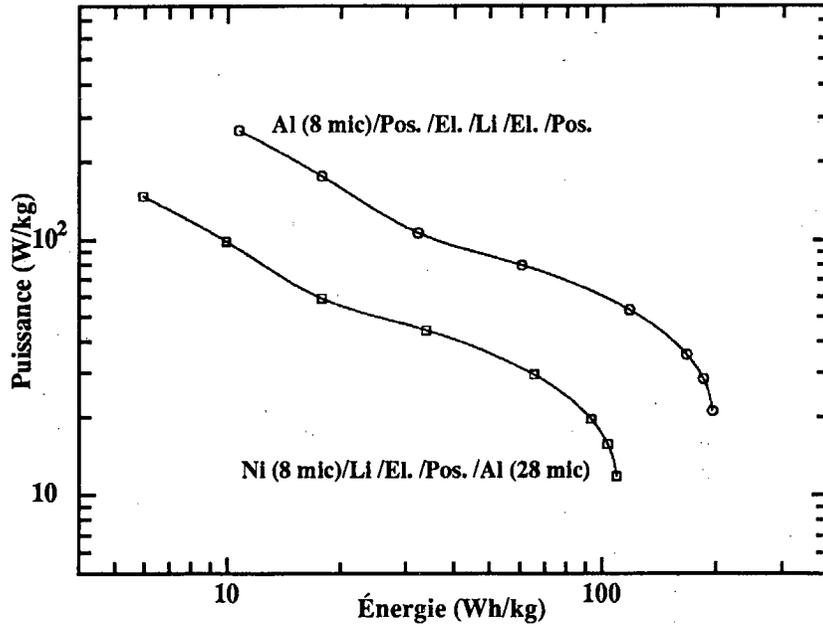


Figure 3.13: Courbes de Ragone versions laboratoire et optimisée.

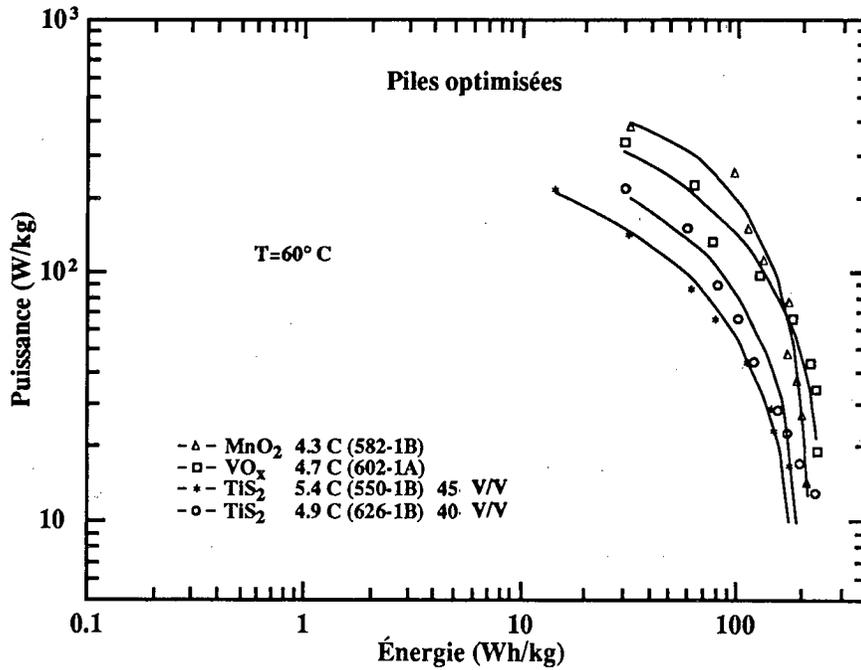


Figure 3.14: Courbes de Ragone pour les 3 électrodes positives.

Examinons maintenant un certain nombre de cas de figures qui permettent d'évaluer les principaux paramètres qui influencent les tracés de Ragone.

D'abord les électrodes positives à base d'oxyde de vanadium (VO_x) dont la capacité est de $4\text{C}/\text{cm}^2$. Une première observation sur la pile P528-5P à 80°C annonçait une évolution très favorable des courbes de Ragone au cours du cyclage avec le cyclage (figure 3.15). Mais ce comportement ne s'est pas confirmé par la suite et les autres résultats issus de la même famille se sont avérés moins encourageants. À l'autre extrémité se retrouvent les électrodes positives beaucoup plus capacitives à $9\text{C}/\text{cm}^2$. À cause de leur capacité élevée, à laquelle on associe certains problèmes de transport ionique (gradients de concentration), la réponse aux appels soutenus de courant est décevante même pour des piles relativement neuves. De plus, la situation se dégrade avec le temps, en particulier pour la puissance instantanée. Le cas des piles un peu plus capacitives (5-6C) a été quant à lui mieux répertorié puisqu'il représente sous plusieurs aspects le meilleur compromis entre le contenu énergétique et la puissance. Les essais ont été réalisés sur plusieurs groupes de positives: P-536 (O/Li = 10/1), P-590, P-602 et P-638 (O/Li = 30/1) (figure 3.16). De plus, la comparaison entre les positives P-536 assemblées avec des électrolytes plus ou moins riches en sel donnent des résultats très comparables: P-536-1F (O/Li = 10), P-536-1J (O/Li = 20) et P-536 (BN-14) (O/Li = 30). Cette situation n'est vraie toutefois que lorsque les piles cyclent depuis peu de temps: < de 50 cycles. En effet, l'étude du vieillissement de ces piles démontrent que plus l'électrolyte est salé, moins bon est le comportement à long terme. La figure suivante (figure 3.17) montre le vieillissement de la pile TR536-1K (O/Li = 10) sur plus de 600 cycles.

Sur cette même figure, nous avons dessiné en pointillé la zone interdite où la pile ne rencontre plus les exigences de l'étude faite pour le compte du DOE [réf. 1] soit 20 W/kg ou 75 Wh/kg .

Il est probable d'après nos connaissances actuelles sur l'effet du sel que les piles dont le niveau de sel a été fixé à O/Li = 30 auront des comportements encore supérieurs à ceux observés. Ainsi, les piles TR613-2C et TR638-2A annoncent des comportements intéressants après plus de 200 cycles (figure 3.18).

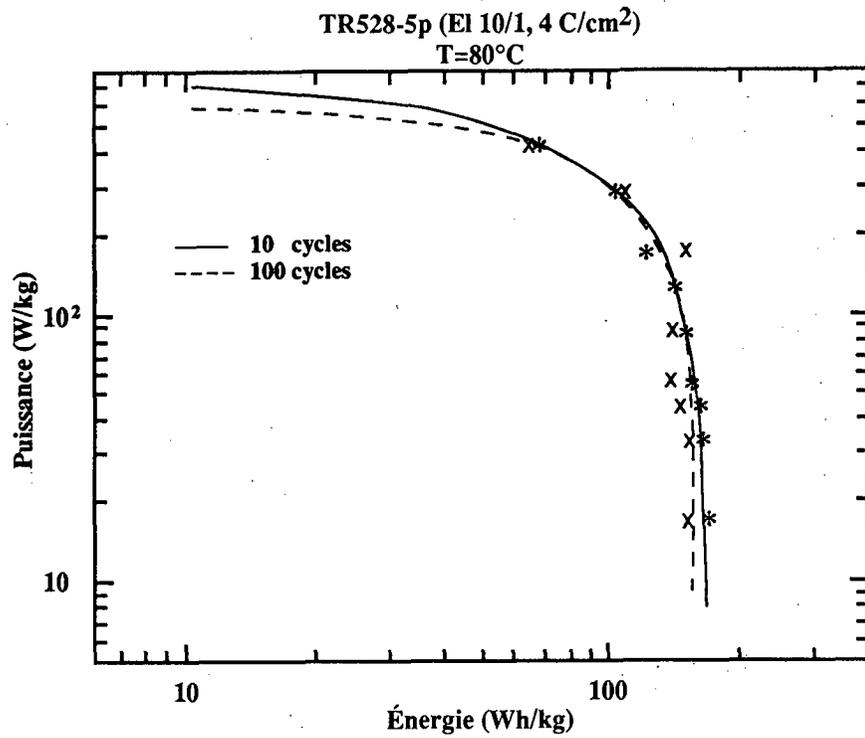


Figure 3.15: Évolution du Ragone de la TR528-5P.

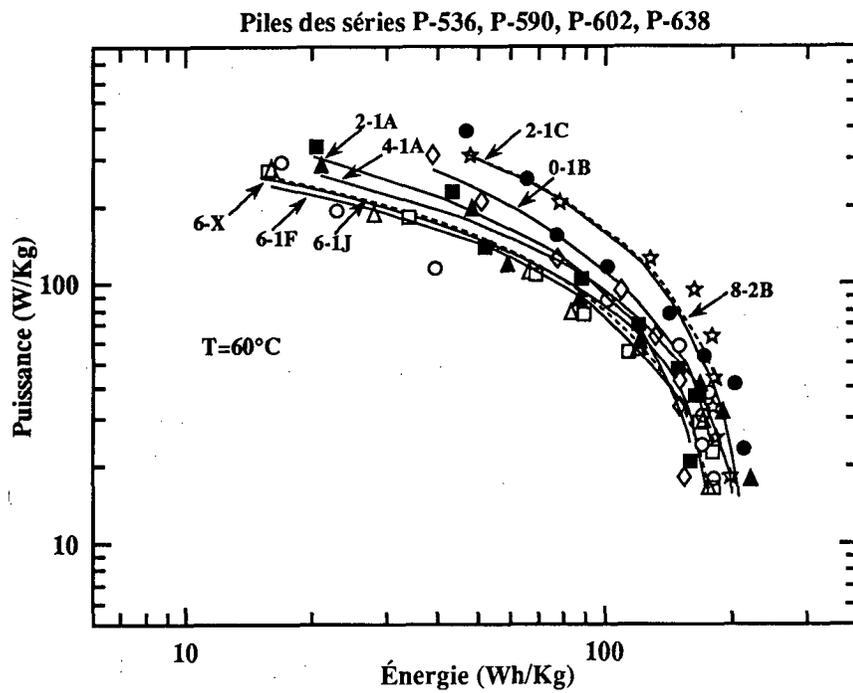


Figure 3.16: Ragone des piles de capacités 5-6 C.

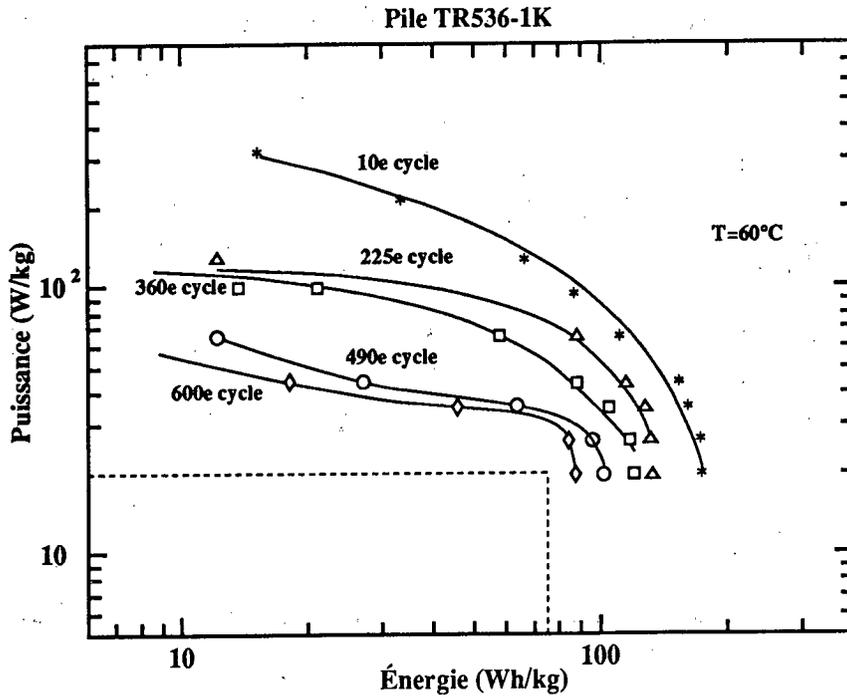


Figure 3.17: Évolution de la pile 536-1K.

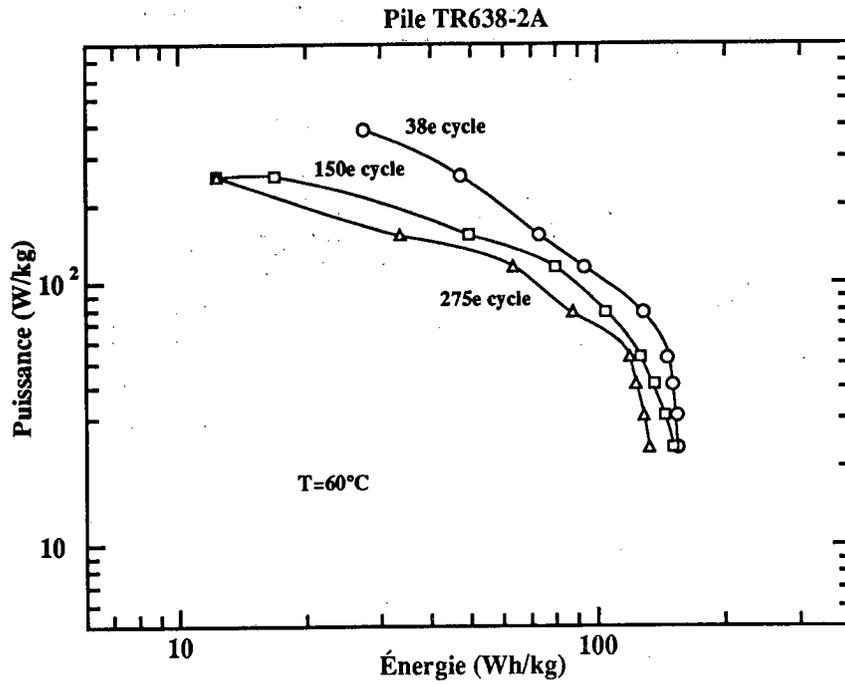


Figure 3.18: Ragone de la pile TR638-2A.

3.2.3 Autres matériaux

Parmi les matériaux d'électrodes positives de remplacement aux oxydes de vanadium, l'oxyde de manganèse et le TiS_2 offrent des caractéristiques intéressantes: MnO_2 est un produit peu cher et disponible en grande quantité. Son contenu énergétique est théoriquement plus élevé que l'oxyde de vanadium à cause de son voltage moyen supérieur durant la décharge.

Par contre, côté puissance à 60°C , les résultats sont assez décevants même quand la capacité de l'électrode positive est relativement faible (4.3 C/cm^2). L'impression se corrige un peu à 80°C en termes de vieillissement comme en Ragone. Les positives faites d'oxydes de manganèse semblent mieux supporter le fonctionnement à 80°C que ne le font les oxydes de vanadium.

Le TiS_2 affiche d'excellentes utilisations, une bonne réversibilité et un taux de vieillissement relativement faible. Toutefois, l'expérience nous a démontré que les qualités en cyclage de ce matériau tenait essentiellement à sa structure cristallographique qui est délicate à obtenir par synthèse. Côté puissance, le matériau offre à priori des tracés de Ragone qui sont assez couchés (pas très puissants), mais qui se maintiennent sur près de 200 cycles (figure 3.19). Actuellement, le coût de ce matériau est très élevé et il n'est produit qu'en petites quantités dans des laboratoires spécialisés. Des études de cyclage et de post-mortem ont montré d'autre part que TiS_2 se dégrade en donnant naissance à de l'auto-décharge associée probablement à la croissance dendritique du lithium.

3.2.4 Effet de l'épaisseur de l'électrolyte sur la puissance

Nous avons tenté également d'optimiser le contenu énergétique et les performances en puissance en réduisant l'épaisseur des électrolytes: de 30 à $35 \mu\text{m}$ vers 18 à $20 \mu\text{m}$. Pour l'instant au cyclage, tout est équivalent après quelques 60 cycles. L'amincissement de l'électrolyte a d'abord un impact favorable sur le contenu énergétique de la pile (+15%) mais aussi sur les performances en puissance (piles de la série TR591). Il importe de noter toutefois que l'exigence minimum pour des objectifs traction est de 5 kW disponible en tout temps, ce qui équivaut pour des piles de traction à 20 Wh/kg sur l'axe des Y. Cette valeur peut paraître faible à priori quand les piles sont neuves, mais il ne faut pas oublier que l'accumulateur doit être capable de rencontrer ces exigences tout au long de sa vie utile.

Il y a cependant des risques à vouloir amincir l'électrolyte: sur 15 piles

qui ont été assemblées avec des électrolytes minces près de 40% de ces piles ont développé des courts-circuits partiels reliés à la croissance dendritique du lithium en moins de 100 cycles. Par ces observations, il nous apparaît prudent de recommander le maintien de l'épaisseur de l'électrolyte à 30 μ mètres ou plus, tant qu'on aura pas trouvé une solution à ce problème par un contrôle amélioré des états de surface des électrolytes et des électrodes positives et par l'élimination des rugosités à la surface du lithium qui cause la croissance dendritique.

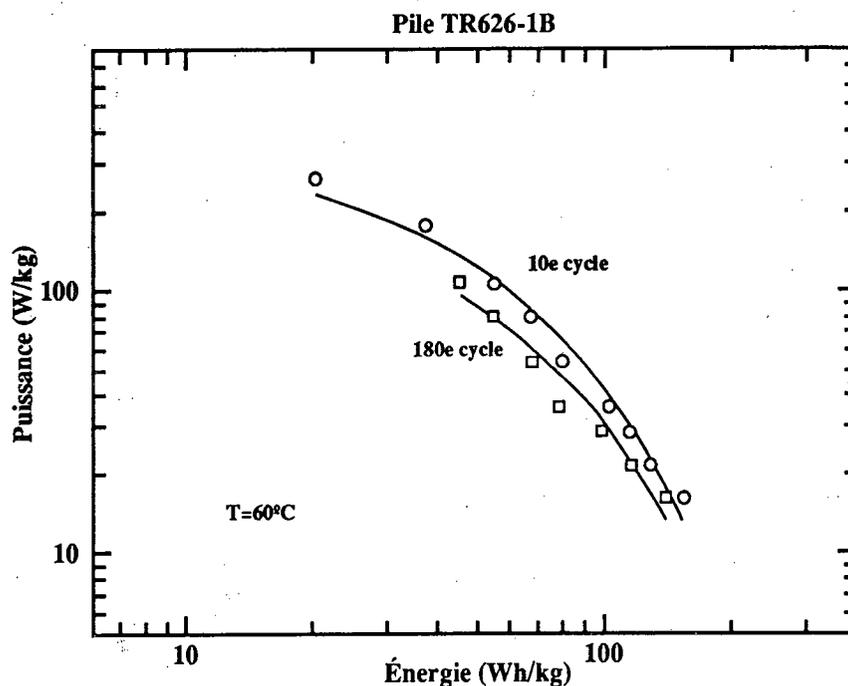


Figure 3.19: Ragone de TiS_2 à 60°C.

3.2.5 Puissance de pointe

Les essais de puissance de pointe ont pour objectif de connaître la réaction de l'accumulateur de traction à des appels de courants élevés pendant de courtes périodes de temps. Il s'agit en fait de simuler les étapes d'accélération d'un véhicule électrique: sachant que l'accélération d'un véhicule dure en

général moins de 30 secondes, nous avons défini le protocole d'essais suivant pour comparer la réponse des piles qui ont été analysées dans cette étude. Ce protocole permet de déterminer la puissance maximum disponible aux différents états de charge de l'accumulateur.

- Étape 1: pile rechargée complètement.
- Étape 2: décharge à 5 mA pendant 20 sec.
- Étape 3: repos pendant 2 minutes.
- Étape 4: décharge à 10 mA pendant 20 sec.
- Étape 5: repos pendant 2 minutes.
- Étape 6: décharge à 15 mA pendant 20 sec.
- Étape 7: repos pendant 2 minutes
- Étape 8: décharge à 20 mA pendant 20 sec.
- Étape 9: repos pendant 2 minutes.
- Étape 10: puis décharge à 25 mA pendant 20 sec.
- Étape 11: repos pendant 2 minutes.
- Étape 12: puis décharge en $C/8$ standard pendant 1 heure.
- Étape 13: retour à l'étape 1 jusqu'à l'atteinte de la limite 1.5 V.

La puissance instantanée est obtenue directement par le produit de cette tension minimum et du courant imposé. Le tracé de la puissance de pointe vs l'intensité du courant est décrit à la figure 3.20 aux différents états de charge de la même pile. Plus la puissance de pointe est élevée, meilleures seront les caractéristiques d'accélération du véhicule électrique. Dans l'étude du DOE, une puissance de pointe disponible supérieure à 55 kW était exigée pour des accumulateurs de traction de 40 kWh.

Le tableau 3.3 rassemble tous les essais de puissance de pointe réalisés à date (environ 50 essais) et la figure 3.21 reproduit ces résultats sous forme d'un tracé entre la puissance instantanée et le nombre de cycles réalisés. Les valeurs 55, 100 et 200 kW converties pour une installation de 40 kWh apparaissent à gauche sur l'ordonnée.

# ESSAI	DATE	# DE PILE	CYCLEUR	ENREGIST.	Eo	# CYCLES	TEMP	P.MAX	CAPAC.	P.MIN
1	24-01-91	528-4c	D-2	OM-08-R	3.2	7	60	34	3.8	15
2	25-01-91	B103	---	ROGER	3.25	22	60	27	6	18
3	28-01-91	532-3c	E-09	CH-28-NOI	3.13	65	60	15	9.3	12
4	28-01-91	581-3c	E-01	CH-27-VIO	3.19	48	60	27	5.9	19
5	29-01-91	574-1b	E-11	CH-28-BLE	3.25	63	60	28	6.6	20
6	29-01-91	574-1a	E-10	CH-27-VER	3.25	57	60	25	6.6	20
7	30-01-91	532-3c	E-09	CH-28-NOI	3.13	73	60	15	9.3	12
8	06-02-91	550-1a	F-04	CH-27-ROU	2.71	10	80	53	5.4	40
9	06-02-91	550-1a	F-04	CH-27-ROU	2.68	11	80	52	5.4	40
10	08-02-91	550-1a	F-04	CH-27-ROU	2.8	12	60	23	5.4	20
11	11-02-91	591-1a	E-04	CH-28-VIO	2.7	11	60	40	3.8	16
12	12-02-91	591-1a	E-04	CH-28-VIO	3.2	12	80	65	3.8	20
13	13-02-91	582-1b	F-03	CH-23-BLE	3.2	10	60	36	4.3	25
14	14-02-91	528-3f	D-16	CH-28-BRU	2.8	24	60	17	3.8	10
15	27-02-91	528-4e	E-05	CH-23-VIO	3.2	11	60	23	3.8	13
16	01-03-91	582-1b	F-03	CH-23-BLE	3.15	40	80	36	4.3	16
17	01-03-91	590-1b	E-09	CH-28-NOI	3.2	12	60	42	5.4	20
18	04-03-91	591-1c	E-10	CH-28-VER	3.15	11	60	31	3.8	15
19	05-03-91	591-1c	E-10	CH-28-VER	3.13	12	60	36	3.8	15
20	06-03-91	528-4f	E-05	CH-23-VIO	3.01	6	60	27	3.8	15
21	25-03-91	602-1a	F-01	CH-23-BRU	3.1	6	60	42	4.7	17
22	27-03-91	591-1a	E-04	CH-28-VIO	3.15	63	60	28	4.1	13
23	17-05-91	550-1b	HP-07	CH-27-VER	2.3	44	60	20	5.3	20
24	17-05-91	536-1k	E-15	CH-28-ROU	3.15	332	60	6	6.4	6
25	11-06-91	590-1b	E-09	CH-28-NOI	3.18	134	60	24	5.4	20
26	13-06-91	602-1a	F-01	CH-23-BRU	3.1	160	60	15	4.7	15
27	17-06-91	602-1c	F-05	CH-4-VER	3.1	125	60	10	4.9	10
28	05-07-91	602-1f	D-02	OMEGA 8 ROU	3.15	60	60	20	4.7	10
29	08-08-91	626-1b	E-07	OMEGA 7 BLE	2.8	54	60	32	5	17
30	09-09-91	590-1b	G-01	CH-4-VIO	3	288	60	6	5.4	2
31	28-11-91	528-4c	D-06	OMEGA 8 BLE	3	620	60	3.5	3.8	2.5
32	29-11-91	602-1a	F-01	CH-23-BRU	3.1	520	60	6.5	4.7	3
33	29-11-91	582-1b	F-03	CH-23-BLE	3.15	500	80	4	4.3	2.5
34	02-12-91	550-1A	F-04	CH-27-ROU	3.1	300	60	5	5.4	3.5

Tableau 3.3: Résultats des essais en puissance de points.

# ESSAI	DATE	# DE PILE	CYCLEUR	ENREGIST.	Eo	# CYCLES	TEMP	P.MAX	CAPAC.	P.MIN
35	03-12-91	550-1A	F-04	CH-27-ROU	3.1	300	60	8	5.4	2.5
36	04-12-91	550-1A	F-04	CH-27-ROU	3.1	300	60	7	5.4	3.5
37	06-12-91	626-1C	E-11	CH-28-BLE	2.8	40	80	45	5	25
38	06-12-91	536-1k	E-15	CH-28-ROU	3.15	700	60	3	6	1
39	07-12-91	638-2B	E-11	CH-4-NOI	3.1	55	80	25	5.2	10
40	07-12-91	626-1b	E-07	OMEGA 7 BLE	3.1	200	60	24	5	16
41	07-12-91	638-2b	E-11	CH-4-NOI	3.1	102	80	16	5.2	13
42	06-02-92	658-1a	G-14	CH-4-BLE	3.1	80	60	18	5	6
43	12-02-92	638-2j	E-02	CH-23-ROU	3.2	5	60	20	5.2	10
44	14-02-92	638-2j	E-02	CH-23-ROU	3.2	6	60	20	5.2	8
45	19-02-92	683-1a	F-01	CH-23-BRU	3.2	6	60	40	5	12
46	21-02-92	668-6b	pile ne cyclait plus		3.2	4	60	5	1.3	3
47	21-02-92	674-1A	E-24	CH-23-VER	3.2	12	60	33	5	17
48	03-03-92	683-1a	F-01	CH-23-BRU	3.2	32	60	34	5	20
49	03-03-92	I373	-----		3.2	30	60	36	6	13
50	13-03-92	532-1l	D-02	OMEGA 7 ROU	3.2	1	60	42	9	16
51	20-03-92	666-1a	D-02	OMEGA 7 ROU	3.2	1	60	46	9	23
52	25-03-92	683-1a	F-01	CH-23-BRU	3.2	62	60	31	5	15

Tableau 3.3: Résultats des essais en puissance de points.

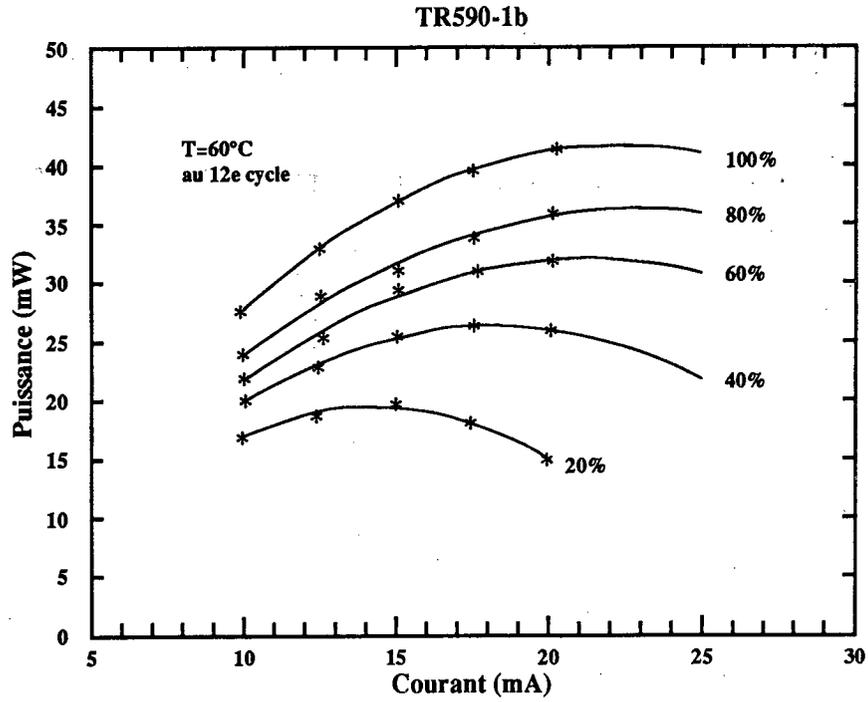


Figure 3.20: Tracé de la puissance de pointe vs l'intensité du courant.

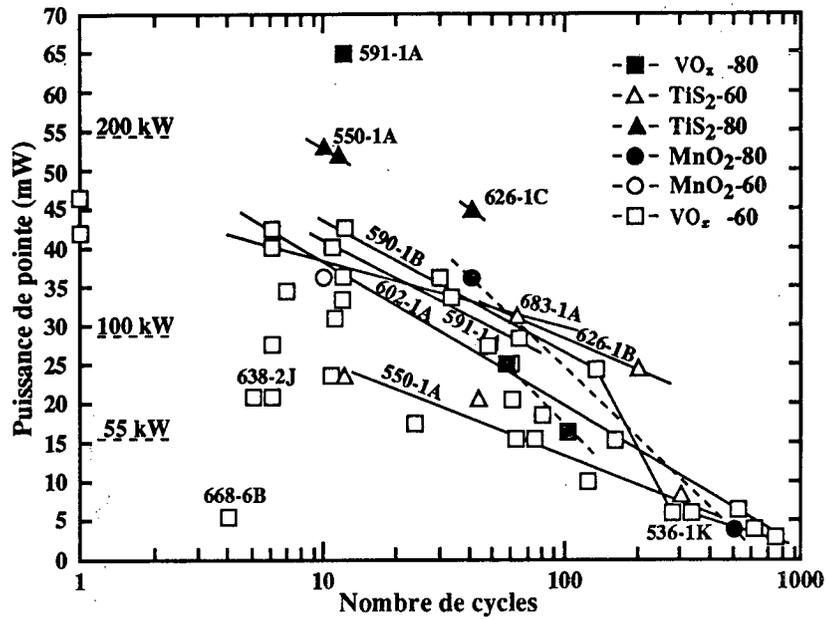


Figure 3.21: Évolution de la puissance de pointe avec le cyclage.

Sans aller dans le détail, qu'il suffise de mentionner que la majorité des piles rencontrent l'exigence minimale de 55 kW proposé par le DOE aux États-Unis dont il était mentionné ci-haut. Initialement, les puissances de pointe rencontrent facilement les exigences prévues par le DOE. Malheureusement, nous avons été forcés de constater que ces caractéristiques se dégradent rapidement en cours du cyclage, ce que nous avons exprimé dans un tracé de la puissance instantanée disponible en fonction du nombre de cycles écoulés (figure 3.21).

Cette figure appelle un certain nombre de commentaires: d'abord, il semble que la décroissance soit peu dépendante du matériau d'électrode positive: VO_x , TiS_2 , ou MnO_2 et semble dépendante de la température en étant plus élevée à 80°C qu'à 60°C . Plusieurs piles ne rencontraient plus l'exigence de 55 kW après 200 ou 300 cycles... Toutefois ces derniers mois, des modifications à la formulation des électrodes positives (ex: TR683-1A) permettent d'envisager des durées de vie beaucoup plus longue (> 1000 cycles).

Comme on peut s'y attendre, la pente de décroissance de la puissance instantanée traduit en quelque sorte l'augmentation de la résistance interne de la pile et c'est en effet ce que nous avons pu corrélérer en suivant l'impédance du système au cours du cyclage (voir chapitre sur les impédances). Il est facile de démontrer que la puissance disponible maximale est atteinte lorsque l'impédance de charge est égale à l'impédance interne. Pour une pile de 2.5 V, le tableau 3.4 suivant exprime la relation entre la résistance interne, le courant maximal et la puissance maximum disponible.

La puissance exigée de 55 kW nécessaire aux accélérations d'un V.E. muni de 40 kWh d'accumulateurs correspond à toutes proportions gardées à 15 mW pour des cellules de 4 cm^2 . En d'autres termes, cela signifie également que l'impédance interne d'une pile 4 cm^2 doit toujours être inférieure à environ 100 ohms pendant sa vie utile. La compréhension des mécanismes qui sont responsables de l'augmentation de la résistance interne revêt donc une importance toute particulière. Un certain nombre de pistes sont actuellement à l'étude sur la localisation de la source principale d'accroissement de l'impédance. Pour l'instant, l'électrolyte ne semble pas en cause.

Tableau 3.4: Relation entre la puissance de pointe maximale et la résistance interne de la pile.

Pmax (mW)	Imax (mA)	Rint. (ohms)
10	8	156
20	16	78
30	24	52
40	32	39
50	40	32
100	80	16

3.3 Mesures par spectroscopie d'impédance complexe

Chaque constituant de la pile possède une impédance caractéristique dont la réponse en fréquence est habituellement unique. Ainsi, il est possible en examinant un spectre d'impédance complexe, d'attribuer à chaque composante de la pile, une partie de l'impédance totale. L'étude de ces spectres d'impédances à différentes étapes dans la vie de l'accumulateur nous permet souvent de localiser les composantes les plus résistives et nous renseigne en même temps sur les mécanismes de vieillissement.

La figure 3.22 décrit le diagramme d'impédance classique obtenu pour une pile ACEP à base d'oxyde de vanadium à 25°C et à 60°C. On retrouve sur l'abscisse, la composante réelle de l'impédance et en ordonnée sa partie imaginaire. Comme l'indique le diagramme, chaque partie du spectre peut être attribuée à des composantes de la pile: aux hautes fréquences ($> 10^4$ Hz) se situe la contribution de l'électrolyte, au centre (10^4 à 10^0 Hz) les interfaces des électrodes positives et négatives et aux faibles fréquences (à droite) la partie liée aux limitations de mobilité des espèces ioniques. Il est important de connaître l'évolution de ces diverses contributions au cours du cyclage. Curieusement, toute l'augmentation est due aux contribu-

tions des interfaces. La contribution de l'électrolyte reste constante à haute fréquence et il n'y a pas de signes évidents que des problèmes sérieux de transport ionique se développent aux basses fréquences. L'accroissement du demi-cercle d'interfaces est suffisamment important pour expliquer les pertes de performances observées en puissance de pointe. On se rappellera qu'il faut qu'en tout temps l'impédance de la pile demeure inférieure à 100 ohms pour rencontrer les appels de puissance d'un véhicule électrique (section 3.2).

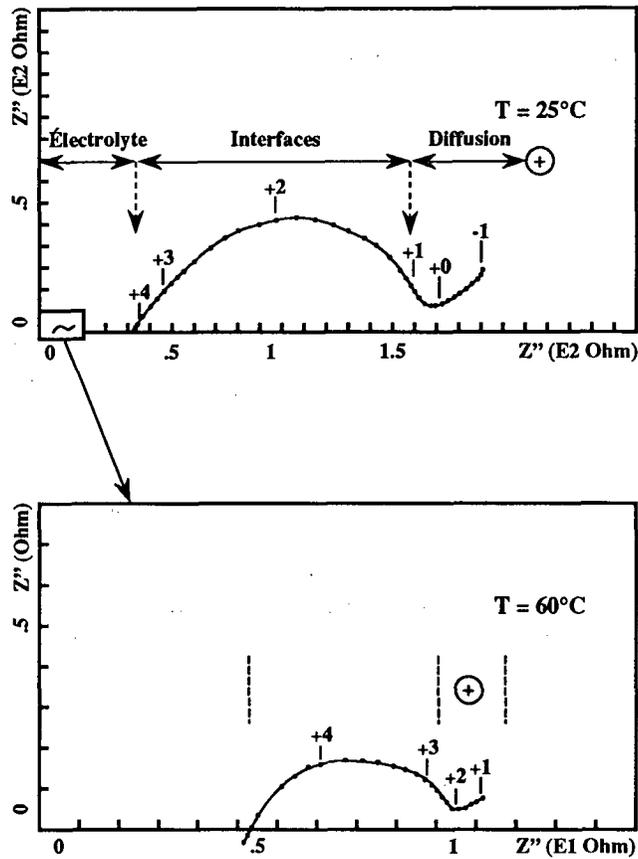


Figure 3.22: Diagramme d'impédance à 25 et à 60 C.

La figure 3.23 décrit l'évolution de l'impédance pour une série de piles, VO_x , TiS_2 et MnO_2 . Très grossièrement, l'augmentation est de l'ordre de 1 ohm/jour (ou par cycle) pour une majorité de piles. Le cas des piles à base de TiS_2 est plus équivoque: l'impédance de la pile TR550-1A augmente rapidement alors que les formulations plus récentes (TR626) évoluent plus favorablement en cours de cyclage. La contribution de chacune des interfaces est difficile à départager. Pour la connaître précisément, des essais de cyclage en présence d'une électrode de référence ont été démarrés récemment. Il se peut que des films passivants se développent sur l'électrode de lithium. Il se peut aussi que des changements structuraux en augmentent la résistance. Le suivi par spectroscopie d'impédance d'assemblages symétriques: du type Li/électrolyte/Li, ou électrode (+)/électrolyte/électrode(+) nous aidera aussi à bien localiser la source de ces résistivités et de proposer les correctifs appropriés.

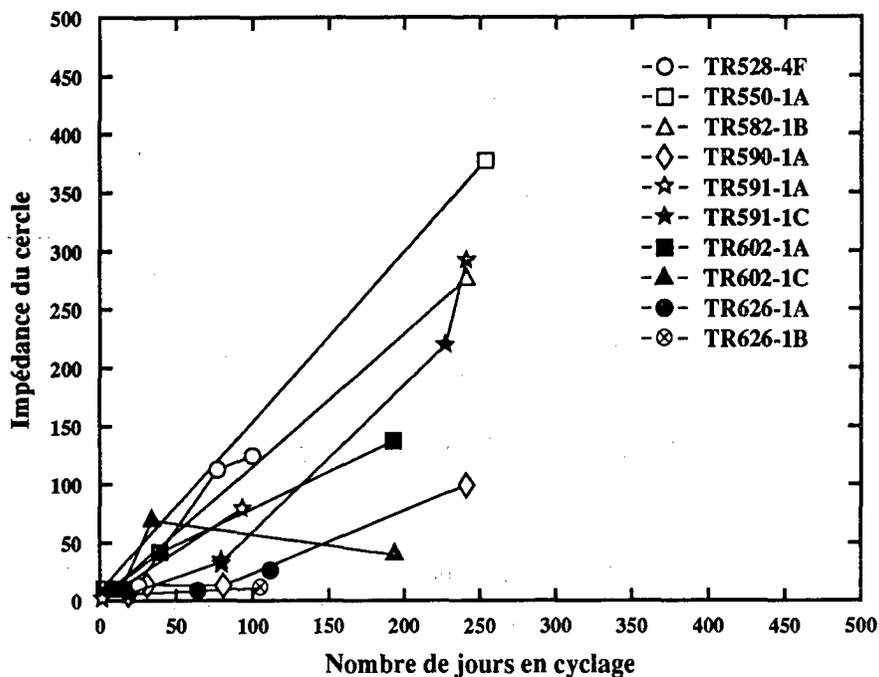


Figure 3.23: Évolution du cercle d'interface avec le cyclage.

3.4 Cyclage série

Une installation pour véhicule électrique de 40 kWh fonctionnera à des tensions supérieures à 200 V et peut-être même à 400 V. Pour des éléments dont le voltage maximum est d'environ 3 V, cela signifie la mise en série d'au moins une centaine de piles dont la capacité individuelle serait de l'ordre d'une centaine de watt-heures. Le cyclage des piles assemblées en série est toujours source de problèmes. En effet, il est difficile d'entrée de jeu, d'assembler des éléments de 100 Wh qui sont rigoureusement identiques. Ils seront légèrement différents soit au niveau de la capacité ou au niveau du comportement en puissance. Le cyclage série se heurte donc à un certain nombre de difficultés qui tiennent au fait que les accumulateurs ACEP sont très différents des accumulateurs conventionnels en milieu aqueux (Pb-acide et le nickel-cadmium). La différence principale réside dans le fait qu'il n'y a pas de réaction secondaire tampon dans l'accumulateur ACEP qui puisse prendre la relève lors d'une surcharge. En absence de réaction secondaire inoffensive, ce sont les matériaux actifs de la pile qui subissent alors des dégradations irréversibles. Dans le cas des accumulateurs conventionnels, cette réaction secondaire est simplement l'électrolyse de l'eau en hydrogène et en oxygène (il suffit alors de rajouter de l'eau ou de re-synthétiser la molécule d'eau par un catalyseur approprié comme dans les versions scellées et sans entretien).

Même si le déséquilibre est faible au moment de l'assemblage, il est certain qu'à plus ou moins court terme en cours de cyclage, une pile vieillira plus vite que les autres, et se retrouvera différenciée des autres piles du groupe, ce qui précipitera la destruction prématurée de l'assemblage série. Ce phénomène de différenciation entre les unités est un phénomène divergent: la pile légèrement plus faible que les autres subira par la suite des surcharges et des sur-décharges qui affecteront encore plus son comportement; ce qui l'affaiblira d'avantage. Il faut donc stopper cette différenciation entre les piles le plus-tôt possible durant le cyclage avant que les choses ne s'aggravent. Sans aucune intervention de ré-équilibrage des unités, le meilleur résultat de cyclage d'un assemblage série de 5 piles est d'environ 70 cycles à 60°C pour une décharge en $C/8$ et des recharges en $C/16$. Ce n'est définitivement pas suffisant. De plus, pour obtenir ces résultats, les piles de la série avaient été sélectionnées de sorte que les différences de capacité (# de coulombs) initiale ne dépasse pas 1%. La fabrication d'électrodes positives rencontrant cette spécification exigerait des moyens de production très sophistiqués, ce qui risquerait d'affecter sérieusement les coûts de fabrication de l'accumulateur.

D'autant plus que la capacité initiale n'est pas le seul paramètre responsable du débalancement des piles entre elles. De légères variations dans les conditions d'assemblage, des interfaces lithium qui diffèrent légèrement, une variation dans l'épaisseur de l'électrolyte, l'inhomogénéité dans la température de fonctionnement: 2 à 3°C peuvent facilement équivaloir à 1% de différence dans la capacité. Il a donc fallu envisager d'autres solutions que le simple contrôle des procédés de production des composantes et d'assemblages des piles. De ces solutions, on peut mentionner: le ré-équilibrage périodique; l'usage de diodes zener pour court-circuiter la surcharge; des shunts chimiques ou électrochimiques (équivalent à l'électrolyse de l'eau dans les systèmes conventionnels). Les deux dernières solutions ne seront pas discutées en détail ici, mais elles sont actuellement à l'étude. La première solution présente un certain nombre d'intérêts et s'adapte particulièrement bien aux accumulateurs ACEP qui utilisent des matériaux d'insertion dont la courbe de décharge (voltage vs temps) décrit une droite dont la pente est approximativement linéaire entre 2.8 V et 2 V (pour VO_x), au lieu d'un plateau bien plat à voltage constant comme celui de l'accumulateur au plomb ou au nickel-cadmium. Cette caractéristique (sorte de jauge à essence) peut servir entre autre chose à ré-équilibrer entre elles les piles d'un assemblage série. Si l'on met en parallèle deux accumulateurs au plomb dont l'un est chargé à 90% et l'autre à 15%, rien ne se produit, puisque les deux sont exactement au même voltage. Deux accumulateurs ACEP dans le même scénario aurait l'un, un voltage de 2.7 V et l'autre de 2.1 V. En les mettant en parallèle, ils se ré-équilibreront automatiquement pour donner un seul voltage commun voisin de 2.1 volts (la moyenne) et se retrouveront au même état de charge: approximativement 45%. C'est ce mécanisme de ré-équilibrage passif (n'impliquant aucune consommation énergétique) que nous avons vérifié expérimentalement sur un assemblage de 5 piles et sur un assemblage de 15 piles. De plus, dans le procédé, la phase de ré-équilibrage est complètement dissociée de celle de la recharge qui elle s'effectue lorsque les piles sont reliées en série. En effet, la recharge d'un module de 40 kWh, lorsque toutes les piles sont en parallèle, exigeraient des courants de plusieurs milliers d'ampères à 3 V, ce qui n'est pas réaliste. Il est préférable de ré-équilibrer d'abord en parallèle et de recharger ensuite en série. Pour l'assemblage de 5 piles, le scénario suivant a été évalué:

1. Décharge: $C/8$ jusqu'à 1.5 volts/unité
2. Charge: $C/16$ jusqu'à 3.3 volts/unité

3. Répète 5 fois les étapes 1 à 2
4. Repos de quelques heures et relevé des tensions individuelles
5. Mise en parallèle pendant 1 à 10 heures
6. Remise en série et poursuite du cyclage à l'étape 1

En cyclage, l'assemblage de 5 piles se comporte exactement comme le ferait une pile unique. La différence entre la tension à circuit-ouvert de chaque unité reste très faible (moins de 10 mV), même après 300 cycles de décharge profonde. Le cas de la série à 50 V est un peu différent car les conditions expérimentales choisies ont été plus exigeantes surtout quant au nombre de cycles réalisés entre chaque intervention d'équilibrage, les autres conditions demeurant les mêmes. La figure 3.24 illustre l'évolution au cyclage de cet assemblage de 50 V. À plusieurs reprises, cette série a effectué plus de 10 cycles sans ré-équilibrage, ce qui accélère la différenciation entre les unités. À cause de cela, 3 piles ont dû être changées en cours de cyclage car leur tension en circuit-ouvert avait évolué hors du domaine normal: 1.5 et 3 V. Une première pile a été changée au 120e cycle, une seconde au 160e cycle et une troisième au 200e cycle.

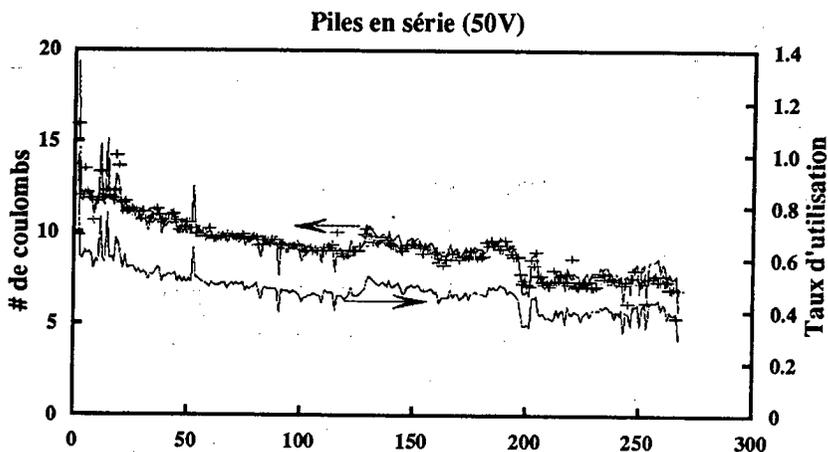


Figure 3.24: Évolution de la capacité au cours du cyclage (série 50V).

Il est intéressant de noter que lorsqu'une pile vieillit, sa tension en circuit-ouvert après une recharge à 50 V est toujours plus basse (jamais plus éle-

vée) que les autres piles. La pile faible est donc susceptible de subir des sur-décharges et peu de sur-charge. Ce mode de ré-équilibrage est donc tout à fait efficace si les interventions sont faites régulièrement. Toutefois, le procédé qui permettra de passer automatiquement du mode série au mode parallèle reste à trouver. La simple commutation mécanique reste possible pour de petites unités mais pour des assemblages pleine taille comportant des centaines de piles, la manoeuvre est sûrement moins évidente surtout si les contacts mobiles doivent supporter des courants de plusieurs dizaines d'ampères.

L'autre façon d'envisager le ré-équilibrage fait appel à des outils électroniques qui lorsque rajoutés en parallèle sur chaque pile permettent au courant de recharge d'être dévié quand la tension de la pile a atteint sa limite de voltage. Ces chargeurs "intelligents" sont à l'étude présentement au Service Électronique de la Vice-présidence Recherche à l'IREQ.

3.5 Cyclage sous profils

Trois types de cyclage ont été considérés:

- SAE - J227aD: pile 9101
- fauteuil pour handicapés: piles 9102, 9103, 9104, 9107 et 9108
- SFUDS: pile 9109

Les détails de ces profils sont respectivement:

Profil J227aD

Étape	Durée (s)	Type	Courant (mA)
1	28	Décharge	1.39
2	50	Décharge	0.416
3	19	Charge	-.891
4	25	Pause	0

Les 4 étapes sont répétées 150 fois, puis la batterie est ensuite rechargée à un courant de l'ordre de $C/8$.

**Profil fauteuil pour handicapés
type outdoor**

Étape	Durée (s)	Type	Courant (mA)
1	5	Décharge	0.785
2	30	Décharge	0.456
3	57	Charge	0.106
4	28	Pause	0

Les 4 étapes sont répétées 200 fois (ou une valeur selon le cas), puis la batterie est ensuite rechargée à un courant de l'ordre de $C/8$.

Profil fauteuil pour handicapés - Type indoor

Étape	Durée (s)	Type	Courant (mA)
1	3	Décharge	0.785
2	20	Décharge	0.456
3	44	Décharge	0.106
4	53	Pause	0

Les 4 étapes sont répétées 200 fois, puis la batterie est ensuite rechargée à un courant de l'ordre de $C/8$.

Profil SFUDS

Étape	Durée (s)	Type	Courant (mA)
1	16	Pause	0
2	24	Décharge	0.466
3	12	Décharge	0.927
4	8	Charge	-0.507
5	16	Pause	0
6	24	Décharge	0.466
7	12	Décharge	0.927
8	8	Charge	-0.507
9	16	Pause	0
10	24	Décharge	0.466
11	12	Décharge	0.927
12	8	Charge	-0.507
13	16	Pause	0
14	36	Décharge	0.466
15	8	Décharge	3.551
16	24	Décharge	2.319
17	16	Charge	-0.507
18	32	Décharge	0.96
19	32	Charge	-0.507
20	16	Pause	0

Les 20 étapes sont répétées 50 fois, puis la batterie est ensuite rechargée à un courant de l'ordre de $C/8$.

RÉSULTATS:

Profil J227aD (pile 9101)

La pile a fait 310 cycles. Les points suivants sont à noter:

- augmentation lente et régulière de la résistance interne pendant les 100-150 premiers cycles pour devenir stable ensuite. Au cours de cette augmentation, la résistance interne est multipliée par 5.

- lente décroissance de la tension en fin de décharge, tension qui se stabilise après 100-150 cycles. Ces deux aspects sont liés et traduisent les mêmes phénomènes.
- bonne stabilité de la capacité rechargée. Ce point montre que chaque étape du profil est effectuée en totalité, donc qu'aucune limite de tension n'est atteinte et qu'il n'y a pas de problème de rechargeabilité lié à un problème de vieillissement accéléré de la pile.

Profil pour fauteuil pour handicapés - Utilisation outdoor (pile 9103)

Pour la pile 9103 on observe une augmentation de la résistance interne jusqu'au 100-150^{ième} cycle, résistance qui se stabilise ensuite. On retrouve là encore un comportement et des valeurs tout à fait équivalentes à la pile 9101.

La pile 9107 fait partie de la même famille que la précédente, elle subit un cyclage dont la durée de la décharge varie dans le temps. On remarquera que la résistance interne augmente lentement avec le nombre de cycles et de manière très régulière. Après 200 cycles, elle est de l'ordre de 30% plus faible que pour les premières piles.

Profil pour fauteuil pour handicapés - Utilisation indoor

La pile 9104 a été lancée au même moment que la 9103.

Le profil de type indoor conduit à une décharge encore plus partielle que les cas précédents. Après 230 cycles, la résistance interne semble ne pas être encore stabilisée. Par contre, la valeur de cette résistance est du même ordre de grandeur.

Profil SFUDS

Sur les dix premiers cycles, l'écart entre les courbes de charge et de décharge est trop important et traduit ce dépassement de limite inférieure. Entre les cycles 10 et 40, le comportement est normal, sauf sur les 2 derniers cycles où l'écart commence à grandir. Au-delà du 40^{ième} cycle, aucun dépassement de limite n'a encore été observé. La résistance interne est dans l'ensemble assez constante. On notera la similitude de comportement entre la résistance interne et la tension de fin de décharge où quand l'une augmente, l'autre diminue, et réciproquement.

Discussions:

Quatre types de profils sont en cours d'évaluation. Ces profils sont représentatifs de trois types d'utilisations différentes et présentent du point de vue des piles des exigences différentes. Ainsi, le profil SFUDS est le plus exigeant, celui pour fauteuil, type indoor, le moins.

On retrouve deux groupes de piles, **groupes qui ne dépendent pas du profil utilisé**. C'est la nature du polymère qui semble différencier ces groupes:

- **piles de la famille TR-602:** la résistance interne augmente sur les 100-150 premiers cycles pour se stabiliser ensuite à une valeur de l'ordre de 150 à 220 ohms pour 4 cm².
- **piles de la famille TR-638:** la résistance interne augmente lentement pendant le cyclage. Entre 150 et 200 cycles, elle se situe à 100-150 ohms, soit 30% de moins que l'autre cas.

3.6 Gestion thermique

3.6.1 Introduction

La gestion thermique est un aspect important pour toute application visant la traction (fauteuil pour handicapé, golfcart ou véhicule électrique). Dans le cas de véhicule avec des batteries classiques (Pb/PbO₂ ou NiCd), divers essais ont montré des échauffements suffisamment importants pour qu'une régulation soit apparue nécessaire afin d'éviter une dégradation trop rapide des performances de la batterie. Pour ce type d'application, la technologie ACEP prévoit une température de fonctionnement autour de 60°C. Le maintien à une telle température n'est alors possible que par la présence d'une isolation et par un contrôle permanent de cette température.

3.6.2 Cadre de l'étude

Cette étude comporte les aspects suivants:

- discussions autour des configurations possibles de la batterie et choix
- détermination des principales grandeurs thermiques
- description du modèle mathématique retenu et commentaires

- étude de quelques cas pratiques de fonctionnement
- considérations sur l'auto-entretien

3.6.3 Configurations de la batterie

Hydro-Québec a décidé d'évaluer la gestion thermique d'une batterie destinée à un fauteuil pour handicapé. Ce choix s'appuie sur les arguments suivants:

- cette application représente l'objectif officiel de la compagnie pour l'horizon 1992-93. On aura ainsi la possibilité de faire les vérifications pratiques très rapidement d'abord sur les unités élémentaires composant une telle batterie, puis sur la batterie elle-même.
- la taille de la batterie est déjà significative (1.5 kWh) pour être représentative d'un comportement futur dans une voiture (40 kWh). Du point de vue de la forme, deux hypothèses sont possibles en respectant le principe que le volume de batterie utile nécessaire pour avoir 1.5 kWh est de 11 litres, l'isolation étant mise en plus.
- cylindrique avec un trou central permettant à l'axe du siège de s'appuyer sur son socle. Dans ce cas, on étudiera le cas d'un enroulement unique ayant cette énergie (même si cette hypothèse peut paraître un peu utopique) et celui, plus réaliste, où il y a dix unités enroulées élémentaires.
- parallélépipédique où on traite plus particulièrement du cas de l'empilement.

3.6.4 Détermination des principales grandeurs thermiques

Le tableau suivant donne les principales valeurs thermiques recueillies dans la littérature ou bien déterminées expérimentalement à l'IREQ.

	Épaisseur (μm)	K ($\text{W.m}^{-1}.\text{° K}^{-1}$)	Cp ($\text{J.kg}^{-1}.\text{° K}^{-1}$)	Masse volumique (kg.m^{-3})
Isolant électrique	12	.33	2260	1500
Lithium	40	83	4000	534
Électrolyte	50	.33(b)	2260 (b)	1250 (e)
Électrode positive	40	1 (c)	1000 (c)	2200 (e)
Collecteur Ni	8	85	450	8900
Oxyde de vanadium (V_6O_{13}) (a)		8.6	≈ 670	434
Noir de carbone (a)		5	≈ 711	2.25
Aluminium (a)		≈ 275	≈ 900	2700
Cuivre (a)		≈ 400	≈ 385	8900

- (a) valeurs données à titre indicatif
- (b) valeurs attribuées par équivalence à l'isolant (POE)
- (c) valeurs déterminées par calcul
- (e) valeurs expérimentalement déterminées à l'IREQ

On peut à partir de ce tableau calculer les principales grandeurs thermiques et physiques d'un empilement ACEP. Les différentes épaisseurs sont celles figurant dans la première colonne pour une valeur totale de $150 \mu\text{m}$.

Conductivité thermique radiale (K_r):	$0.66 \text{ W.m}^{-1}.\text{°K}^{-1}$
Conductivité thermique normale (K_z):	$27.07 \text{ W.m}^{-1}.\text{°K}^{-1}$
Capacité calorifique (C_p):	$1483.99 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°K}^{-1}$
Masse volumique (M_v):	$1740.40 \text{ kg.m}^{-3}$
avec	
$K_r = (\sum e_i) / (\sum (e_i / K_i))$	$K_z = (\sum (e_i \cdot K_i)) / (\sum e_i)$
$C_p = (\sum (M_{v_i} \cdot C_{p_i} \cdot e_i)) / (\sum (M_{v_i} \cdot e_i))$	$M_v = (\sum (M_{v_i} \cdot e_i)) / (\sum e_i)$

Les grandeurs radiales et normales ci-haut ont été définies par rapport à un enroulement qui se ferait autour de l'axe des z. La grandeur radiale traverse donc l'empilement, la valeur normale est parallèle à celui-ci.

On notera tout d'abord l'anisotropie de la conductivité thermique. Ainsi, la chaleur est évacuée environ 50 fois plus vite parallèlement aux empilements qu'à travers ceux-ci. En d'autres termes, cela signifie que le contrôle thermique de la batterie sera plus efficace à partir de la tranche de celle-ci.

Par ailleurs quelques mesures expérimentales ont été faites pour évaluer des grandeurs thermiques calculées ci-haut, plus particulièrement celles de l'électrolyte et celles d'une pile complète d'épaisseur équivalente. Les résultats ont été les suivants:

	K(W.m ⁻¹ .°K ⁻¹)		Cp(J.kg ⁻¹ .°K ⁻¹)	
	théorique	expérimentale	théorique	expérimentale
électrolyte	.33	.19	2260	2050
pile complète	.66	.66	1484	2100

Si du point de vue de la conductivité thermique, la valeur expérimentale est équivalente à la théorique, on remarque une différence significative pour la capacité calorifique. Cela signifie que l'inertie de la pile est plus grande que celle calculée, c'est à dire plus lente à chauffer que la théorie peut le prévoir (un inconvénient), mais aussi plus lente à refroidir (un avantage).

L'isolant n'a pas d'impact important sur l'ensemble des grandeurs.

Le lithium et l'électrolyte ont des effets opposés et importants sur Kr (variations du simple au double), celui de la positive étant plus limité. Pour Kz, seul le lithium a un impact vraiment significatif.

Par rapport à la capacité calorifique, on notera des variations opposées entre la positive d'une part, et les deux autres composantes d'autre part, sur une amplitude d'environ 25% de la valeur la plus élevée.

En dernier lieu, c'est à la fois l'épaisseur et la nature du collecteur de courant qui ont été évaluées. On ne notera aucune différence entre les 3

métaux vis-à-vis de Kr; par contre, on retrouve la gradation $Cu > Al > Ni$ pour les valeurs de K_z (cf ordre des valeurs de K pour les métaux seuls). De même pour la capacité calorifique, on retrouve l'ordre des valeurs des métaux seuls, à savoir $Al \gg Cu$ et Ni . Enfin, il faut remarquer que les valeurs de K sont identiques pour Ni et Li , alors que C_p de Ni est 10 fois plus faible. D'un point de vue pratique, cela signifie que cela ne change rien pour K que l'on mette du nickel ou pas (à épaisseur égale). Par contre, c'est le C_p qui est affecté par la présence de nickel (un désavantage car on en diminue la valeur).

3.6.5 Modèle mathématique

Il a été décidé de faire ce travail sur un modèle mathématique permettant de traiter les cas d'une batterie cylindrique et prismatique. Les logiciels utilisés ont été développés à l'IREQ et sont basés sur le principe des différences finies. Compte tenu des échéances de temps, seule cette approche était envisageable. Elle permet une évaluation suffisamment précise du comportement thermique du système. Par contre, elle ne peut tenir compte de l'évolution électrochimique de la batterie ni des conséquences énergétiques et thermiques qui en résultent.

3.6.6 Étude du cas cylindrique

Dans toute cette étude, la température normale d'opération de la batterie a été prise égale à 80°C . Deux des aspects traités seront donc, le chauffage de la température ambiante à la température de travail d'une part, et le maintien à cette température (avec ou sans apport de chaleur) d'autre part. L'influence de l'isolation a aussi été évaluée. Toutefois, à moins d'indications contraintes, les calculs ont été fait en supposant 1 cm d'isolant sur toutes les surfaces. Enfin, divers cas de température ambiante ont été traités soit -20 , 20 et 50°C , le cas 20°C étant la valeur par défaut.

Configurations

Cette étude s'est faite sur trois formats différents:

- **Modèle 1:** \varnothing 28 cm \times 18 cm en hauteur. La plupart des résultats préliminaires ont été obtenus sur ce modèle.
- **Modèle 2:** \varnothing 44 cm \times 7.6 cm en hauteur. Ce modèle a l'avantage de remplir de manière plus efficace l'espace disponible sous le siège. Des

simulations de cyclage ont été principalement réalisés à partir de ce cas.

- **Modèle 3:** \varnothing 44 cm \times 13 cm en hauteur. Ce dernier cas correspond le plus à la réalité puisqu'Hydro-Québec réalisera une telle batterie à partir de modules d'environ 100 Wh. Pour cette étude, ceux-ci sont placés dans une boîte cylindrique servant l'isolant. Comme pour le cas précédent, les résultats concernent essentiellement des simulations de cyclage.

Effets thermiques reliés à la batterie

La connaissance de la puissance produite par la batterie pendant son fonctionnement est un point-clé de la gestion thermique. L'efficacité énergétique d'une batterie ACEP peut être évaluée à 85% pour une décharge en 4 heures suivi d'une recharge en 8 heures. Cette donnée conduit à une valeur de la puissance produite par effet Joule pendant une décharge en 4 heures de l'ordre de 3000 W/m^3 . De la même façon pour une recharge en 8 heures, on peut évaluer cette grandeur à 1500 W/m^3 . Pour des régimes plus élevés ou plus faibles, ces valeurs seront ajustées proportionnellement.

Rôle de la température ambiante

Les simulations ont été réalisées sur le modèle 1 avec une épaisseur d'isolant de 2 cm sur tous les côtés extérieurs. Trois températures ont été considérées, à savoir -20 , 20 et 50°C et ceci pour 2 régimes de décharges (C/20 et C/4 pour des puissances générées respectives de 600 W/m^3 et 3000 W/m^3). Les calculs ont été faits sans faire intervenir de limitation de temps quant à la génération d'énergie dans la batterie (une décharge à C/4 pendant 12 h étant bien entendue impossible).

La figure 3.25 montre qu'aux régimes très faibles, il est nécessaire d'avoir une source extérieure de puissance pour maintenir la température à la différence d'une décharge à C/4 où même à -20°C , il y a maintien de la température. En d'autres termes, pour ce design, il sera nécessaire de chauffer pendant la recharge si on n'accepte pas une certaine baisse de la température.

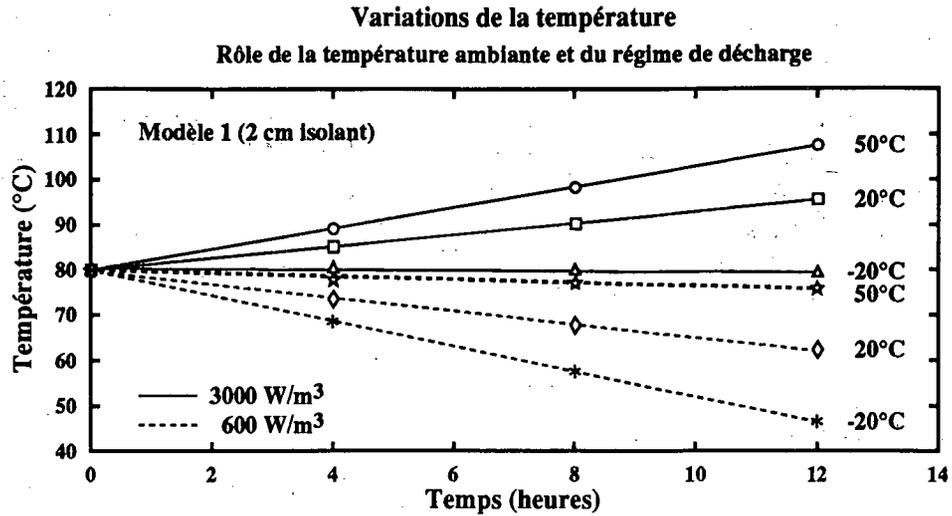


Figure 3.25: Variation de la température pour 2 cm d'isolant.

Le tableau suivant résume les variations de températures prévisibles:

Température ambiante	-20°C		20°C		50°C	
	600	3000	600	3000	600	3000
↓ temps (h) \ puissance ⇒	600	3000	600	3000	600	3000
0	80	80	80	80	80	80
4	67	80	73	85	78	91
8	56	80	68	91	77	101
12	47	79.5	63	96	76	109

Rôle de l'épaisseur d'isolant

Les simulations ont été faites sur le modèle 1 pour un régime de décharge de C/20. Le tableau suivant donne les températures maximales/minimales de la batterie après avoir atteint l'état stationnaire pour les divers cas de figure:

Épaisseur d'isolant (cm)			
⇓ haut-bas \ extérieur ⇒	1	2	3
1	30.0 / 29.0	35.3 / 33.7	36.3 / 35.3
2	35.5 / 32.9	40.3 / 38.1	43.1 / 41.3
3	36.9 / 34.0	/	46.9 / 47.1
4	37.7 / 34.7	/	49.4 / 47.1

Il ressort clairement là encore le besoin d'un apport extérieur d'énergie, l'isolation n'étant pas capable de maintenir la batterie à sa température d'opération. On notera tout de même l'effet sensible de l'épaisseur d'isolant à la fois sur les températures extrêmes que sur l'écart entre ces températures. La figure 3.26 montre la chute de température, pour un régime de C/20, à différentes épaisseurs d'isolant.

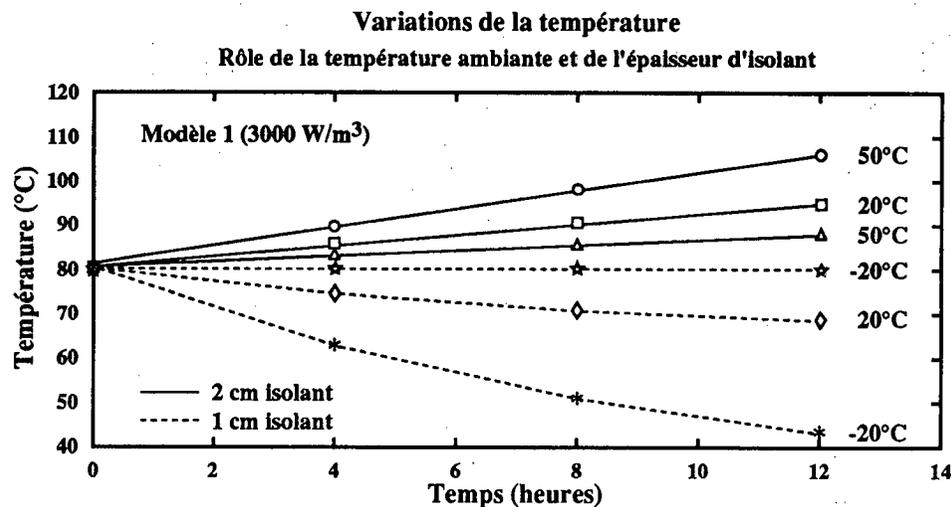


Figure 3.26: Rôle de l'épaisseur d'isolant pour le modèle #1.

Rôle d'un chauffage externe

Il a été clairement mis en évidence la nécessité d'un chauffage externe. Les simulations qui suivent ont été faites sur le modèle 1 ($C_p = 1450 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°K}^{-1}$) et visent à montrer l'impact d'un chauffage externe sur le système (homogénéité thermique, épaisseur d'isolant,...).

Du tableau ci-dessous, il ressort que la puissance de maintien à 80°C pour 2 cm d'isolant est de 20 W (aucune génération interne de la batterie), cette puissance étant de 15 W pour 3 cm.

L'autre aspect qui a été évalué est le chauffage de la batterie de la température ambiante à la température de travail. Dans le cas le plus défavorable ($T_{\text{amb.}} = -20^\circ\text{C}$) et pour le modèle 2, la puissance nécessaire pour chauffer la batterie en huit heures est de 140 W (figure 3.27).

Épaisseur d'isolant (cm)	Q (Watts)	T max. ($^\circ\text{C}$)	T moy. ($^\circ\text{C}$)	T min. ($^\circ\text{C}$)
2	20	81.8	79.2	74.3
2	16	70.7	69.2	65.5
3	10	61.1	59.8	57.4
3	15	81.5	79.6	76.0
2(*)	25	97.2	94.0	87.9

(*) chauffage placé aux deux bouts de la batterie

Comportement en cyclage

Deux types de comportement en cyclage ont été évalués, à savoir pendant un cyclage simple (succession de décharges et de charges à courants constants) et pendant un profil de cyclage simulant l'usage d'un fauteuil pour handicapé. Pour le premier cas, on a une décharge à $C/4$ ($S = 3000 \text{ W/m}^3$) pendant 4 heures suivie d'une charge à $C/8$ ($S = 1500 \text{ W/m}^3$) pendant 8 heures, ces 2 étapes étant répétées indéfiniment. Pour le second, on retrouve 4 étapes qui sont à répéter sur une période d'au moins 4 heures, soit une décharge à C pendant 144 secondes, une décharge à $C/2$ pendant 15 minutes, une décharge à $C/8$ pendant 30 minutes et enfin une période de repos pendant 15 minutes; la batterie est finalement rechargée à $C/8$.

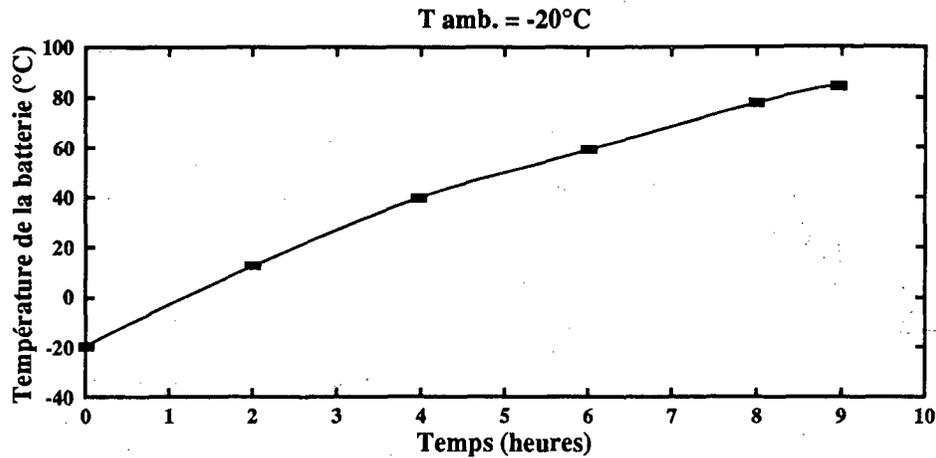


Figure 3.27: Chauffage d'un accumulateur (140 W).

Cycles décharge/charge

La détermination de la puissance additionnelle nécessaire (Q) pour maintenir la batterie à 80°C a été faite selon le principe suivant: après évaluation de la puissance totale nécessaire (Q_{ss}) à l'état stationnaire, on retranche de cette valeur la quantité fournie par effet Joule (S). Ensuite, on ramène cette dernière valeur (S') à un pourcentage d'utilisation d'un chauffage d'appoint de 150 W. Le tableau suivant fait une synthèse de ces données dans le cas du cyclage simple charge/décharge pour 3 températures ambiantes (sur le modèle 2).

À titre d'exemple, une simulation a été effectuée avec les hypothèses suivantes; $Q = 40 \text{ W}$, $S = 3000 \text{ W/m}^3$, $T_{\text{amb.}} = -20^{\circ}\text{C}$. La figure 3.28 montre une décroissance de la température d'environ 1°C par heure. Un calcul rapide montre, si on se réfère au tableau précédent, que le besoin énergétique pour maintenir la température est de 51.5 W, ce qui est plus élevé et qui confirme la décroissance observée.

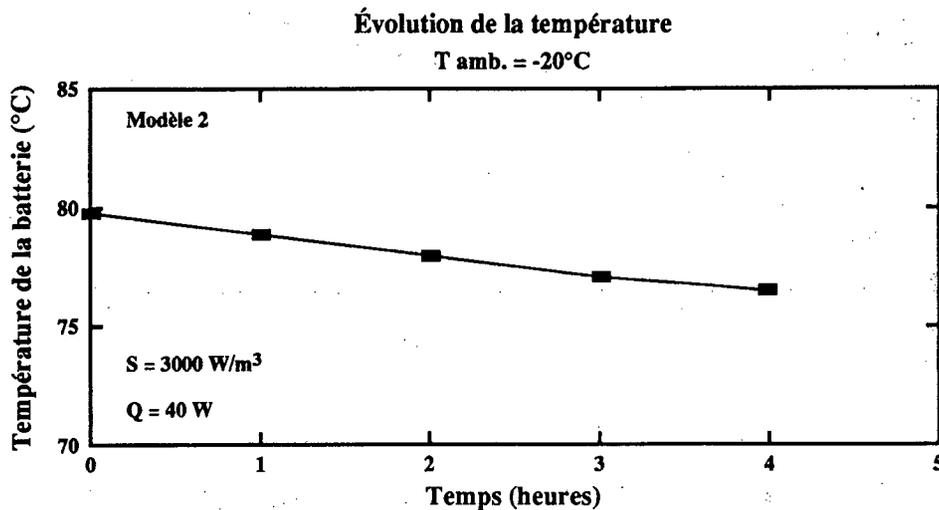


Figure 3.28: Variation de T quand T = -20 C; S = 3000 et q = 40 W.

3.6.7 Remarques générales sur les configurations de batterie

Un chauffage externe de 150 W et une épaisseur d'isolant de 1 cm sont suffisant pour assurer un comportement tout à fait acceptable. La longueur du chemin de diffusion par lequel la chaleur peut être évacuée apparaît comme l'un des points-clé, en particulier en évitant les échauffements locaux trop importants et en permettant *une meilleure homogénéité de la température dans la batterie.*

La connaissance la plus précise possible des grandeurs thermiques de la batterie (capacité calorifique -Cp- et conductivités thermiques -Kr et Kz-) permettra d'évaluer de manière plus rigoureuse l'inertie thermique du système (vitesse de réaction à des échauffements et des refroidissements) et sa facilité à évacuer cette chaleur.

Ce travail a été réalisé en considérant une génération de chaleur constante par effet Joule. C'est une hypothèse de travail même si certains travaux antérieurs montrent qu'il y a des variations sensibles.

L'aspect coût est une autre partie majeure qu'il convient de considérer. À cet égard, il ressort que dans notre cas, seul le besoin de chauffage s'est avéré nécessaire, évitant ainsi des coûts qu'un système de refroidissement pourrait engendrer. Ce cas devra toutefois être considéré pour des batteries plus importantes, en particulier pour le véhicule électrique.

Le temps de chauffage pendant la décharge doit être réduit au minimum, le système de chauffage étant directement alimenté par la batterie. Cet aspect de l'auto-entretien sera développé plus loin. Les pertes thermiques autre que par convection (via les connections vers l'extérieur) peuvent être très importantes si certaines précautions ne sont pas prises.

3.6.8 Considérations sur l'auto-entretien

On peut évaluer à partir des données qui précèdent le potentiel du système dans le cas où la batterie s'auto-entretient. Le tableau suivant donne les besoins énergétiques de la batterie lors de deux régimes de décharge pour se maintenir à sa température d'opération ainsi que le pourcentage de sa capacité que cela représente.

régime	Besoin énergétique (W)		% Capacité disponible	
	C/4	C/8	C/4	C/8
80°C	18	33	5.2	19.0
60°C	2.5	17.9	0.7	10.3

L'auto-entretien est une solution ne posant pas de problème majeur pour des régimes de décharge assez élevés (C/4 et au-dessus). Si la batterie doit travailler à des régimes plus faibles, la consommation liée à la gestion thermique devra être prise en considération dans l'évaluation de la capacité réellement disponible.

Le tableau suivant donne d'une part le temps maximal durant lequel la batterie peut s'auto-entretenir sans aucun apport de chaleur (sans cycler) et la partie de la capacité utile qui aura été consommée après 5 heures.

Température d'opération	durée (h)	% cap.
80°C	29	17.3
60°C	43	11.7

En première approximation, l'autonomie de la batterie augmente de 30% lorsque la température d'opération passe de 80 à 60°C. Cette évaluation reste très grossière et une optimisation du système de chauffage en fonction de la géométrie de la batterie (grande surface de chauffage, épaisseur à chauffer la plus faible possible, ...) permettra probablement des économies substantielles.

3.7 Configuration et design

Le choix de configurations optimisées pour les piles traction est essentiel. Ce choix qui vise en premier lieu à optimiser le contenu énergétique des piles exige la connaissance de tous les principaux paramètres qui influencent plus ou moins sévèrement le contenu énergétique et aussi le coût de l'accumulateur. Les paramètres les plus importants sont: l'épaisseur de l'électrolyte, l'épaisseur du lithium (nombre d'excès) et la capacité de l'électrode positive.

3.7.1 Optimisation des paramètres pour les objectifs de traction

Dans cet exercice, on doit chercher d'abord à optimiser le contenu énergétique de la pile. Ceci se fait en augmentant la capacité en matériaux actifs (Ex.: oxydes de vanadium et lithium) de la pile et en réduisant le plus possible les matériaux qui pénalisent le contenu énergétique par leur poids ou leur encombrement: l'électrolyte, les collecteurs, les additifs de toutes sortes, les isolants électriques, les débordements, les volumes morts etc... etc... Évidemment l'exercice ne peut être que théorique... il s'inspirera des nombreux tests expérimentaux qui auront été réalisés sur d'autres configurations... Le processus est essentiellement itératif et permet de converger vers la configuration la mieux adaptée à la technologie ACEP et ceci pour une application particulière. Ainsi la configuration d'une pile de traction sera-t-elle passablement différente d'une pile destinée à alimenter une montre, un outil ou encore une source de puissance ininterrompue (UPS).

Dans les applications de type traction, le deuxième paramètre le plus important après le contenu énergétique est le poids de l'accumulateur. On cherchera donc à optimiser le contenu énergétique par rapport au poids (spécifique) de l'accumulateur alors que l'importance de l'encombrement (volumique) sera faible. Aussi, pour l'évaluation des configurations traction, nous utiliserons les courbes de ragonnes exprimées en Wh/kg et W/kg préférablement à celles exprimées en Wh/l et W/l.

Le troisième paramètre important pour les applications traction est celui de la puissance. De cette exigence dépendront les caractéristiques d'accélération du véhicule électrique. La puissance maximale devra permettre l'accélération du véhicule de 0 km/heure à 60 km/heure en moins de 20 secondes et si possible en moins de 10 secondes selon les standards nord-américains. Cette caractéristique à elle seule impose des contraintes toutes particulières aux configurations de traction. D'abord, la résistance interne de la pile devra être faible, les collecteurs devront être en mesure de supporter les appels de courants (régimes de 3 à 10 C) même s'ils ne sont exigés que pendant quelques secondes. Les quantités d'énergie qui seront dissipées à l'intérieur de la pile au cours de ces appels de puissance imposent également des contraintes de design en gestion thermique pour éviter toute surchauffe des composantes de la pile pendant les phases d'accélération, conditions qui pourraient affecter la durée de vie utile des matériaux de la pile. Voyons maintenant ce que tout cela signifie pour les diverses composantes de la pile:

Électrode positive: Le choix du matériau de l'électrode positive tiendra compte de trois paramètres principaux: tension en volts vs lithium (contenu énergétique), la réversibilité au cyclage (durée de vie) et le coût du matériau (aspect économique). Idéalement, l'électrode positive devrait être constituée à 100% de matière active. Malheureusement, il est impossible d'élaborer économiquement des films d'oxydes de vanadium en couche minces qui démontrent de bonnes performances électrochimiques. On a été contraint de proposer des électrodes positives faites de matériaux composites (type peinture) qui comprennent la matière active en poudre, des additifs de conductivité et l'électrolyte lui-même servant de liant entre les grains de matériaux solides et assure les échanges ioniques dans l'électrode positive. La proportion entre ces trois constituants est encore une fois dictée par une somme de considérations pratiques dont: la facilité de mise en oeuvre, les conductivités ionique et électronique, la porosité, l'adhérence au collecteur et l'intégrité mécanique de la couche mince. La capacité de la positive (# de Coulombs ou de mAh/cm²) sera choisie suffisamment élevée pour optimiser

le contenu énergétique aux applications traction mais suffisamment faible aussi pour rencontrer les besoins de puissance qui eux dépendent surtout de la surface globale développée.

Électrolyte: L'électrolyte joue deux rôles importants dans la technologie ACEP: 1) le séparateur, c'est-à-dire la barrière physique entre l'électrode et l'électrode négative et 2) la membrane conductrice ionique (mais isolant électrique) qui permet les échanges électrochimiques entre les électrodes. Contrairement aux accumulateurs au plomb où l'acide sulfurique de l'électrolyte participe aux réactions d'électrodes (changement de densité) le sel présent dans l'électrolyte ACEP pourrait donc être utilisé aussi mince que possible (quelques micromètres par exemple). Toutefois, un certain nombre de considérations pratiques font que pour l'instant, l'électrolyte est plutôt élaboré à des épaisseurs de l'ordre de 40 à 100 micromètres. Le choix des matériaux constitutifs de l'électrolyte, (i.e. polymère et sel) sera basé sur deux considérations principales: 1) les stabilités chimique et électrochimique (domaine red-ox) et 2) la conductivité ionique (puissance disponible).

Électrode négative: L'épaisseur du lithium est déterminé théoriquement par l'établissement d'une relation stochiométrique entre la capacité de l'électrode négative et celle de l'électrode positive. En pratique, la réactivité du lithium fait en sorte qu'il est prudent de prévoir quelques excès de lithium à l'électrode négative en particulier si l'on veut espérer des vies utiles dépassant les 1000 cycles. L'étude de substituts au lithium métallique se poursuit actuellement: alliages de lithium sous forme de feuillard ou d'électrode composite et les systèmes à base de lithium et de substances carbonées: polyacéthylène et autres.

Amenées de courant: Habituellement, des amenées de courant (collecteurs) sont utilisés à chacune des électrodes. La nature et l'épaisseur de ces collecteurs sont dictées par les contraintes de conductivité, de compatibilité chimique, de disponibilité et de coût, des divers matériaux sous formes de feuillets minces. Ainsi du côté lithium, on pourra utiliser des matériaux chimiquement stables vis-à-vis du lithium (i.e. le cuivre) et éviter les matériaux qui réagissent avec le lithium comme l'étain et l'aluminium.

Examinons maintenant le jeu réel de tous ces paramètres sur le contenu énergétique des accumulateurs ACEP. Pour une pile dont la configuration de base est la suivante:

Aluminium / Électrode positive / électrolyte / lithium
4 micron 4 et 8 C(40% VOx) LiTFS1 (x3)

La figure 3.29 illustre l'influence de l'épaisseur de l'électrolyte sur les contenus énergétiques massiques et volumiques et sur le coût de cette configuration exprimée en \$/kWh installé.

La figure 3.30 illustre l'influence de l'épaisseur du lithium (bi-face) pour une pile semblable où la positive a une capacité de 4 C/cm^2 et l'électrolyte a une épaisseur de 25μ et l'aluminium d'une épaisseur de 4μ .

La figure 3.31 décrit de la même manière l'influence de la capacité de l'électrode positive sur les contenus énergétiques et le coût de l'accumulateur.

La figure 3.32 quant à elle rassemble en un coup d'oeil toutes les pénalités qui abaissent le contenu énergétique d'une pile. La légende de l'axe des X est:

- 1 : électrode positive pure
- 2,3 : électrode positive composite
- 4 : lithium 2 excès
- 5 : électrolyte de 20μ mètres
- 6 : collecteur d'Al de 4μ mètres

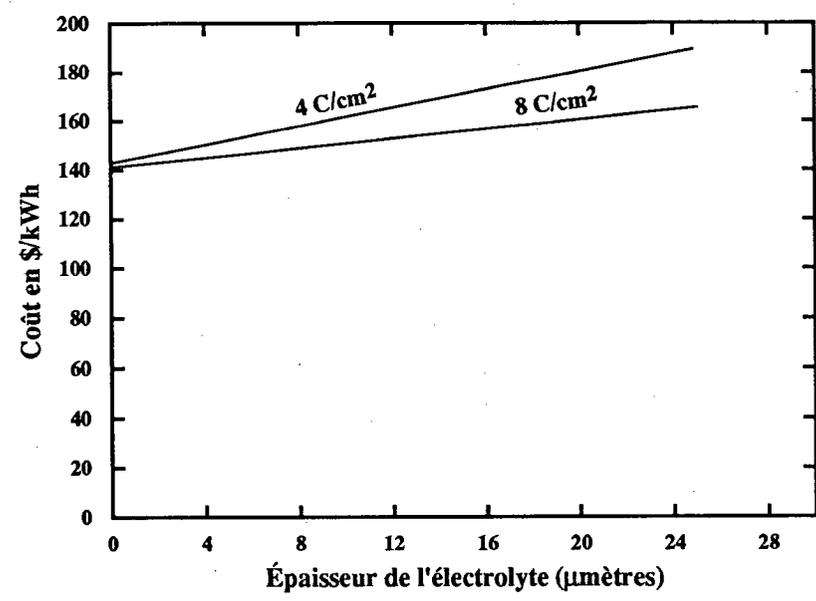
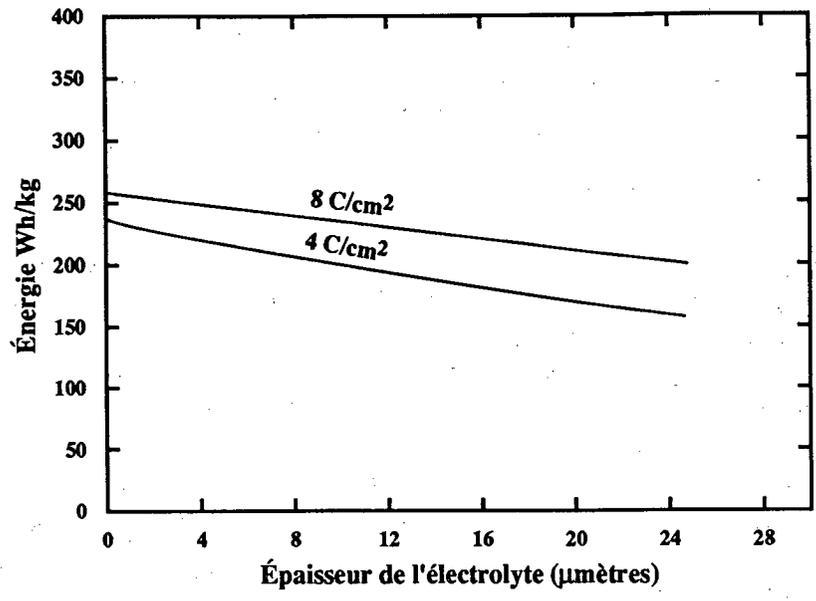


Figure 3.29: Influence de l'épaisseur d'électrolyte sur le contenu énergétique et le prix de la pile ACEP.

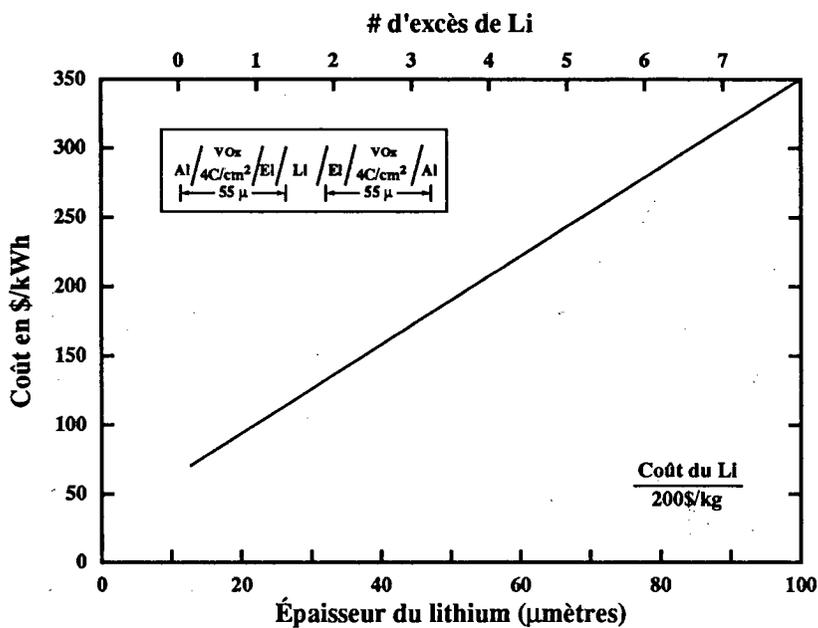
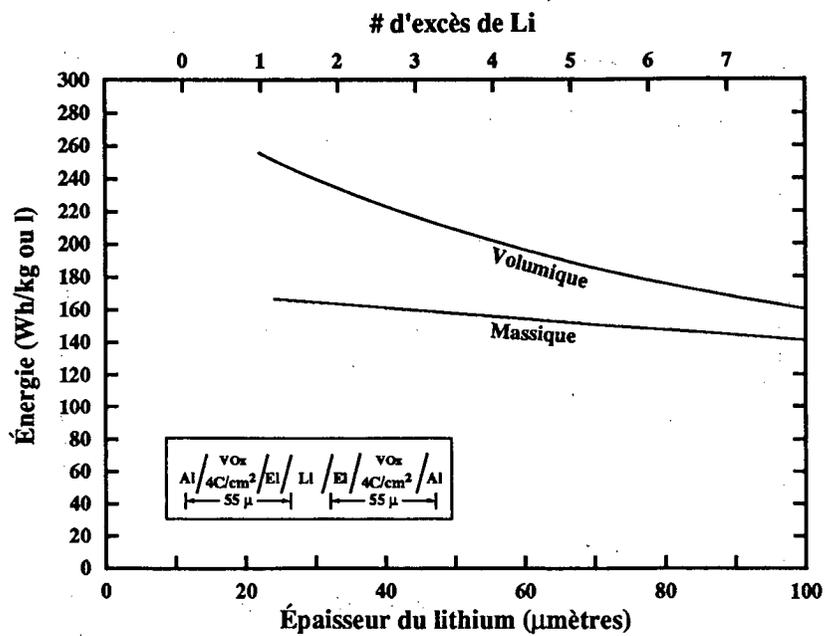


Figure 3.30: Influence de l'épaisseur du Li sur le contenu énergétique et le prix de la pile ACEP.

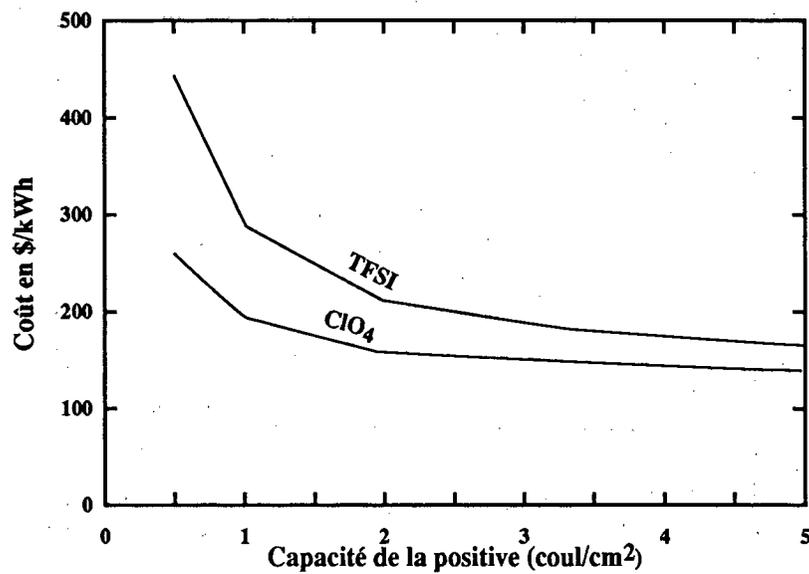
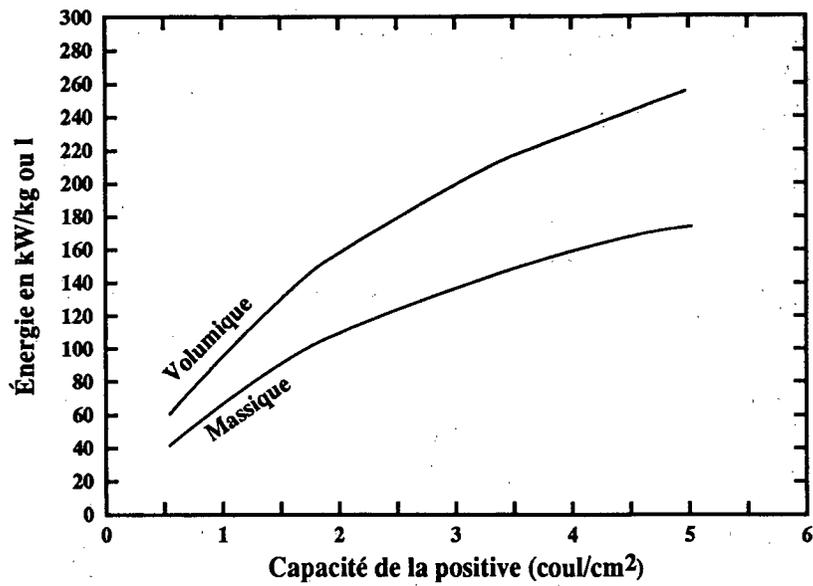


Figure 3.31: Influence de la capacité de l'électrode positive sur le contenu énergétique et le prix de la pile ACEP.

Les graphiques précédents montrent bien l'influence des paramètres expérimentaux au niveau de la pile de laboratoire de 4 cm². Pour aller plus loin dans le design d'un module de 40 kWh, il faut d'abord arrêter une taille d'un module élémentaire. Ces unités de base seront rassemblées en série et en parallèle pour constituer la batterie de 40 kWh.

3.7.2 Module élémentaire

Dans un premier temps, il a été réalisé que la géométrie la plus pratique s'inspirait de ce qui se fait dans l'industrie des condensateurs plastiques, c'est à dire celle des cylindres enroulés. En effet, les techniques et les procédés des condensateurs se rapprochent beaucoup de la technologie des accumulateurs ACEP dans laquelle plusieurs films plastiques minces sont manipulés simultanément. La taille du module élémentaire a été choisie par des considérations pratiques qui touchent à la disponibilité de certains matériaux en diverses largeurs et aussi sur la facilité de manipuler les films minces dans des procédés à grande vitesse. La taille optimale retenue est un cylindre dont les dimensions extérieures font 8 cm de diamètre sur 16 cm de haut (figure 3.33). Le volume interne du cylindre est de 0.8 L. Selon la configuration retenue, l'énergie contenue dans le cylindre sera de 145 Wh si la densité énergétique des matériaux et de 140 Wh/kg (incluant le boîtier) et atteindre 185 Wh pour une configuration optimisée de l'ordre de 193 Wh/kg (projections 1993). Cela suppose évidemment un certain nombre de gains vis-à-vis l'optimisation du choix des épaisseurs des matériaux ainsi qu'au niveau des découpes (débordements) et prises de contact.

3.7.3 Assemblage de 40 kWh

Le nombre d'unités pour constituer le module global est en fonction de la tension nominale visée et du contenu énergétique total. Dans un premier exercice, nous avons choisi une matrice de 234 cellules en deux groupes parallèles de 117 cellules (figure 3.34) pour un total selon le scénario de 34 kWh ou de 43 kWh selon les versions du module élémentaire. Le domaine de tension pour cette banque d'accumulateur à base de VOx se situe entre 176V à 386V pour une tension moyenne d'environ 275V. Les dimensions hors tout sont de 164 cm sur 88 cm si on tient compte de l'isolation nécessaire à la gestion thermique pour une température de fonctionnement de 60°C (voir rubrique "Gestion thermique").

Dans cet arrangement les piles sont agencées avec la meilleure densité

possible en accollement hexagonal. Dans cette géométrie le volume occupé atteint 88% du volume disponible. Quelques pour-cents pourraient être gagnés encore si la géométrie cylindrique était remplacée par des enroulements semi-plats ce que permet la technologie ACEP (figure 3.35) et passer de 88% à 99% du volume occupé. Dans l'autre dimension, la coupe de l'accumulateur est décrite à la figure 3.36 où des provisions de dégagement sont prévues pour les contacts, l'isolation et la structure. En tout la hauteur totale de l'assemblage est de 21 cm pour un volume total de 304L. Côté poids, nous aurons:

• piles: $234 \times 0.86 \text{ kg} =$	201	kg
• boîtiers: $234 \times 0.1 \text{ kg} =$	23.4	kg
• structure:	63	kg
• revêtement de batterie =	18	kg
• éléments de chauffage:	5	kg
• connecteurs (Cu calibre 1) =	10	kg
• isolation =	10	kg
• Total =	330	kg

D'où une densité d'énergie pour l'ensemble du module de 131 Wh/kg ce qui n'inclut pas le chargeur et autres accessoires.

Autonomie anticipée d'un véhicule électrique muni d'accumulateurs ACEP

Dans une étude antérieure, faite pour le compte d'Énergie Mines et Ressources du Canada (Rapport IREQ-IR-4387) [2], nous avons tenté de projeter les caractéristiques d'autonomie d'un véhicule électrique alimenté par 40 kWh d'accumulateurs ACEP. Dans cet exercice, nous avons utilisé les données recueillies pour un véhicule de type Mini-Van de Chrysler lors des tests réalisés en 1984-85 par l'Ontario Centre for Automotive Parts Technology. Ici nous reprendrons simplement cet exercice pour d'autres types de véhicules dont une VW Jetta et l'IMPACT de GM. Comme nous allons le voir, avec la réduction en poids et l'amélioration du coefficient aérodynamique, l'autonomie des véhicules peut-être grandement améliorée.

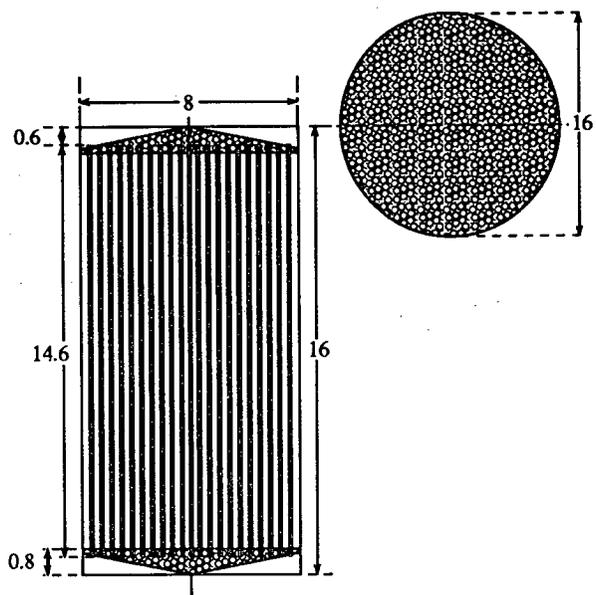


Figure 3.33: Coupe de la cellule cylindrique d'environ 100 Wh.

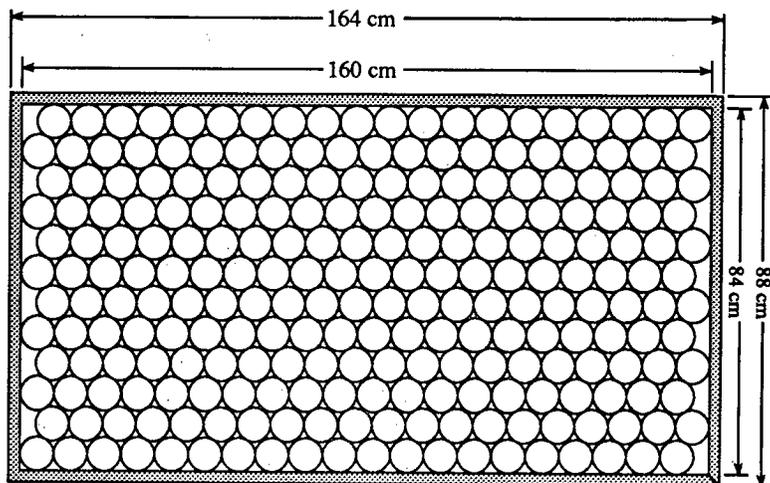


Figure 3.34: Agencement des cellules pour une batterie de 40 kWh.

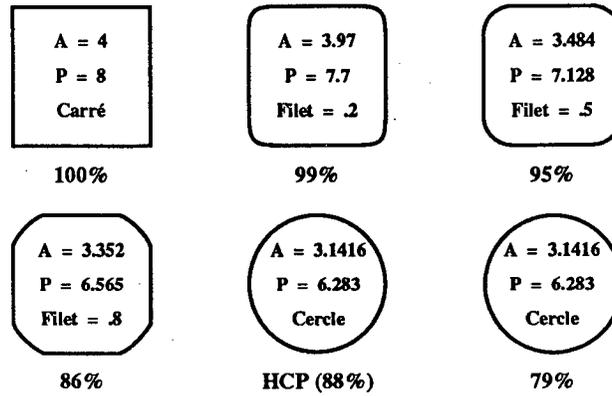


Figure 3.35: Optimisation de l'espace volumique par enroulement plat.

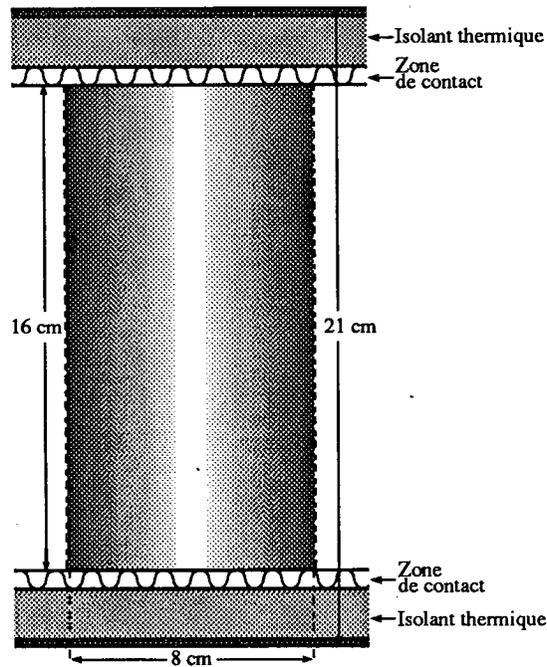


Figure 3.36: Coupe verticale de la batterie de 40 kWh.

A) Modèle Chrysler Minivan T-115

Les caractéristiques d'un véhicule T115 Chrysler sont améliorées considérablement quand on y installe des accumulateurs à haute densité d'énergie comme les ACEP. En autres, l'accélération est meilleure et l'autonomie atteint près de 256 km par recharge [3].

CARACTÉRISTIQUE	Plomb-acide	Sodium-soufre	ACEP-traction (projections)
Poids du véhicule sans accumulateur:	1245 kg	1245 kg	1245 kg
Poids d'accumulateur (avec quicaille)	550 kg	635 kg	400 kg
accumulateur seuls	???? kg	394 kg	292 kg
charge fictive incluant le conducteur (payload)	255 kg	170 kg	300 kg
Poids total au cours de l'essai (G.V.W.)	2050 kg	2050 kg	2050 kg

Le véhicule est muni de moteur et de composantes électriques identiques. Les résultats des essais sur le véhicule électrique sont les suivants:

CARACTÉRISTIQUE	Plomb-acide	Sodium-soufre	ACEP-traction (projections)
Énergie nominale	15.5 kWh	28 kWh	40 kWh
Vitesse maximale	92 km/hre	92 km/hre	92 km/hre
Accélération pour passer de 0 à 50 km/heure à 80 % DOD	58 sec.	17 sec.	≤ sec.
Autonomie maximale à 56 km/hre	81 km	209 km	285 km
Autonomie sur cycle SAE J227 aC	35 km	85 km	≥ 135 km
Consommation énergétique à vitesse constante, 56 km/hre	144 Wh/km	157 Wh/km	~ 140 Wh/km
Consommation énergétique pour le cycle SAE J227 aC	237 Wh/km	236 Wh/km	235 Wh/km

B) VW-Jetta

Pour un véhicule familial de type "sedan" de marque VW-Jetta équipé d'accumulateur Na-S, les données équivalentes sont: [4]

CARACTÉRISTIQUE de la VW-Jetta	sodium-soufre	ACEP-traction (projections)
Poids du véhicule sans accumulateur	1200 kg	1200 kg
Poids d'accumulateur (avec quincaillerie)	276 kg	400 kg
accumulateur seuls	— kg	292 kg
charge fictive incluant le conducteur (payload)	54 kg	— kg
Poids total au cours de l'essai (G.V.W)	1530 kg	1600 kg

CARACTÉRISTIQUE de la VW-Jetta	sodium-soufre	ACEP-traction (projections)
Énergie nominale	22 kWh	40 kWh
Vitesse maximale	120 km/hre	120 km/hre
Accélération pour passer de 0 à 50 km/heure à 80% DOD	9 sec.	≤ 9 sec.
Autonomie maximale à 50 km/hre	200 km	350 km
Consommation énergétique à vitesse constante, 50 km/hr	110 Wh/km	~ 115 Wh/km

Si de plus, un effort particulier est consacré au design optimisé du véhicule (poids, roulement et aérodynamisme) et de la fonction "power engineering", on peut alors atteindre des performances presque équivalente à un véhicule alimenté par un moteur à combustion interne. C'est le cas par exemple du véhicule développé par GM et connu sous le nom d'"IMPACT".

C) IMPACT de GM

CARACTÉRISTIQUE de l'IMPACT-GM	plomb-acide	ACEP-traction (projections)
Poids du véhicule avec accumulateur	1000 kg	915 kg
Poids des accumulateurs	485 kg	400 kg
Énergie nominale	13.6 kWh	40 kWh
Vitesse maximale	120 km/hre	120 km/hre
Accélération pour passer de 0 à 97 km/heure à 80 % DOD	8 sec.	≤ 10 sec.
Autonomie maximale à 50 km/hre	128 km	~ 400 km
Consommation énergétique à vitesse constante, 50 km/hr	106 Wh/km	~ 100 Wh/km

À l'évidence, plus le véhicule est léger et aérodynamique, meilleures sont l'ensemble de ses caractéristiques. Il en est de même pour les accumulateurs

alimentant ces mêmes véhicules électriques: plus la densité d'énergie massique est élevée, meilleures sont les accélérations et l'autonomie (près de 400 km) puisque le véhicule est dans l'ensemble plus léger.

Chapitre 4

Aspect technologique des accumulateurs ACEP

4.1 Principes généraux

Le principe général de fabrication d'une batterie ACEP à la figure 4.1. Une douzaine d'ateliers sont prévus pour réaliser les différentes étapes de fabrication. Le schéma général de ces ateliers est indiqué à la figure 4.2. À l'échelle pilote, tous ces ateliers n'auront pas nécessairement à être localisés géographiquement au même endroit, mais ils devront probablement l'être à l'étape de l'usine ou des usines de production, pour des raisons d'intégration des procédés. Chaque atelier comportera un certain nombre d'équipements ou de fonctions spécifiques. Les données sont valables pour une installation de l'ordre de 100 MWh de batteries produites annuellement.

4.2 Atelier de polymérisation

Les équipements spécifiques à la polymérisation sont décrits schématiquement à la figure 4.3.

La capacité de production recherchée, le mode opératoire et la durée des cycles de polymérisation conduisent à installer en parallèle 2 autoclaves de 16m^3 utiles chacun (20m^3 total). Chaque autoclave est muni:

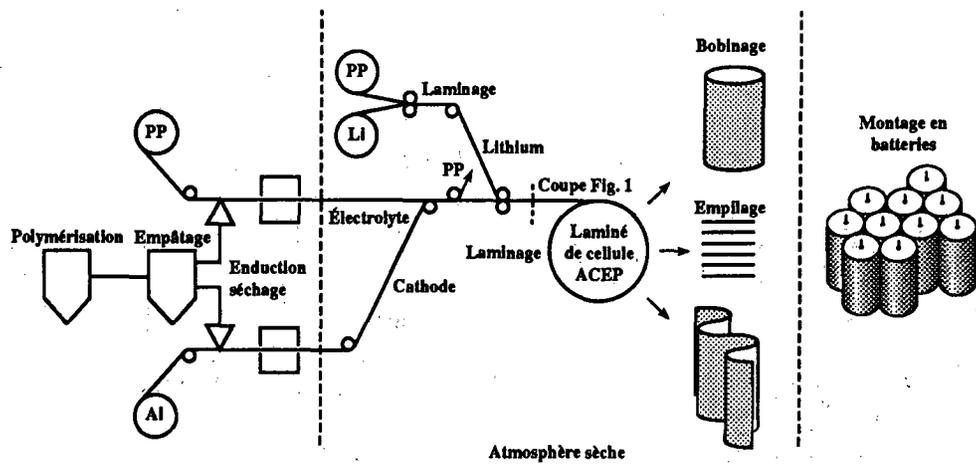


Figure 4.1: Schéma général de fabrication des batteries ACEP.

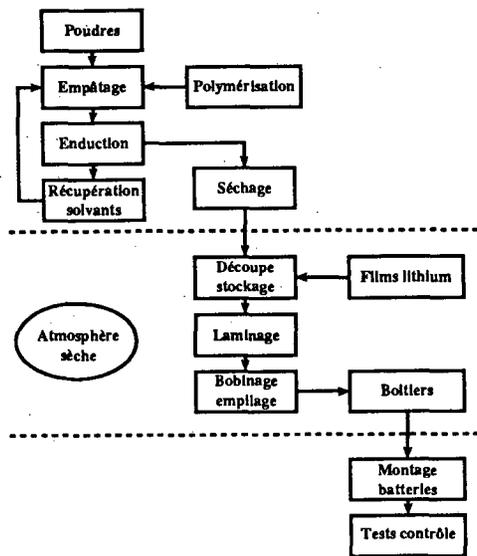


Figure 4.2: Ateliers de production - Schéma général.

- d'un agitateur,
- d'une double enveloppe alimentée en eau présurisée (chauffage et refroidissement possible).

L'ensemble est complété par une batterie d'éjecteurs pour mise sous vide. On notera que le copolymère en solution à 18,6% dans les solvants est relativement fluide:

800 à 1 000 cp vers 100°C sous un cisaillement de 25 sec⁻¹

2 000 à 2 500 cp vers 60°C sous un cisaillement de 25 sec⁻¹

Les autoclaves doivent donc pouvoir être agités par des équipements relativement classiques. Le polymère en solution en fin de cycle est transféré des autoclaves par pompe à engrenages.

Atelier de polymérisation ACEP

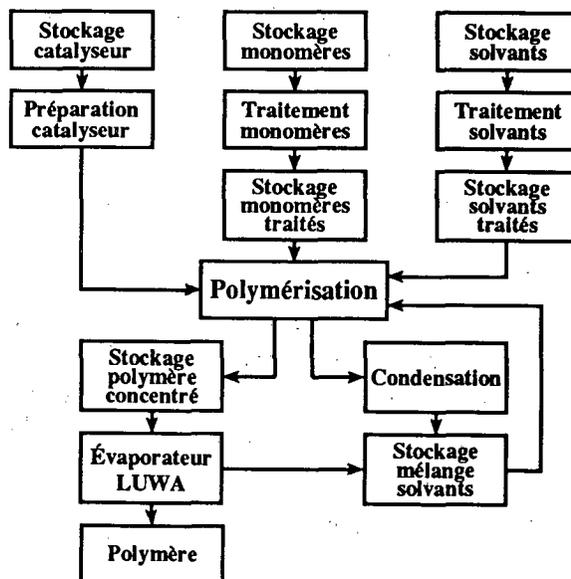


Figure 4.3: Ateliers de polymérisation.

4.3 Atelier de préparation des pâtes

4.3.1 Mise en solution des polymères

Il s'agit d'un polymère visqueux et chaud, que l'on récupère par une pompe à engrenage à la partie basse d'un évaporateur en couche mince. Plusieurs possibilités s'offrent, dont en particulier la mise en solution dans un grignard agité. Nous avons pensé que compte tenu des données du problème qui sont, rappelons-le:

- mise en solution
- filtration
- dégazage de l'azote en solution (dont le stockage est sous azote).

4.3.2 Empâtage des positives

Pour préparer les pâtes de positives, le matériel suivant est nécessaire:

- un dissolvant, qui se présente sous la forme d'une cuve agitée, fonctionnant en semi continu;
- un moulin broyeur à billes;

4.4 Atelier d'enduction

4.4.1 Supports

Il s'agit d'enduire d'abord une pâte d'électrode, puis un électrolyte qui, à part des solides, a la même composition.

En finale, ces couches doivent être en contact de produits différents:

- aluminium
- aluminium sur polypropylène
- nickel

Sachant que le four d'enduction est une machine de très grande longueur, à forte inertie mécanique, il faut absolument éviter tout produit qui ne supporte pas les variations de tension inévitables quand on a à traiter d'un seul coup une nappe de 100 mètres de long et d'un mètre de large. Ce n'est évidemment pas le cas d'un nickel de 4 ou d'un aluminium de 8 microns.

D'où l'idée d'enduire tout le temps sur le support qui devra par la suite être pelé. Ce sera en général du polypropylène non orienté, aussi stable en température que possible. Tant qu'on utilisera de l'aluminium relativement épais (13 à 20 microns), on fera néanmoins l'enduction directement sur ce support.

4.4.2 Four de séchage

Il s'agit de fours de grande dimension, qui sont aussi des machines de grande précision. Compte tenu de la longueur, le parallélisme de chaque rouleau, sur 100 mètres de long, est une opération très délicate. Ces fours sont construits en sections autonomes de 2 mètres, toutes équipées, qui sont ensuite raccordées entre elles. Les installations de ventilation et de chauffage sont de très grande taille.

4.5 Atelier de récupération des événements

4.5.1 Bases de l'étude

Les événements du four d'enduction contiennent tout solvant ayant servi à la préparation des pâtes, dilué dans une grande quantité d'air. Le solvant doit être récupéré, afin de le recycler.

Flux à considérer en sortie du four d'enduction:

Solvant	800 kg/h
Eau	négligeable
Air	110 000 m ³ /h
Température	60°C
Pression	atmosphérique

À noter que nous n'avons pas étudié dans le cadre de cette étude comment obtenir que les événements du four d'enduction aient une teneur en humidité négligeable. Si tel n'était pas le cas, notre schéma devrait être complété par une séparation solvant/eau.

4.6 Ventilation des bâtiments à maintenir sous atmosphère sèche

Les volumes à maintenir sous atmosphère sèche (point de rosée: -40°C) comprennent:

- 1 cloche lamination	1	x	100 m ³	=	100 m ³
- 3 cloches bobinage	3	x	18 m ³	=	54 m ³
- 4 cloches emballage	4	x	18 m ³	=	72 m ³
- 6 cloches lamination	6	x	100 m ³	=	600 m ³
- 6 bâtiments bobinage/emballage	6	x	1000 m ³	=	6000 m ³
- Double du volume des R 14	2	x	6600 m ³	=	13200 m ³

Total # 20 000 m³

Atelier de lithium ACEP

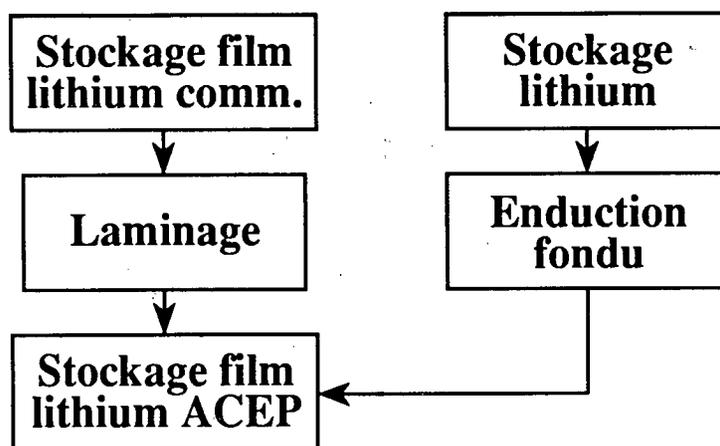


Figure 4.4: Atelier de production du lithium

4.7 Ateliers de lithium et de laminage à chaud

4.7.1 Atelier de lithium

Le lithium sera préparé sous forme de films minces (10 à 40 μ) soit par extrusion/laminage de feuilles de lithium commerciales plus épaisses (100 μ), soit par enduction de lithium fondu (procédé IREQ) sur un support pelable (PP) ou sur films de nickel (figure 4.4)

La machine servant à l'enduction à l'état fondu à la figure 4.5. Dans ce dernier cas, on utilise des techniques d'imprimerie (gravure, offset, "reverse roll", "kiss roll") pour épandre le lithium sous forme de film mince, sa consistance à l'état fondu étant effectivement celle d'une encre ou d'une peinture.

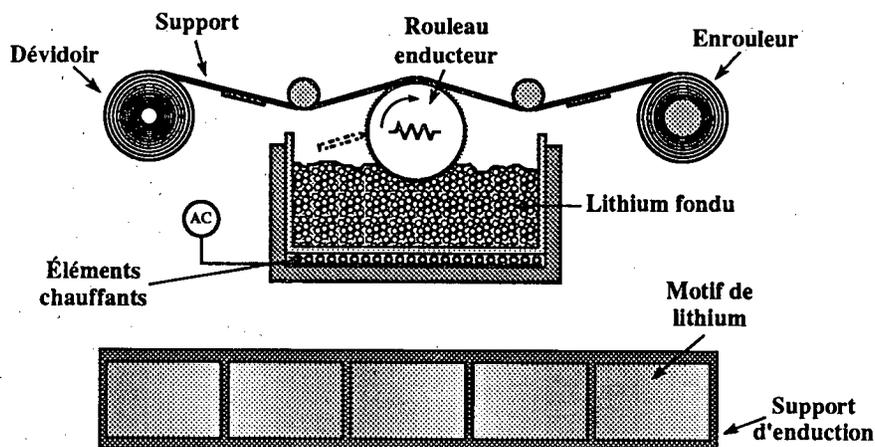


Figure 4.5: Enduction du lithium fondu.

4.8 Ateliers de bobinage et de montage

4.8.1 Atelier de bobinage

Le bobinage des cellules de base ACEP (100 Wh ou 280 Wh) s'effectuera sur une machine de type enroulement de condensateur. Elle conduira à des bobines "bobinots" tels que présentés schématiquement à la figure 4.6.

L'atelier sera équipé d'une machine permettant d'introduire les bobinots dans des boîtiers et de refermer ces boîtiers de façon rigoureusement hermétique tout en assurant deux contacts électriques à l'extérieur des boîtiers. Des machines de ce type sont disponibles pour d'autres types de batteries.

Un montage possible en série/parallèle de bobinots déjà mis en boîtiers de 100 ou 280 wh, en vue de la fabrication d'une batterie pour un véhicule électrique (du type 40 Kwh, 300 volts) est indiqué schématiquement à la figure 4.7. Plusieurs autres types de configurations sont évidemment envisageables.

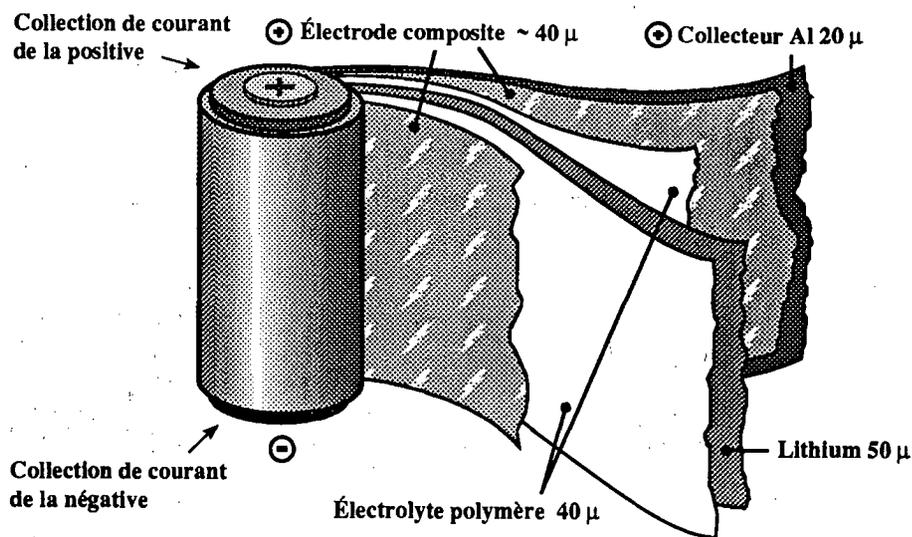


Figure 4.6: Bobinot ACEP 100 wh.

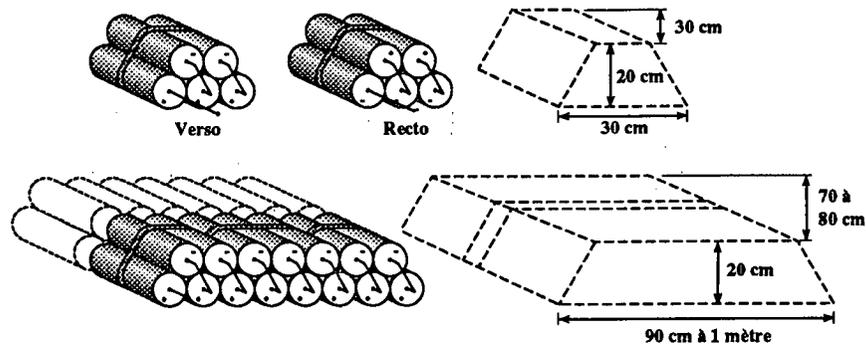


Figure 4.7: Batterie ACEP par montage en série/parallèle de bobinots.

4.9 Investissements et coûts pour 100 MWh/An

100 MWh correspondent à 2500 batteries de 40 KWh pour véhicule électrique, ou à 1 millions de cellules de base (bobinots) de 100 Wh. Cela nécessite d'enduire près de 10 millions de m^2 , mettre en oeuvre 300 tonnes de matériau actif de cathode, 35 tonnes de noir de carbone, 380 tonnes de polymère, 66 tonnes de sel de lithium, 45 tonnes de film de lithium, 120 tonnes de film d'aluminium et 360 tonnes de film de polypropylène, ainsi que 1600 tonnes de solvant à évaporer et à envoyer dans l'unité de récupération.

Une évaluation approximative des coûts de production de 100 MWh, incluant les coûts d'investissement, de matières, de main d'oeuvre, d'énergie et d'entretien, a été réalisée il y a quelques années. Cette étude situe le prix des accumulateurs entre 100 et 150\$ par kWh. Les valeurs obtenues correspondent à des procédés et approvisionnements utilisés dès à présent, ou pouvant raisonnablement être envisagés compte tenu des facteurs d'échelle. Le résultat de l'exercice est donc sujet à variations, mais il donne un ordre de grandeur relativement réaliste.

Chapitre 5

Conclusions

L'usage des accumulateurs ACEP au domaine de la traction en est à ses premières démonstrations. Grâce à ses succès démontrés à plus petite échelle, on peut déjà entrevoir des performances exceptionnelles pour de grandes installations de l'ordre de plusieurs dizaines de kilowatt-heures.

Autant, à la température ambiante, les ACEP sont-ils déficients quant aux applications exigeant de la puissance (faible conductivité de l'électrolyte) autant à 60°C, l'accumulateur ACEP rencontre-t-il toutes les exigences requises pour la traction automobile: énergie et puissance. De plus, la température de fonctionnement voisine de 60°C facilite la gestion thermique de l'ensemble puisque le système bénéficie alors d'un gradient de température favorable (entre 60 C et l'ambiante) pour évacuer les surcroîts d'énergies dissipés lors des accélérations. La technologie ACEP bénéficie également d'un facteur "forme" qui permet l'élaboration de piles enroulées ou de piles plates, toutes ces variantes restant à être démontrées et exploitées à grande échelle.

Des jalons importants viendront confirmés d'ici peu l'importance et la supériorité de la technologie ACEP sur la concurrence. Il s'agit du module de 2 kWh prévu pour fin 1993 et l'accumulateur de traction (40 kWh) prévu pour 1996 si la collaboration anticipée avec le consortium américain USABC se concrétise pour l'automne 1992. D'ici là, la recherche et le développement seront poursuivis afin que la technologie des accumulateurs ACEP continue de s'apprécier. Ces travaux de recherche seront effectués en partie à l'IREQ et au LTEE mais aussi dans plusieurs centres de recherche et d'Université qui selon leur spécialité collaborent avec Hydro-Québec au développement des accumulateurs ACEP. Mentionnons entre autres, l'Université de Grenoble, Montréal, UQAM, Laval, INRS-énergie, Purdue, Western, le Centre de re-

cherche Minérale du Québec (CRM), le groupe SNC, Electrofuel de Toronto, etc. La R&D touchera aux sujets suivants:

Électrode positive:

- augmenter la teneur en matériau actif (#C/cm²)
- sélectionner de nouveaux matériaux (augmenter la tension)
- développer d'autres techniques d'élaboration (extrusion)
- réduire l'importance des collecteurs

Électrode négative:

- réduire le coût de fabrication
- réduire le nombre d'excès de lithium
- étudier des alternatives au lithium métallique
- améliorer la stabilité des interface
- conserver l'uniformité de surface en cours de cyclage

Électrolyte polymère:

- amincir et augmenter les propriétés mécaniques
- accroître la conductivité ionique
- optimiser les nombres de transport
- améliorer l'adhérence aux interfaces
- élargir le domaine de stabilité électrochimiques
- réduire les taux de cristallinité

Ensemble de l'accumulateur:

- cyclage en série
- mode et vitesse de recharge
- gestion thermique
- optimisation des emballages
- design et configurations de cellules élémentaires
- design et configurations d'unités de 40 kWh

- prise de contacts
- technologies de découpes
- analyse post-mortem
- technologie d'assemblages
- Exploiter le facteur forme et souplesse des ACEP

C'est donc une technologie en constante évolution et beaucoup reste encore à réaliser. Souvent l'impact de ces travaux débordera le seul cadre de la "traction automobile" et les retombées bénéficieront à d'autres domaines où les électrolytes polymères ont démontré leur utilité tel: l'électrochromisme, l'affichage électronique, les capteurs électrochimiques (polluants, oxygène etc.), les applications pharmaceutiques (les médicaments perméables à l'eau).

Parmi les différents sujets de recherche mentionnés, celui de l'analyse post-mortem risque de produire les retombées les plus immédiates, en permettant d'identifier le plus précisément la nature et le mécanisme d'apparition des difficultés comme la croissance dendritique ou la perte de puissance en cours de cyclage. Pour cela, la spectroscopie d'impédance est un puissant outil d'analyse. Les techniques d'observation sophistiquées comme la microscopie à balayage et la spectroscopie de surface Auger permettront de localiser précisément l'endroit où le problème est apparu, ce qui facilitera le choix d'une solution appropriée.

Même si plusieurs démonstrations restent à faire, nous sommes convaincus que c'est grâce aux technologies d'accumulateurs à haute densité d'énergie comme ACEP, que le véhicule électrique "grand public" -- accessible, économique et performant -- verra le jour dans un avenir pas si lointain. La propriété intellectuelle acquise par Hydro-Québec et couvrant l'ensemble de la technologie ACEP (; 40 brevets) permettra, nous l'espérons, que se développe dans les prochaines dix années, une industrie locale où seront fabriqués les accumulateurs ACEP pour la traction et où seront assemblés, c'est également à souhaiter, des véhicules électriques complets.

Références

- [1] "Design Concept for the Use of Polymer Battery Technology" in the DOE-EHP IDSEP Van", M. Gauthier, A. Bélanger et B. Kapfer. Rapport du Groupe Technologie, Affaires Internationales, Affaires Internationales et IREQ (TAI) publié le 21 avril 1988.
- [2] "Accumulateurs pour la Traction Électrique; Étude Conceptuelle", B. Kapfer, M. Gauthier et A. Bélanger. Rapport IREQ # IR-4387; publié en avril 1989.
- [3] "Test Evaluation of Chrysler T-115 Electric Vehicle" par l'Ontario Centre for Automotive Parts Technology", par M.L. Melcolnian, P. Eng. et publié en 1985.
- [4] "The 10th International Electric Vehicle Symposium - EVS-10", du 3 au 5 décembre 1990. (Hong Kong) p. 888-897.

Annexe A

Synthèse de polymère

On sait depuis plusieurs années que les polymères à base de poly(oxyéthylène), complexés avec des sels de lithium, donnent de bonnes conductivités aux températures supérieures au point de fusion du polymère. En ce point, on observe une cassure dans la courbe de conductivité, et celle-ci diminue très rapidement avec la diminution de la température. On peut donc considérer que la conductivité ionique est liée à la phase amorphe du polymère.

Le POE de masse élevée fond à une température d'environ 65 à 70°C. On considère généralement que cette température est trop élevée pour une utilisation courante. Par ailleurs, la température de fusion est beaucoup plus faible pour le polymère de faible masse; pour une masse inférieure à 1000, on est en présence d'une cire ou d'un liquide à la température ambiante. Malheureusement, la tenue mécanique du polymère est alors insuffisante pour une utilisation en pile. Il faut donc trouver d'autres moyens de diminuer à la fois la cristallinité et la température de fusion du polymère pour permettre son utilisation à des températures proches de l'ambiante, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

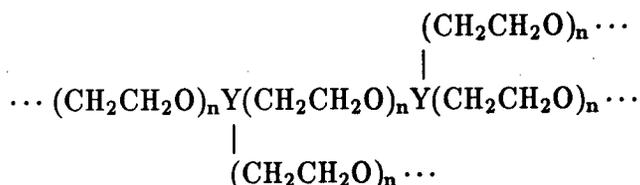
Plusieurs approches ont été mises en oeuvre par différents groupes de chercheurs en vue d'atteindre cet objectif. Le POE est formé d'une longue chaîne linéaire:



La plupart des approches reviennent à aboutir des chaînes de POE de faible masse moléculaire au moyen de différentes fonctions chimiques pour former des chaînes plus longues:

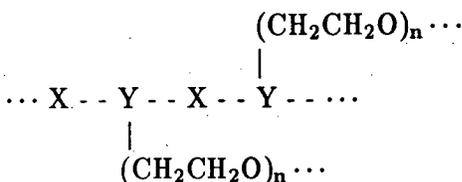


On peut également former des réseaux tri-dimensionnels à l'aide d'une fonction chimique qui s'y prête:



On espère ainsi conserver à la fois les propriétés solvatantes du POE et le bas point de fusion du POE de faible masse. Malheureusement, les fonctions chimiques utilisées ne sont pas toujours inertes vis-à-vis du lithium. De plus, le rendement n'est pas quantitatif, et il peut rester des quantités importantes de bouts de chaînes de POE libres.

Une autre possibilité est d'utiliser une chaîne porteuse de groupes oxyéthyléniques latéraux:



Cette approche a été utilisée par plusieurs groupes, en utilisant des groupes phosphazènes, silicones ou éthyléniques dans la chaîne principale. La plus importante difficulté semble l'obtention des précurseurs, non disponibles commercialement, ou encore d'avoir un taux élevé de substitution. Quelle que soit la nature de la chaîne principale, cette approche ne semble pas avoir donné de résultats durables.

Une autre approche consiste à modifier les chaînes du POE en y introduisant des défauts qui empêchent la cristallisation; on pourrait, par exemple, placer de courtes chaînes latérales sur la chaîne principale. C'est cette dernière approche que nous avons choisie, car elle ne nécessite pas l'utilisation d'agents de greffage. En pratique, on ne modifie pas vraiment des chaînes de POE; il est en effet beaucoup plus simple de synthétiser en une seule opération un polymère comprenant déjà toutes les caractéristiques désirées. Il suffit donc de co-polymériser l'oxyde d'éthylène avec un autre monomère qui comporte un court groupe latéral (X) (co-monomère A):



On obtient ainsi une chaîne polymérique de masse élevée contenant de courts segments de POE reliés par un groupe oxy-éthylénique dont l'un des hydrogènes est remplacé par une courte chaîne latérale, X, qui peut être aussi simple qu'un groupe méthyle. On ajuste les proportions respectives des co-monomères pour obtenir tout juste le nombre de défauts nécessaire pour diminuer la cristallinité tout en gardant une bonne conductivité. En effet, on observe que la présence d'un trop grand nombre de groupes latéraux diminue la conductivité.

Il faut également assurer au polymère une tenue mécanique suffisante pour résister au stress occasionné par les procédures d'assemblage de la pile. Pour ce faire, on effectue une deuxième modification à la chaîne de polymère, afin de permettre une réticulation (analogue à la vulcanisation des caoutchoucs) des films de polymère après leur épandage. On ajoute donc un troisième monomère (co-monomère B) qui apporte un groupement fonctionnel facilement réticulable. On doit noter que la présence de ces deux co-monomères ne modifie que très peu la chaîne principale du polymère, de sorte qu'il conserve une bonne conductivité.

La méthode de polymérisation a été développée en fonction d'une éventuelle production industrielle. Quelques essais ont été réalisés récemment à l'échelle pilote, ce qui a permis la production de lots de 12 à 14 kilos de polymère. Quelques complications, reliées principalement à la manipulation de grandes quantités de polymère, ont pu être résolues assez facilement. La masse moléculaire n'est pas suffisamment élevée pour assurer par elle-même une bonne tenue mécanique des films. Cependant, la réticulation fonctionne bien et donne les résultats désirés.

Le co-monomère A n'est pas encore disponible à l'échelle industrielle et on ne peut faire que des hypothèses sur son coût futur. Il est cependant plus facile à synthétiser que le co-monomère B qui est produit à grande échelle et est peu coûteux; il est utilisé dans la formulation des poly-uréthanes. Le prix du co-monomère A devrait donc diminuer de façon substantielle pour une production à l'échelle industrielle. Par ailleurs, il existe un substitut de faible coût (oxyde de butylène) qui ne semble pas trop pénalisant du point de vue électrochimique.

Le catalyseur que nous utilisons présentement est assez coûteux, à environ 50\$ US le kilo. Il existe un substitut moins coûteux qui pourrait probablement être utilisé si le producteur actuel ne peut diminuer ses prix.

Les substances envisagées comme substituts, qu'il s'agisse des monomères ou de l'amorceur, pourraient d'ailleurs être effectivement utilisés comme substituts sans trop diminuer les performances des piles ACEP.

Annexe B

Caractérisation et Post-Mortem

Électrolyte

Les électrolytes polymères sont obtenus par épandage de la solution d'électrolyte sur un support plastique inerte. Une fois séché, le film d'électrolyte peut être détaché de son support et transféré sur le lithium ou sur l'électrode positive pour constituer une demi-pile électrochimique. Cette membrane mince d'électrolyte (entre 10 et 50 microns) doit posséder des propriétés mécaniques suffisantes pour bien jouer son double rôle: conducteur ionique (isolant électrique) et barrière physique qui empêche les électrodes de se toucher. La limite élastique de la majorité des électrolytes polymères utilisés dans la présente étude est d'environ 0,6 Mpa et elle est atteinte après une déformation de 10%. Lorsque ce film est soumis à des contraintes inférieures à sa limite élastique, le film reprend sa forme lorsque la contrainte est relâchée. La courbe B.1 décrit un tracé de la déformation sous contrainte d'un film d'électrolyte. Pour l'assemblage des piles, les propriétés de films d'électrolyte sont supérieures à celle du film de lithium qui présente une limite élastique de 0,6 à 0,7 Mpa avec une déformation correspondante à 1% seulement. La déformation du lithium à la rupture est de 5% seulement. En pile l'électrolyte servant également de séparateur entre les électrodes. Même si les contraintes locales près d'un défaut pourrait dépasser 0,6 Mpa, l'électrolyte est suffisamment déformable ($\approx 850\%$) pour absorber ces contraintes sans déchirer et ainsi éviter des court-circuits. La limite élastique des électrolytes peut être améliorée en augmentant sa rigidité par des changements

de composition mais ces changements s'effectuent la plupart du temps au dépend de la conductivité en augmentant le T_g (transition vitreuse). L'influence de la fraction molaire en *LiTFSI* sur le T_g est décrite à la figure B.2. La figure B.3 montre des courbes de conductivité en fonction du contenu en sel *LiTFSI* et de la température. D'autres tests systématiques sont réalisés sur l'électrolyte en ce qui a trait à l'efficacité des conditions de séchage des membranes: résidus de solvants et d'humidité solides ou de trous est effectué car leur présence surtout dans le cas de particules métalliques pourrait être à l'origine de court-circuit fatal.

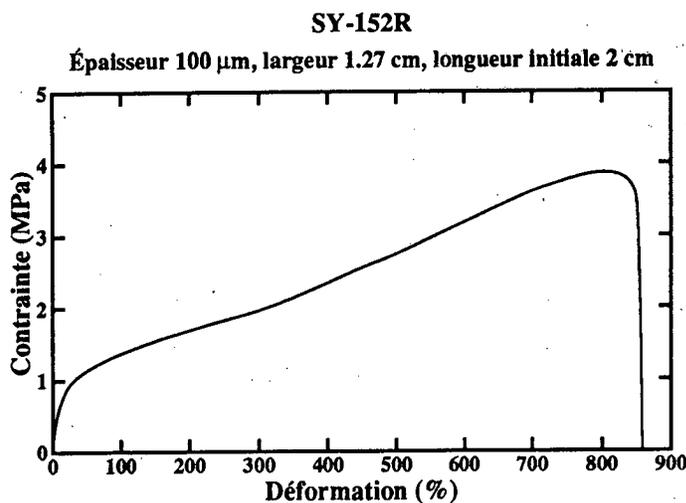


Figure B.1: Déformation sous contrainte des films d'électrolytes.

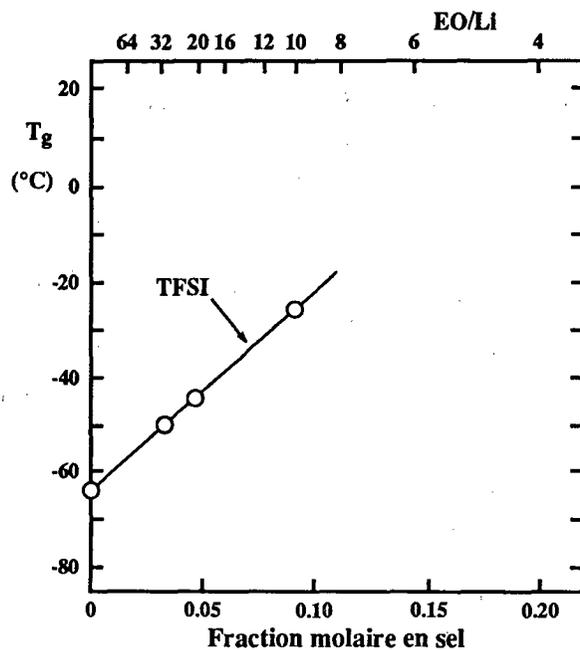


Figure B.2: Transition vitreuse dans les électrolytes ACEP.

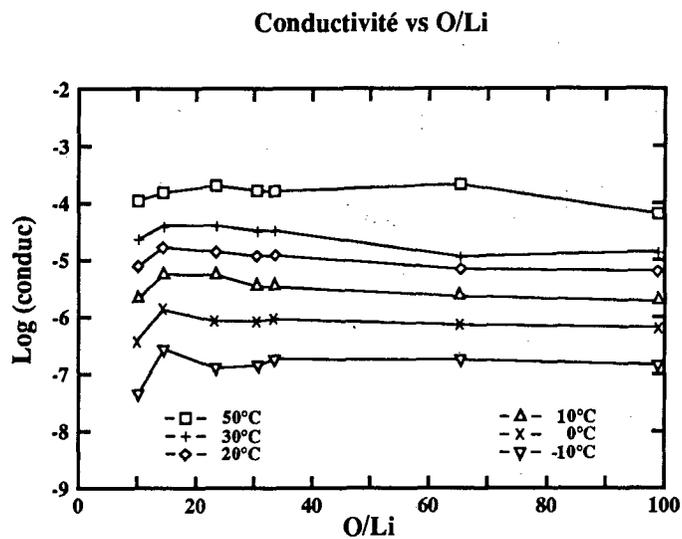


Figure B.3: Conductivité des électrolytes polymères.

Analyse de piles complètes en post-mortem

L'examen des piles complètes après cyclage est faite sous différents aspects. D'abord, le spectre d'impédance est obtenu pour bien situer les contributions de chacun des constituants de la pile. Ensuite la pile est sortie de son sachet étanche et l'état du lithium en périphérie de la pile renseigne tout de suite sur les possibilités de fuites du sachet. On procède ensuite à l'examen général de la pile, à savoir l'adhérence des collecteurs, colorations inhabituelles, corrosion des collecteurs etc. L'observation d'une cinquantaine de piles ayant cyclé plus ou moins longtemps a permis de dégager un certain nombre de conclusions. Des colorations importantes (de jaune pâle à brun-orangé) apparaissent au niveau de l'électrolyte autour de la pile. Cette coloration dépend de trois facteurs: la fraction volumique du sel, la température de fonctionnement et le temps où la pile a été maintenue à chaud. Pour des O/Li = 30/1 à 60°C pendant plus d'un an, il n'y a presque aucune coloration. À l'autre extrémité, lorsque les films sont très salés (O/Li = 10) et que la pile a subi plusieurs centaines de cycles à 80°C, l'électrolyte arbore une couleur jaune orangé prononcé, signe probable d'une dégradation par oxydation. Après cyclage, en étude post-mortem, l'intégrité des chaînes de polymères est vérifié par DSC pour identifier une éventuelle dégradation des molécules (Figure B.6).

Électrodes positives

La caractérisation des matériaux actifs comme les oxydes de vanadium commence tout d'abord par une analyse élémentaire concernant les taux d'impuretés pour s'assurer que le matériau ne contient pas d'impuretés indésirables.

Des micrographies de surface des matériaux d'électrodes composites sont présentés à la figure B.4.

Électrode de lithium

L'aspect général de la surface constitue la première évaluation de la qualité de l'électrode de lithium. La surface doit être réfléchissante et ne montrer aucun signe de passivation comme la présence de zones plus mates et de coloration différente. L'uniformité de la surface est également importante: absence de défauts, d'impuretés, d'inclusion ou de micro-trous. La rugosité de la surface peut être mesurée par un profilomètre de surface (DEKTAK).

La figure B.5 montre une série de profils de surface qui ont été réalisés sur la surface de lithium avant cyclage et après cyclage: 20, 170, et 225 cycles. Dans ce dernier cas, les imperfections qui se sont développées à la surface du lithium sont de l'ordre de 10 microns en moyenne.

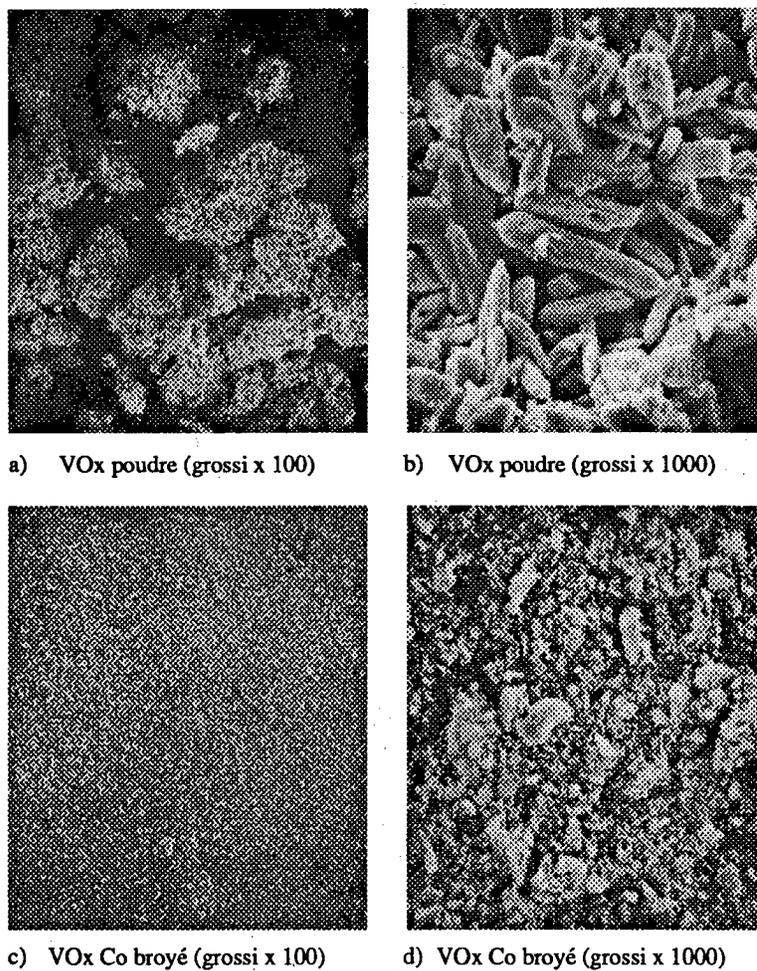
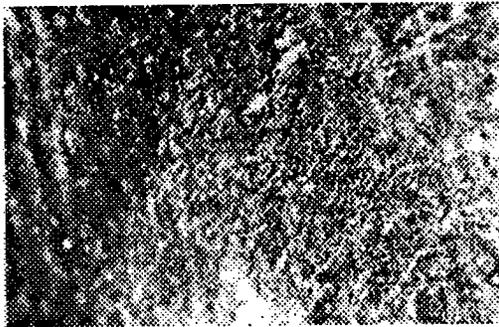
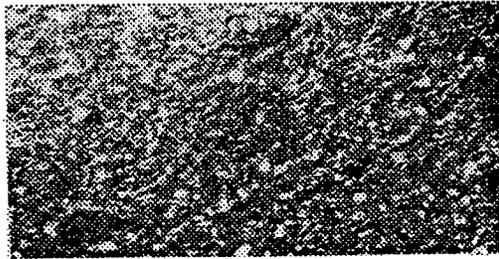
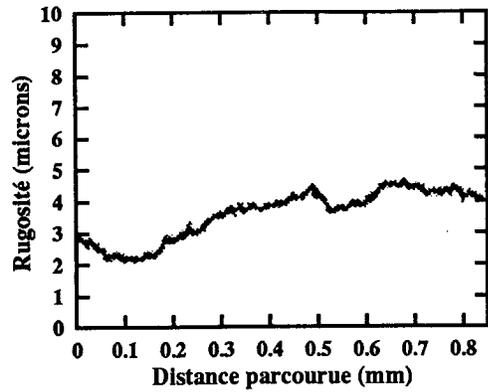


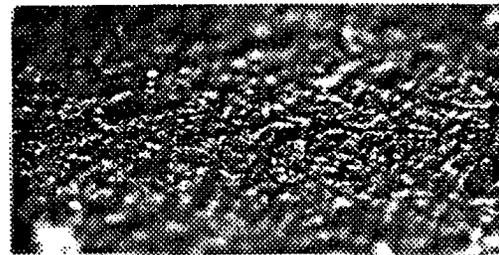
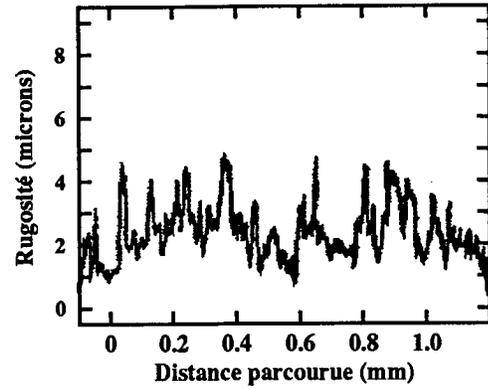
Figure B.4: Micrographies d'électrodes composites.



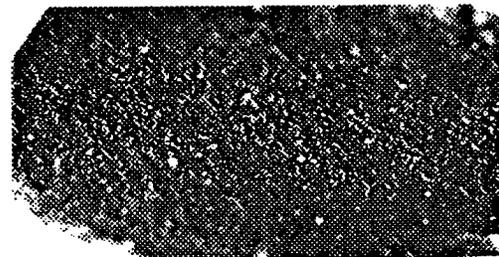
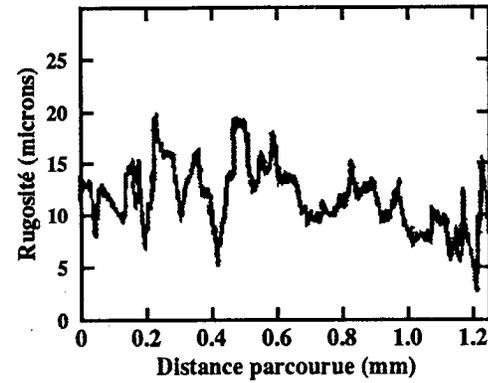
Lithium laminé IREQ (x40)



Lithium laminé IREQ (x40)
après 20 cycles
(décharge: c/20 charge: c/20)



Lithium laminé IREQ (x40)
après 170 cycles
(décharge: c/3 charge: c/4)



Lithium laminé IREQ (x40)
après 225 cycles
(décharge: c/3 charge: c/4)

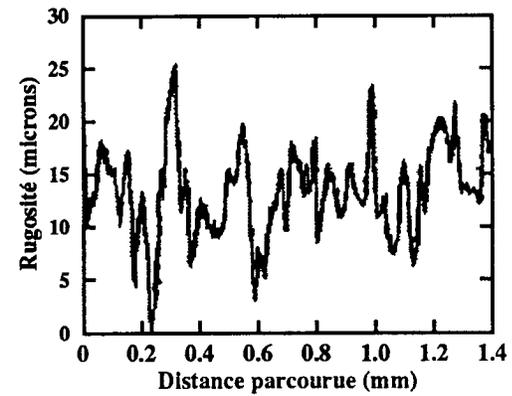


Figure B.5: Profilométrie de surface du lithium.

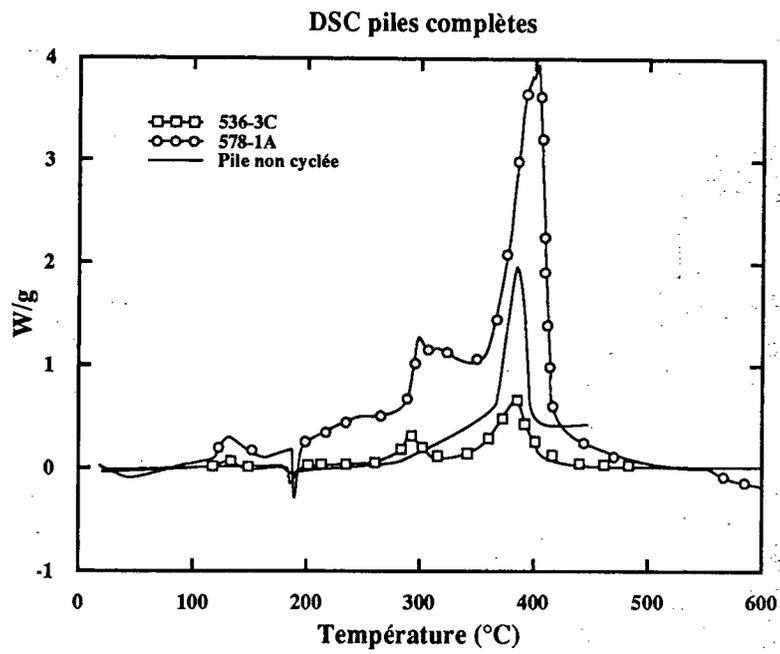


Figure B.6: Calorimétrie de piles neuves et vieilles.



Gouvernement du Québec
**Ministère
des Transports**

Bibliothèque du Ministère des Transports



QTR A 03C 241

13-04